



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

**TRABAJO DE TITULACIÓN, PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO
DE INGENIERA PETROQUÍMICA**

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

AUTOR: PIOVANELLI TIZIANO, RACHELE

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

LATACUNGA

2019



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, **“EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS DE LA NAFTA PESADA DE LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS EMPLEANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO SOLVENTES SELECTIVOS”**, fue realizado en su totalidad por la señorita **PIOVANELLI TIZIANO, RACHELE** el mismo que ha sido revisado en su totalidad, analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 03 de julio del 2019

Una firma manuscrita en tinta azul que dice "Caterine Isabel Donoso Quimbíta". La firma está sobre una línea horizontal.

Ing. Caterine Isabel Donoso Quimbíta. MSc.

C.I.- 050250753-6



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, **PIOVANELLI TIZIANO, RACHELE** con cedula de identidad No. 0502424971, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: **“EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS DE LA NAFTA PESADA DE LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS EMPLEANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO SOLVENTES SELECTIVOS”** 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, 03 de julio del 2019

Una firma manuscrita en tinta azul que dice 'Rachele Piovanelli'.

Rachele Piovanelli Tiziano

C.C: 0502424971



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, **PIOVANELLI TIZIANO, RACHELE** autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: **“EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS NITROGENADOS DE LA NAFTA PESADA DE LA REFINERÍA ESTATAL DE ESMERALDAS EMPLEANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO SOLVENTES SELECTIVOS”** en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 03 de julio del 2019

A handwritten signature in blue ink, reading 'Rachele Piovanelli Tiziano', written over a horizontal line.

Rachele Piovanelli Tiziano

C.C: 0502424971

DEDICATORIA

Ai miei genitori, a miei fratelli e alla mia famiglia tutta, grazie ai quali sono la persona che sono e ai quali posso dire solo un sincero grazie.

AGRADECIMIENTOS

Las primeras personas a quienes debo darles las gracias por este triunfo son mis padres, una fuente de apoyo y valentía, me han transmitido la pasión por la vida y el deseo de alcanzar este objetivo. Sin mi madre y mi padre, no habría tenido la oportunidad de estudiar y realizar este trabajo, ellos son mi punto de referencia, de apoyo y quienes me han permitido recorrer y culminar este camino. Gracias a mis hermanos siempre dispuestos a escucharme y aconsejarme. Gracias porque sin todos ustedes nunca hubiera llegado hasta el final de este difícil, largo y sinuoso camino.

Gracias a la Ingeniera Caterine Donoso, tutora de esta tesis, por seguirme durante estos meses sin dejarme nunca sin su apoyo y sus valiosos consejos, ayudándome y acompañándome en la realización de la tesis. Me acompañó paso a paso en este camino, enseñándome y aclarando dudas e incertidumbres cada que lo necesitaba. Gracias, porque en tiempos de dificultad y del desaliento me animó; me permitió, con este proyecto, trabajar a su lado y me hizo sentir orgullosa de este proyecto. Gracias, porque cada vez que tuve una necesidad, nunca dejó de darme su apoyo.

Gracias a mis amigos y compañeros del curso, a las personas con quienes compartí momentos de alegría y tristeza, pero que, sin embargo, permanecieron cerca de mí en estos años de universidad y en los meses de mi tesis. Sin mis amigos, todo habría sido más oscuro: gracias por darme entusiasmo, coraje y sobre todo alegría. Gracias por cada momento que hemos pasado juntos.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARATULA	
CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	ii
AUTORIZACIÓN.....	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTOS	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS	xi
ÍNDICE DE ECUACIONES.....	xiii
RESUMEN.....	xiv
ABSTRACT	xv

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1. Antecedentes	1
1.2. Planteamiento del problema	5
1.3. Justificación e importancia.....	7
1.4. Objetivos	9
1.4.1. Objetivo General	9
1.4.2. Objetivos Específicos.....	9

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Refinería Estatal de Esmeraldas (REE).....	10
2.1.1. Generalidades	10
2.1.2. Proceso de destilación atmosférica de REE	14
2.1.3. Proceso de hidrotratamiento de nafta pesada (HDT)	15
2.2. Naftas	18
2.2.1. Generalidades	18
2.2.2. Tipos de naftas	19
2.3. Hidrotratamiento (HDT).....	20
2.3.1. Hidrodesulfuración (HDS)	22
2.3.2. Hidrodesnitrogenación (HDN).....	23
2.4. Nitrógeno en el petróleo.....	25
2.5. Extracción líquido-líquido convencional.	35
2.5.1. Métodos de extracción.....	37
2.5.3. Equilibrio líquido	40
2.6. Líquidos iónicos LI	43
2.6.1. Generalidades	43
2.6.2. Composición.....	45
2.6.3. Nomenclatura	45
2.6.4. Propiedades fisicoquímicas	46
2.6.5. Estructuras de los cationes	48
2.6.6. Estructura de los aniones.....	50
2.6.7. Aplicaciones.	51
2.6.8. LI en la industria	53
2.7. Análisis PONA.....	54

2.8.	Análisis de nitrógeno total – Método Kjeldahl	58
2.9.	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	59

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

3.1.	Introducción	61
3.2.	Materiales, equipos y reactivos	61
3.2.1.	Materiales.....	61
3.2.2.	Equipos.....	62
3.2.3.	Reactivos	63
3.3.	Muestreo de nafta pesada.	64
3.4.	Diseño experimental de dos factores (<i>a x b</i>)	65
3.4.1.	Factores para la extracción.....	66
3.4.2.	Parámetros para la extracción.....	68
3.5.	Metodología experimental para los ensayos de extracción líquida.....	70
3.5.1.	Extracción de compuestos nitrogenados usando LIs como solventes selectivos	70
3.5.2.	Solubilidad del LI en la nafta pesada	71
3.5.3.	Medición de la densidad de la nafta pesada.	71
3.6.	Métodos de análisis	72
3.6.1.	Análisis PONA.....	72
3.6.3.	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	75

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

4.1.	Caracterización inicial de la alimentación y el solvente de extracción.....	76
4.1.1.	Caracterización de la nafta pesada	76

4.1.2. Caracterización de los LIs	79
4.2. Capacidad de extracción de los LIs	89
4.3. Efecto de la solubilidad de la nafta pesada en los LIs.....	95
4.4. Caracterización por FT-IR de los extractos.....	96
4.5. Análisis de la factibilidad.....	101

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones	106
5.2. Recomendaciones.....	109

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANEXOS






124

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. <i>Productos derivados de petróleo de la refinería Estatal de Esmeraldas.....</i>	10
Tabla 2. <i>Propiedades de la nafta pesada alimentada al hidrotratamiento.....</i>	16
Tabla 3. <i>Niveles máximos de contaminantes en nafta pesada hidrotratada.....</i>	17
Tabla 4. <i>Formas del nitrógeno en el crudo.....</i>	26
Tabla 5. <i>Compuestos de nitrógeno básicos y no básicos.....</i>	28
Tabla 6. <i>Calor de hidrogenación y energías de resonancia de anillos.....</i>	33
Tabla 7. <i>Estructura y nombre de algunos LI representativos.....</i>	44
Tabla 8. <i>Aplicaciones industriales de LI.....</i>	53
Tabla 9. <i>Análisis PONA de los hidrocarburos C₅-C₁₂ según ASTM D5134.....</i>	56
Tabla 10. <i>Diseño experimental a x b.....</i>	65
Tabla 11. <i>Análisis PONA de nafta pesada proveniente de diferentes crudos % p/p.....</i>	76
Tabla 12. <i>Análisis elemental de nafta pesada proveniente de diferentes crudos.....</i>	77
Tabla 13. <i>Mediciones de la densidad de nafta pesada a 15 °C.....</i>	78
Tabla 14. <i>Prueba de significancia e intervalos de confianza para las mediciones de densidad de la nafta pesada a 15 °C.....</i>	79
Tabla 15. <i>Características de las bandas identificadas en el espectro IR de [EMIM][N(CN)₂].</i>	81
Tabla 16. <i>Características de las bandas identificadas en el espectro IR de [BMIM][N(CN)₂].</i>	84
Tabla 17. <i>Características de las bandas identificadas en el espectro IR de [BMIM][Tf₂N].</i>	87
Tabla 18. <i>Eficiencias de la desnitrogenación de nafta pesada a 25 °C.....</i>	89
Tabla 19. <i>Concentración final de N total, eficiencias y coeficientes de partición de la desnitrogenación a 25 °C.....</i>	94
Tabla 20. <i>Solubilidad, en porcentaje en peso (g/g), de la nafta pesada en los LIs a 25 °C.....</i>	96
Tabla 21. <i>Costo unitario de los equipos e insumos empleados.....</i>	101
Tabla 22. <i>Costo total unitario de la extracción de N de nafta pesada, con diversos LIs a 25 °C.....</i>	102
Tabla 23. <i>Afecciones de los LIs empleados en este trabajo de titulación.....</i>	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de refinado REE.....	11
Figura 2. Unidad de destilación atmosférica.....	15
Figura 3. Diagrama de flujo de proceso de la nafta pesada.....	15
Figura 4. Tipos de compuestos de azufre encontrados en el petróleo crudo y su reactividad relativa en las reacciones HDS	22
Figura 5. Reacciones de hidrodesulfuración	23
Figura 6. Tipos de compuestos nitrogenados encontrados en el petróleo crudo.....	24
Figura 7. Reacciones de HDN y catalizadores	25
Figura 8. Curva de desactivación típica en forma de S.....	31
Figura 9. Modelo de monolito MoS ₂	31
Figura 10. Efecto de los compuestos N en las actividades relativas de HDS y HYD; PY - piridina, AN - anilina, Q - quinolina (CoMo / Al ₂ O ₃ , 623 K, atm H ₂).....	34
Figura 11. Proceso completo de extracción	36
Figura 12. Contacto sencillo	38
Figura 13. Diagrama de flujo de una extracción en una sola etapa.....	38
Figura 14. Diagrama de fase de una extracción en una sola etapa.....	40
Figura 15. Coordenadas triangulares equiláteras	41
Figura 16. Clases comunes de sistemas ternarios: (a) TIPO I, un par inmiscible; (b) Tipo II, dos pares inmiscibles.....	42
Figura 17. Representación y abreviatura para el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio..	45
Figura 18. Denotación y estructura electrónica de los cationes de tipo 1,3-dialquilimidazolio ...	48
Figura 19. Equilibrio conformacional del anión [NTf ₂], con los grupos CF ₃ en posiciones trans (izquierda) y cis (derecha) entre sí	51
Figura 20. Esquema de la cromatografía de gases (GC) con muestreo de gas / líquido, inyección dividida y detección de ionización de llama (FID).	55
Figura 21. Cromatograma de reformado (muestra líquida) utilizando el método GC que se muestra en la Tabla 10.....	57
Figura 22. Esquema básico del método Kjeldahl.....	58

Figura 23. Estructura de Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio.	63
Figura 24. Estructura de Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio.	64
Figura 25. Estructura de bis- (trifluorometilsulfonil) imida 1-butil-3-metilimidazolio.	64
Figura 26. Espectro IR de [EMIM][N(CN) ₂].	80
Figura 27. Análisis de RMN de [EMIM][N(CN) ₂].	82
Figura 28. Espectro IR de [BMIM] [N(CN) ₂].	83
Figura 29. Análisis de RMN de [BMIM] [N(CN) ₂].	85
Figura 30. Espectro IR de [BMIM][Tf ₂ N].	86
Figura 31. Análisis de RMN de [BMIM][Tf ₂ N].	88
Figura 32. Eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada a diferentes proporciones másicas de IL: nafta pesada ( [EMIM][N(CN) ₂]  [BMIM][N(CN) ₂],  [BMIM][Tf ₂ N]; temperatura: 25 °C, tiempo de extracción: 5 horas, tiempo de separación 8 horas).	93
Figura 33. Eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados y coeficientes de partición de [BMIM][N(CN) ₂] para nafta pesada a diferentes proporciones de IL: nafta pesada ( eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados,  Kd; temperatura: 25 °C, tiempo de extracción: 5 horas, tiempo de separación 8 horas).	95
Figura 34. Espectros IR de [EMIM][N(CN) ₂] antes y después (extracto) de la desnitrigenación de nafta pesada.	98
Figura 35. Espectro IR de [BMIM][N(CN) ₂] antes y después (extracto) de la desnitrigenación de nafta pesada.	99
Figura 36. Espectro IR de [BMIM][Tf ₂ N]. antes y después (extracto) de la desnitrigenación de nafta pesada.	100

ÍNDICE DE ECUACIONES

Ecuación 1. Cantidad de extracto en contacto sencillo.	39
Ecuación 2. Ley de Nerst.	40
Ecuación 3. Eficiencia de la extracción de compuestos nitrogenados.	89
Ecuación 4. Coeficiente de distribución.	89
Ecuación 5. Solubilidad de la nafta pesada en los LI.	95

RESUMEN

La eliminación de compuestos nitrogenados de combustibles es necesario debido a su efecto inhibitor sobre el proceso de hidrodesulfuración, y a que mejora las características de combustión de combustibles y lo hace ambientalmente aceptable. En el presente trabajo, se realiza una extracción líquido – líquido para extraer compuestos nitrogenados de nafta pesada con tres diferentes LIs: [EMIM] [N(CN)₂], [BMIM] [N(CN)₂], [BMIM] [NTf₂], a 25 °C, mediante un diseño factorial *axb*, siendo el LI y la proporción másica LI: nafta pesada los factores del diseño, y así determinar que LI proporciona la mejor eficiencia de extracción, obteniéndose como máximo una eficiencia de remoción de compuestos nitrogenados del 79.71% con el [BMIM] [N(CN)₂]; 78.44% con el [EMIM] [N(CN)₂] y 76.75% con el [BMIM][Tf₂N]; todas estas a una proporción másica de LI: nafta pesada 1:1. Se determinó la solubilidad de la nafta pesada en los LIs. En los espectros IR de los LIs después del proceso de desnitrogenación no aparecieron nuevas bandas de absorción con respecto a los LIs puros, esto indica que no existe interacción química fuerte entre los compuestos aromáticos de la nafta pesada y los LIs. Además se realiza un análisis de la factibilidad económica y ambiental de su implementación industrial.

PALABRAS CLAVE:

- **EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO**
- **NAFTA PESADA**
- **COMPUESTOS NITROGENADOS**
- **LÍQUIDO IÓNICO**

ABSTRACT

The elimination of nitrogenous compounds from fuels is necessary due to its inhibiting effect on the hydrodesulfurization process, and to the fact that it improves fuel combustion characteristics and makes it environmentally acceptable. In the present work, liquid-liquid extraction is performed to extract nitrogen compounds of heavy naphtha with three different LIs: [EMIM] [N(CN)₂], [BMIM] [N(CN)₂], [BMIM] [NTf₂], at 25 °C, by means of a factorial design axb, being the LI and the mass proportion LI: heavy naphtha the design factors, and thus determine that LI provides the best extraction efficiency, obtaining at most an efficiency for the removal of nitrogen compounds of 79.71% with [BMIM] [N(CN)₂]; 78.44% with [EMIM] [N(CN)₂] and 76.75% with [BMIM] [NTf₂]; all these at a mass ratio of LI: heavy naphtha 1: 1. The solubility of the heavy naphtha in the LIs was determined. In the IR spectra of the LIs after the denitrogenation process no new absorption bands appeared with respect to the pure LIs, this indicates that there is no strong chemical interaction between the aromatic compounds of the heavy naphtha and the LIs. In addition, an analysis of the economic and environmental feasibility of its industrial implementation is carried out.

KEYWORDS:

- LIQUID-LIQUID EXTRACTION
- HEAVY NAFTA
- NITROGEN COMPOUNDS
- IONIC LIQUID

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1. Antecedentes

En la actualidad los científicos exploran nuevos procesos ecológicos y que ahorren energía. Como lo mencionan Meindersma, Podt, & De Haan, (2005) la extracción líquido-líquido convencional es uno de tales procesos, donde su principal ventaja radica en sus condiciones de funcionamiento a baja presión y temperatura, conservación de una cantidad significativa de energía, sin embargo genera residuos orgánicos que requieren eliminación.

Los solventes comúnmente usados en la industria son benceno, tolueno, tetracloroetileno, entre otros, son compuestos orgánicos volátiles que exhiben alta presión de vapor, son inflamables y de toxicidad variable, dependiendo de su naturaleza, por lo que se busca remplazarlos por solventes ecológicos como son los líquidos iónicos (LIs) (Earle & Seddon, 2000).

Los LI, son una nueva clase de solventes verdes que surgieron aproximadamente hace dos décadas, son sales orgánicas compuestas completamente de cationes orgánicos y aniones orgánicos e inorgánicos (Gabrić, Sander, Bubalo, & Macut, 2013). Estos compuestos poseen propiedades físicas y químicas únicas, como bajos puntos de fusión, presión de vapor nula y una alta estabilidad térmica. Debido a su capacidad para disolver tanto solutos polares como no polares así como su selectividad, hoy en día se ha incrementado su uso como una atractiva alternativa verde a los solventes orgánicos convencionales en distintas áreas, como aplicaciones analíticas, síntesis

orgánica, catálisis y separación. Por lo tanto, los LI pueden ser adecuados para eliminar compuestos de nitrógeno (N) en combustibles mediante una técnica de extracción (Asumana et al., 2011).

En el país no se han realizado estudios similares al investigado en el presente trabajo, sin embargo Yanèz Salcedo, (1975) estudió la presencia de compuestos nitrogenados en fracciones destiladas de petróleos ecuatorianos, en las cuatro fracciones obtenidas realizó análisis cuantitativos para determinar el contenido de nitrógeno total y nitrógeno básico, compuestos pirrólicos por el método de Ehlich, compuestos piridínicos por el método de cianuro de cloro, resinas, asfálticos, carbenos y ácidos asfáltogénicos.

En el mundo se han llevado a cabo limitadas investigaciones relacionadas con la extracción de compuestos nitrogenados de gasolina comercial. Hansmeier, Meindersma, & de Haan, (2011) estudiaron la extracción de compuestos nitrogenados con dicianamida de 3-metil-N-butilpiridinio [3 – mebupy]N(CN)₂, donde obtuvieron porcentajes de extracción de nitrógeno superior al sulfolano, utilizado como punto de referencia, también observaron que los componentes heteroaromáticos que contienen nitrógeno se extraen significativamente mejor que los componentes de azufre. La extracción se llevó a cabo a temperatura ambiente, con una proporción de combustible a LI de 1:1, un tiempo de extracción de 15 min, agitación de 1200 rpm y una sedimentación de una hora.

Lebedeva, Root, Kultin, Moiseeva, & Kustov, (2015) estudiaron la extracción de compuestos aromáticos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno como heteroátomos utilizando el LI [BMIM] [Tf₂N]. La extracción se llevó a cabo a temperatura ambiente de 20 °C y presión atmosférica. La proporción de combustible a LI fue de 2: 1 o 3: 1, la mezcla se agitó durante 60

minutos usando una placa de agitación magnética y la velocidad de agitación fue de 500 rpm, obteniéndose una eficiencia de 78% de extracción de piridina.

Sin embargo la extracción de compuestos nitrogenados en gasolinas sintéticas se ha estudiado con mayor profundidad. Gabrić et al., (2013) determinaron que para una solución modelo de gasolina el LI 1-pentil-3-metilimidazolio bis (trifluorometilsulfonil) imida $[C_5min][Tf_2N]$ es el disolvente selectivo más apropiado. La extracción se llevó a cabo con la proporción combustible a LI de 1:1, tiempo de extracción de 20 minutos a 200 rpm, a temperatura ambiente de 25 °C, obteniéndose una eficiencia de 75% de extracción de piridina.

Wang, Xie, Yu, & Liu, (2014) desnitrificaron un combustible modelo compuesto de quinolina en n-heptano, con dihidrogenofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio $[BMIM] H_2PO_4$. La extracción se llevó a cabo con la proporción combustible a LI de 10:1 e LI: agua de 2:1, tiempo de extracción de 30 minutos, a temperatura ambiente de 25 °C, pudiendo alcanzar más del 99% de extracción de quinolina.

Asumana et al., (2011) describen la desnitrificación extractiva de combustibles modelo (hexano 85%, tolueno 15%) con dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio $[BMI] [N(CN)_2]$. La extracción se llevó a cabo con la proporción combustible a LI de 1:1, tiempo de extracción de 20 minutos, a temperatura ambiente de 25 °C. Para el combustible modelo que contiene piridina se alcanza el 72.7% de extracción de piridina y para el combustible modelo que contiene carbazol se alcanza el 100% de extracción de carbazol.

Chen et al., (2014) relatan la desulfuración y desnitrificación extractiva de combustibles modelo con cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio/ $ZnCl_2$ $[Bmim]Cl/ZnCl_2$. El combustible

modelo que contiene nitrógeno básico comprende n-octano 85% y tolueno 15% y piridina (≈ 500 ppm), mientras que el combustible modelo que contiene el compuesto de nitrógeno neutro comprende n -octano 20%, tolueno 80% en y carbazol (≈ 300 ppm). La extracción se llevó a cabo con la proporción combustible a LI de 1:1, tiempo de extracción de 20 minutos, a temperatura ambiente de 25 °C. Para el combustible modelo que contiene piridina se alcanza el 97.8% de extracción de piridina y para el combustible modelo que contiene carbazol se alcanza el 93.8% de extracción de carbazol.

Algunos autores estudiaron la posibilidad de incorporar los LI a los procesos de refinación, por ejemplo, Bhattacharya y sus colaboradores proponen un proceso para eliminar los compuestos de azufre y nitrógeno de una alimentación de gasóleo al vacío, utilizando LIs, basados en una columna de extracción de contracorriente líquido-líquido; Saudi Arabian Oil Company propone un proceso de desulfuración, con LI incorporad en un tanque o en un separador de baja presión. El diseño implica la integración dentro de las refinerías, sin la necesidad de integración de equipos sustancialmente nuevos, con los reactores de hidroprocesamiento existentes; otra propuesta integrada en las refinerías proviene de Chevron, una alimentación de hidrocarburos se pone en contacto con un adsorbente, que consiste en un LI depositado sobre un soporte poroso, y se coloca para eliminar los compuestos de azufre y nitrógeno antes de la etapa de hidroprocesamiento (Speight, 2014).

1.2. Planteamiento del problema

En Ecuador la Refinería Estatal de Esmeraldas cuenta con tres unidades de hidrotratamiento: Hidrodesulfuradora de diésel (HDS), Hidrotratadora de nafta pesada (HDT), Hidrotratadora de nafta liviana (NHT) (EP PETROECUADOR, 2013). Los diferentes tipos de corrientes que pueden someterse a hidrotratamiento van desde materias primas pesadas de residuos y gasóleo al vacío hasta materias primas más livianas de nafta y destilados, la nafta, o gasolina, se hidrotrata para eliminar contaminantes como azufre, nitrógeno, vanadio, níquel y hierro (Speight, 2014). El proceso de hidrotratamiento de nafta pesada se ve afectado por el envenenamiento del catalizador. El veneno procede de la alimentación, reactivos, productos intermedios o productos de reacción. El resultado neto es una disminución en la actividad del catalizador (Furimsky & Massoth, 1999).

El grado en que las impurezas deben eliminarse de la nafta se regirá por su uso final. Por ejemplo, para enviar nafta directamente a una mezcla de gasolina requiere un contenido de azufre de 30 ppm (Junaid, 2016), mientras que para alimentar nafta a una unidad de reformado catalítico requiere un contenido de nitrógeno y azufre por debajo de 0.50 ppm para proteger el catalizador contra el envenenamiento (Montesdeoca, 2013).

Los compuestos nitrogenados son los venenos más comunes en virtud de su fuerte adsorción en los sitios del catalizador. Debido a su naturaleza básica, se adsorben en sitios ácidos de catalizador y pueden adsorberse reversible o irreversiblemente, dependiendo de las condiciones de reacción. La mayor parte del nitrógeno en el petróleo está en forma de anillos y anilinas de heteroátomos de cinco y seis miembros. Los anillos y anilinas de seis miembros son los más básicos y representan alrededor de un tercio del nitrógeno total presente en la nafta, donde los anillos de

cinco miembros son menos resistentes a la hidrogenación, lo que sugiere que se eliminarán de la alimentación a mayor velocidad. En consecuencia, los anillos de nitrógeno de seis miembros tienen una contribución relativa mayor al envenenamiento que los anillos de cinco miembros. Por este motivo, muchos autores han utilizado la piridina como veneno en estudios de hidrodesulfuración, en los que el efecto de envenenamiento generalmente se trató como una inhibición reversible (Furimsky & Massoth, 1999).

Por esta razón surge la necesidad realizar estudios referentes a la extracción de compuestos nitrogenados de las corrientes que serán alimentadas a los procesos de hidrotratamiento de la Refinería Estatal de Esmeraldas, en este caso a la nafta pesada de destilación atmosférica.

1.3. Justificación e importancia

Existen varias razones válidas para eliminar los heteroátomos de las fracciones de petróleo. Estos incluyen reducción, o eliminación, de la corrosión durante el refinado, manejo o uso de los diversos productos, aumento del rendimiento y la estabilidad de combustibles, la reducción del contenido de heteroátomos en combustibles mejora las características de combustión y lo hace ambientalmente aceptable (Speight, 2014).

Los compuestos nitrogenados dan lugar a óxidos de nitrógeno NO_x durante la combustión, que es uno de los factores importantes que causa la lluvia ácida y la neblina. La calidad del aire está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados, se pretende atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera desde su origen, es decir, se busca la mejora inmediata de la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles. Por esta razón con frecuencia los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar las especificaciones de calidad mínima para los combustibles Babich & Moulijn, (2003). Este año entran en vigor prescripciones que obligan a los buques a recopilar datos sobre su consumo de fueloil, clasificación de la basura, enmiendas al certificado internacional de prevención de la contaminación por hidrocarburos (IOPP), también ha entrado en vigor varias enmiendas al Convenio Internacional para la Prevención de la Contaminación de los Buques MARPOL, en el que se estableció un nuevo límite máximo, los buques deberán utilizar a bordo fueloil con un contenido de azufre que no exceda de 0.50% *p/p*, frente al límite actual de 3.50%, que ha estado en vigor desde el 1 de enero de 2012, este límite se aplicara a partir del 1 de enero del 2020 (OMI, 2018).

La presencia de compuestos nitrogenados también puede afectar la eliminación de compuestos de azufre, y se consideran inhibidores del proceso de hidrodesulfuración (HDS) (Zhou, Li, & Liu, 2017), La Vopa & Satterfield, (1988) menciona que la presencia de estas especies incluso a bajas concentraciones puede limitar la actividad catalítica y requerir el uso de presiones y temperaturas más altas para obtener las conversiones deseadas, por esas razones el proceso HDS es un proceso costoso y relativamente poco amigable con el medioambiente.

Por lo tanto, la eliminación de compuestos de nitrógeno de las alimentaciones previas a las unidades de hidrotratamiento mejorará el proceso de desulfuración y aumenta la vida útil del catalizador (Jie & Bo, 2016). Furimsky & Massoth, (1999) estudio el efecto de envenenamiento por nitrógeno en HDS, presento curvas en las que se evidencia que la actividad catalítica disminuye de 1.0 a 0.2 al incrementar la cantidad de veneno de 0.0 a 0.2.

En el presente trabajo se pretende extraer compuestos nitrogenados de la nafta pesada obtenida de la destilación atmosférica 1 y 2 de la Refinería Estatal Esmeraldas previa a su alimentación al HDT de nafta pesada, para disminuir el envenenamiento del catalizador debido a compuestos de nitrógeno, alargar la vida útil del catalizador y más importante aún se incrementa la eficiencia de desulfuración de la nafta pesada, que posteriormente en el proceso de refinación influirá de manera directa en el proceso de reformado catalítico y la calidad de combustibles obtenidos posteriormente como gasolina súper, gasolina extra y combustible de motores de dos tiempo.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo General

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

1.4.2. Objetivos Específicos

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

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1. Refinería Estatal de Esmeraldas (REE).

2.1.1. Generalidades

La refinería Estatal de Esmeraldas al momento es la más grande del país, está ubicada en la provincia de Esmeraldas; tiene una capacidad operativa de 110 000 barriles diarios. Fue construida para el procesamiento de crudo liviano (28 ° API) y actualmente procesa un crudo semipesado (23 ° API), por lo cual uno de sus principales problemas es la disminución de la producción de derivados, algunos de ellos, se detallan en la Tabla 1. esta refinería es la más importante del país (EP PETROECUADOR, 2013).

Tabla 1.

Productos derivados de petróleo de la refinería Estatal de Esmeraldas.

Derivados REE	Volúmenes de producción (barriles)
GLP	1 465 138
Nafta	1 781 379
Gasolina de 87 octanos	4 999 767
Gasolina de 92 octanos	6 593 454
Combustible para motores de dos tiempos	405 558
Jet fuel A-1	2 361 870
Diésel premium	6 630 180
Diésel 2	1 325 840
Fuel oil 4	637 940
Fuel oil base (residuo)	10 400 919
Asfalto RC-250	1 329 466
Cemento asfáltico AC-20	1 329 466
Fuel oil de exportación	14 094 294

Fuente: (EP PETROECUADOR, 2013, 2019)

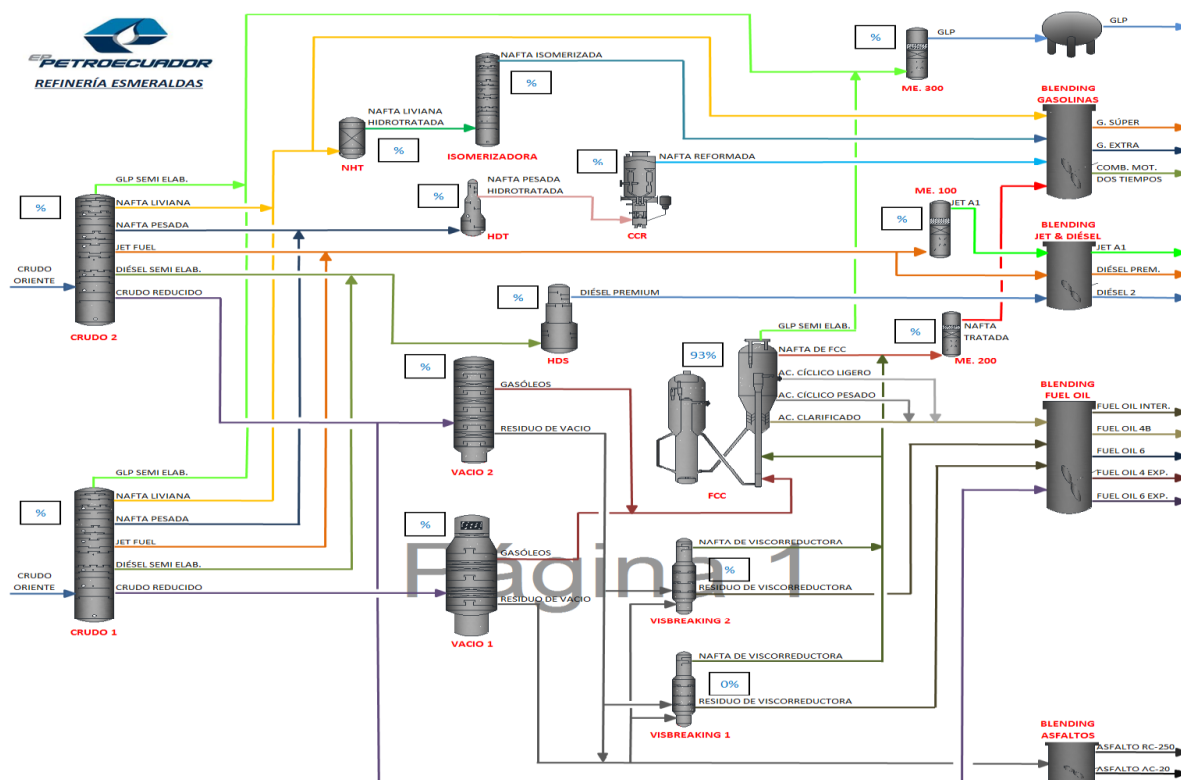


Figura 1. Esquema de refino REE

Fuente: (Troya, 2017)

A continuación se enlista y se describe el funcionamiento de cada una de las unidades de la refinería, necesarias para el procesamiento de derivados (EP-PETROECUADOR, 2010).

- **Unidad de Destilación Atmosférica.** La refinería consta de dos unidades de 55 000 barriles diarios (bpd) de capacidad cada una. Primero se desaliniza el petróleo, posteriormente se calienta e ingresa a las torres de destilación atmosférica, según los diferentes puntos de ebullición se produce la separación de los distintos productos.
- **Unidad de Vacío.** Las fracciones de petróleo que se descomponen térmicamente sobre los 350, conocido como crudo reducido, se somete a fraccionamiento por presión de vacío. En este proceso se obtienen gasóleo (pesado y liviano) y fondos de vacío. Los gasóleos se alimentan a la Unidad de Craqueo Catalítico Fluido (FCC).

- **Unidad Visco-Reductora.** En esta unidad se procesan los residuos de vacío, estos tienen un alto peso molecular y alta viscosidad. Se produce el rompimiento molecular de la carga mediante craqueo térmico, para obtener un producto menos viscoso que pueda usarse como *fuel oil*, se obtiene también gasolina con mayor valor que la carga.
- **Unidad de Craqueo Catalítico Fluido FCC-UOP.** Las largas cadenas moleculares son características del gasóleo de vacío, en esta unidad se transforman estas cadenas en fracciones más livianas como: fuel oil, gasolina de alto octanaje, GLP, gases. Esto se logra sometiendo a la carga a temperaturas de 520 °C, en contacto con el catalizador zeolítico, esta unidad posee una capacidad de 18 000 bpd.
- **Unidad Reformadora Semiregenerativa.** El combustible de automotores requiere combustible de alto octano por lo que la nafta pesada obtenida en las unidades de crudo es de bajo octanaje (53 octanos) siendo inadecuada para este uso. Esta unidad usa un tren de reactores, altas temperaturas y catalizadores de platino y renio para obtener compuestos de mayor octanaje modificando la estructura molecular de los componentes de la nafta. Esta unidad tiene una capacidad de 2 780 bpd de nafta de destilación primaria.
- **Hidrodesulfuradora de Diésel (HDS: 24 500 BDD).** A esta unidad se alimenta el diésel procedente de las unidades de destilación atmosférica, produce diésel libre de compuestos nitrogenados y con bajo contenido de azufre (menor a 0.05%). Utiliza dos clases de catalizadores: para hidrogenación selectiva y para hidrodesulfuración del diésel, en un reactor de lecho fijo.
- **Unidad Reformadora Catalítica Continua (CCR)** Esta unidad está formada por tres secciones debido a su característica de regeneración continua del catalizador:

Unidad P1: Hidrotratadora de nafta pesada de 13 000 BPD. En esta unidad se obtiene nafta hidrotratada, con bajo contenido de: metales, azufre, agua, olefinas, halógenos y arsénico, para prevenir que afecten la reformación catalítica. Posee un reactor de lecho fijo con catalizador bimetálico.

Unidad P2: Reformadora catalítica de 10 000 BPD. Produce nafta reformada de alto octanaje rico en aromáticos para el *pool* (grupo) de gasolinas. Posee tres reactores con un lecho movable de catalizador bimetálico en atmósfera de hidrógeno.

Unidad P3: Lazo de regeneración. Durante la operación normal de la reformadora, esta unidad se encarga de la regeneración continua del catalizador.

- **Procesos Merox.** Estas unidades mejoran la calidad del GLP y la gasolina. Los productos nocivos de azufre son transformados y disminuye en los productos terminados.

Tratamiento de *jet fuel*. Elimina gomas, elimina totalmente el agua del combustible y otros compuestos ácidos, mejorando así la calidad del *jet fuel* y satisfaciendo las normas de calidad de los combustibles de aviación.

Tratamiento de gases. Tanto los gases generados en las unidades de proceso, como los contenidos en el petróleo, requieren la eliminación de compuestos sulfurados y nitrogenados.

Tratamiento de aguas amargas. En esta unidad se eliminan compuestos de azufre y nitrógeno de las aguas industriales generadas en las diferentes unidades de proceso, una vez libres de contaminantes son reutilizadas o vertidas.

- **Unidad de recuperación de azufre.** Esta unidad produce azufre de alta pureza mediante el proceso Claus, mediante el gas sulfhídrico proveniente del tratamiento de aguas amargas, del tratamiento de los gases de refinería y del proceso Merox GLP.

- **Planta oxidadora de asfaltos.** Esta unidad produce asfalto mediante el proceso de oxidación de los residuos de las viscoreductoras y del residuo de vacío. El asfalto producido puede usarse en la fabricación de pilas y baterías eléctricas, como recubrimiento impermeabilizante en carreteras.
- **Isomerizadora.** Esta unidad transforma la nafta alto contenido de aromáticos y de bajo octanaje, en nafta de bajo contenido de aromáticos y alto octano. Mediante este proceso se reduce el volumen de nafta importada para la fabricación de gasolinas.

2.1.2. Proceso de destilación atmosférica de REE

Con este proceso da inicio la refinación del petróleo, su función es separar los diferentes componentes del crudo mediante una torre de destilación (Muñoz, 2012). Esta refinería consta de dos unidades gemelas de 55 000 bpd de capacidad cada una. Para evitar la corrosión de los equipos de la refinería, el petróleo se somete al proceso de desalinización, posteriormente se calienta el crudo a 350 °C e ingresa a las torres de destilación atmosférica, en donde se ocasiona la separación de los distintos productos (EP PETROECUADOR, 2013). Por la parte superior se obtiene gas licuado de petróleo; lateralmente se obtiene: nafta liviana, nafta pesada, kerosene o jet fuel y diésel 2, por el fondo de la torre se extrae el crudo reducido que se elimina a la unidad de vacío, todo esto se puede observar en la Figura 2.

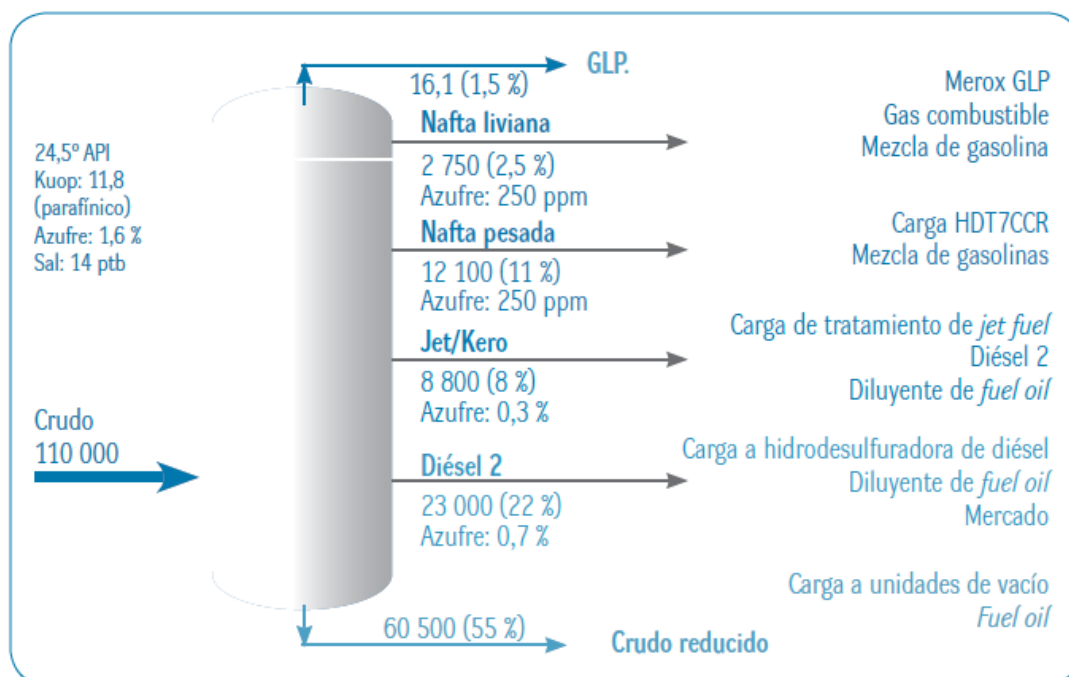


Figura 2. Unidad de destilación atmosférica

Fuente: (EP PETROECUADOR, 2013)

2.1.3. Proceso de hidrot ratamiento de nafta pesada (HDT)

2.1.3.1. Generalidades

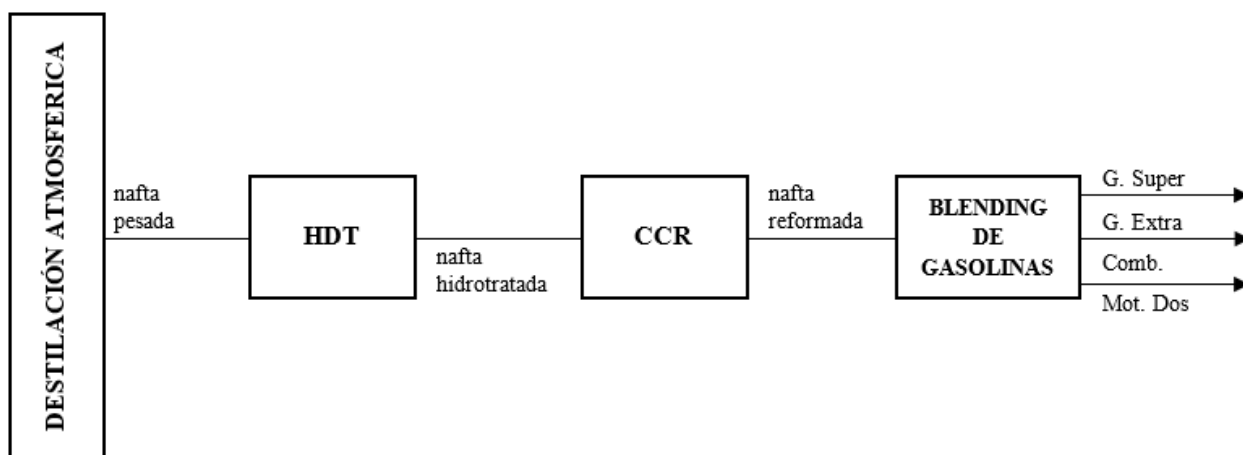


Figura 3. Diagrama de flujo de proceso de la nafta pesada.

Fuente: (EP PETROECUADOR, 2013)

La unidad de hidrotratamiento de nafta pesada (HDT) tiene una capacidad de 13 000 bpd lo que representa el 100% de su capacidad de diseño, esta unidad elimina los contaminantes que envenenan el catalizador de la unidad de reformado catalítico continuo (CCR). El principal veneno que se elimina en la unidad HDT, es el azufre, este se encuentra en el combustible como mercaptano, sulfuro o disulfuro. En la parte superior del reactor de lecho de catalizador axial fijo retiene los metales, veneno permanente del catalizador de la unidad CCR (Chiluiza, 2016).

En la hidrotratadora de nafta pesada se tratan dos tipos de carga una nafténica y otra parafínica, provenientes de las unidades de destilación atmosférica (Calderon, 2010). El importante hidrotratar debido que los niveles de contaminantes que contiene esta nafta pueden ser perjudiciales para los catalizadores de HDT y CCR. Luego del proceso de HDT se obtiene una nafta hidrotratada, limpia y baja en contaminantes lista para ser alimentada al CCR (Chila, 2007).

Tabla 2.

Propiedades de la nafta pesada alimentada al hidrotratamiento.

PROPIEDAD	VALOR
Densidad, kg/m ³	794.5
Gravedad API	57.3
Contenido de Azufre, ppm	70.0 – 120.0
Contenido de Nitrógeno, % v	10.0 – 20.0
Contenido de Aromáticos, % v	6.0
Contenido de Parafinas, % v	54.0
Contenido de Naftenos, % v	40.0

Fuente: (Yalamá, 2011)

Esta unidad costa de un reactor adiabático sobre un lecho de catalizador bimetálico fijo, dentro de un ambiente de hidrógeno, con una temperatura en el rango de 300 ° C promueve las reacciones químicas (Chila, 2007).

En la tabla 3 se puede observar los niveles máximos de contaminantes presentes en la nafta pesada luego de su tratamiento.

Tabla 3.

Niveles máximos de contaminantes en nafta pesada hidrotratada.

CONTAMINANTES	ppm
Azufre	0.5
Nitrógeno	0.5
Agua	4.0
Arsénico	1.0
Olefinas	0.0
Diolefinas	0.0
Metales	5.0
Halógenos (F, Cl)	0.5

Fuente: (Montesdeoca, 2013).

2.1.3.2. Operación

La nafta pesada ingresa a una presión de 1.5 psi y a una temperatura de 35 °C, la carga en estado de vapor es bombeada a la zona de reacción y se combina con el suministro de hidrogeno proveniente de la unidad CCR, en este punto se opera con 17.5 psi y 300 ° C, condiciones del proceso HDT. Se separa ácido sulfhídrico producido en la zona anterior una vez que llega a la zona de despojamiento y se envía a una unidad de tratamiento de gases para recuperar azufre y la nafta libre de contaminantes. La nafta hidrotratada es alimentada al CCR y el remanente se envía al blending de gasolinas; antes de salir del proceso la nafta se encuentra a 14 psi y 240 °C. Se alcanzan los niveles de temperatura requeridos mediante hornos, la nafta circula en estado líquido y gaseoso mediante las bombas y compresores respectivamente; para incrementar o disminuir la temperatura del proceso se emplean los intercambiadores calor y aeroenfriadores (Chiluiza, 2016).

2.2. Naftas

2.2.1. Generalidades

La nafta es una corriente líquida intermedia de hidrocarburo derivada del petróleo crudo, generalmente se desulfura y luego se reforma catalíticamente para producir nafta de alto octanaje antes de mezclarse con las corrientes que forman la gasolina. Debido a las variaciones en la composición y calidad del petróleo crudo, así como las diferencias en las operaciones de refinería, es difícil proporcionar una definición única y definitiva de la palabra nafta, ya que cada refinería produce una nafta específica del sitio, a menudo con un rango de ebullición único, así como otras características físicas y de composición. La nafta puede ser una combinación de flujos de productos de varios procesos (Speight, 2015).

Nelson, (1985) afirma que las naftas pueden enviarse a:

- A una planta fraccionadora de naftas, en donde se obtienen dos o tres corrientes dependiendo de cada refinería. Al HDS se envía el corte más importante, para posteriormente ser reformada, e incrementar su índice de octano y producir benceno, tolueno y xilenos.
- A tratamientos con sosa cáustica para eliminar el máximo de azufre y posteriormente almacenarlas para la producción de gasolinas.
- Como diluentes a las plantas combustóleos o asfaltos.

2.2.2. Tipos de naftas

2.2.2.1. Nafta pesada (HSR)

Esta se obtiene en la parte superior de la columna de destilación atmosférica, por lo cual es una carga parcialmente refinada. Está compuesta de hidrocarburos nafténicos, olefínicos, aromáticos y parafínicos (RECOPE, 2018). La nafta pesada o más densa es más rica en naftenos y aromáticos (Yalamá, 2011).

Matar & Hatch, (2000) menciona que el rango de ebullición de la nafta pesada es de aproximadamente 80-200 °C. La nafta pesada que se obtiene de las unidades de destilación atmosférica o unidades de hidrocrqueo tiene un bajo índice de octano, y se usa como materia prima para las unidades de reformado catalítico, en donde Yalamá, (2011) afirma que en dicho proceso se incrementa el octanaje de la nafta.

2.2.2.2. Nafta ligera (LSR)

La nafta ligera posee un octanaje en torno a 70, es uno de los componentes más importantes de la gasolina (Químico Global, 2011), se las conoce como naftas parafínicas. Es de gran importancia para la industria petroquímica en la producción de olefinas siendo su principal materia prima (Yalamá, 2011).

Las naftas menos densas tendrán alto contenido de parafina, por lo cual se refieren a ellas como nafta parafínica. El rango aproximado de ebullición de la nafta ligera es de 35-90 °C. Normalmente se mezcla con gasolina reformada (de unidades de reformado catalítico) para aumentar su volatilidad y reducir el contenido aromático del producto gasolina (Matar & Hatch, 2000).

2.3. Hidrotratamiento (HDT)

La tendencia a procesar crudos más pesados y ácidos, el cambio en la demanda de gasolina hacia destilados y calidades de combustible más estrictas cambian los balances de combustible de hidrógeno en la mayoría de las refinerías. Encontrar la solución adecuada para gestionar los requisitos de gas combustible e hidrógeno se ha vuelto esencial para que las refinerías sigan siendo rentables. El valor del gas de la refinería es más alto para la generación de hidrógeno que para la generación de energía y ligeramente menor que el valor para usarlo como materia prima química. La mejora del producto no solo puede implicar hidrotratamiento sino también cambios en la forma molecular (reformado e isomerización) o cambio en el tamaño molecular (alquilación y polimerización) e hidrotratamiento puede desempeñar un papel importante en la mejora del producto (Speight, 2014).

Debido al aumento constante en el procesamiento de crudos pesados y la disminución gradual de los crudos ligeros, el hidrotratamiento es uno de los procesos químicos más importantes en las refinerías (Barbosa, Vega, & de Rio Amador, 2014). Ha surgido una creciente dependencia de los crudos pesados y residuos de alto heteroátomo como resultado de la continua disminución de la disponibilidad de petróleo crudo convencional a través del agotamiento de las reservas en las diversas partes del mundo. Por lo tanto, la tendencia cada vez mayor a convertir la mayor cantidad posible de materias primas de menor grado en productos líquidos está causando un aumento en el contenido total de azufre en productos refinados. Los refinadores deben, por lo tanto, seguir eliminando porciones sustanciales de azufre de los productos más livianos, pero los residuos y el petróleo crudo pesado plantean un problema particularmente difícil (Speight, 2014).

Los procesos de HDT se subdividen en hidrodeshidrogenación (HDO), hidrodeshidrosulfuración (HDS), hidrodeshidrogenación (HDN), hidrodeshidrosulfuración (HDA), hidrodeshidrometalización (HDM), dependiendo de los contaminantes que se quiera remover o saturar. En el proceso se llevan a cabo reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis inducidas mediante la adición de hidrógeno, removiendo elementos como azufre, nitrógeno y metales pesados o saturando los compuestos aromáticos (Barbosa et al., 2014).

La unidad de hidrotratamiento generalmente se colocan aguas arriba de aquellos procesos en los que el azufre y el nitrógeno podrían tener efectos adversos sobre el catalizador, como las unidades de reformado catalítico y de hidrocraqueo. Los procesos utilizan catalizadores en presencia de cantidades sustanciales de hidrógeno a alta presión y temperatura para hacer reaccionar las materias primas e impurezas con hidrógeno. Los reactores generalmente son de lecho fijo con reemplazo de catalizador o regeneración después de meses o años de operación a menudo en una instalación fuera del sitio. Además de los productos tratados, el proceso produce una corriente de gases combustibles livianos, sulfuro de hidrógeno y amoníaco. El producto tratado y el gas rico en hidrógeno se enfrían después de que abandonan el reactor antes de separarse. El hidrógeno se recicla al reactor (Speight, 2014).

Los diferentes tipos de corrientes que pueden someterse a hidropocesamiento van desde materias primas pesadas de residuos y gasóleo al vacío hasta materias primas más livianas de nafta y destilados. La nafta, o gasolina, se hidropocesa para eliminar contaminantes como el azufre, que es nocivo para las operaciones posteriores. El hidropocesamiento diésel elimina el azufre para cumplir con los requisitos de combustible y satura los aromáticos. El propósito del hidropocesamiento de gasóleo residual y de vacío es eliminar metales, azufre y nitrógeno (por

ejemplo, hidrotratamiento), así como también convertir hidrocarburos de alto peso molecular en hidrocarburos de bajo peso molecular (por ejemplo, hidrocraqueo) (Speight, 2014).

2.3.1. Hidrodesulfuración (HDS)

La desulfuración de combustibles se logra comúnmente por hidrodesulfuración catalítica, en el que las especies de azufre orgánico se convierten a H_2S y el hidrocarburo correspondiente, como en la siguiente reacción: $R - SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$. R representa un grupo alquilo, tal como metilo (CH_3 -), o etilo (C_2H_5 -). La Figura 4. muestra el tipo y la reactividad relativa de diferentes especies de azufre en las reacciones HDS. La reactividad de los compuestos de $R - SH$ (mercaptano o tiol) es más alta que la de los disulfuros ($RSSR$). El H_2S se elimina fácilmente del aceite desulfurado por absorción en una unidad de tratamiento de gas y, posteriormente, se convierte en azufre elemental mediante el proceso Claus (Eser, 2018b).

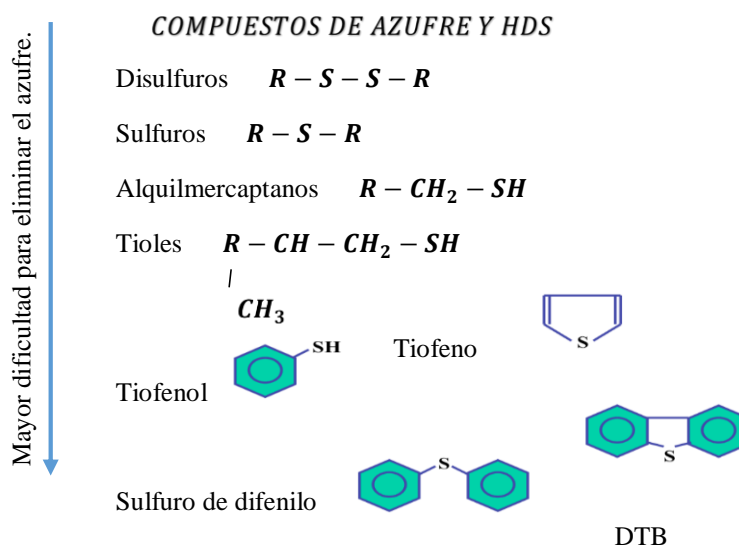


Figura 4. Tipos de compuestos de azufre encontrados en el petróleo crudo y su reactividad relativa en las reacciones HDS

Fuente: (Eser, 2018b)

Algunas reacciones de HDS se muestran en la Figura 5. El objetivo de las reacciones de hidrotratamiento es eliminar el heteroátomo con un consumo mínimo de hidrógeno. El escenario ideal es conseguir que los átomos de hidrógeno rompan los enlaces carbono-azufre y eliminen el azufre como H_2S . Esto no siempre es posible debido a problemas con la accesibilidad de los átomos de azufre a los átomos de hidrógeno. Los compuestos del anillo de azufre, como los dibenzotiofenos metilados, tienen la reactividad más baja en las reacciones de HDS porque son compuestos planos, y en algunos DBT metilados, el átomo de S está protegido por los grupos metilo. La eliminación del azufre de estos compuestos requiere un mayor consumo de hidrógeno para saturar los anillos aromáticos en dibenzotiofeno (DBT) para formar compuestos no planares (Eser, 2018b).

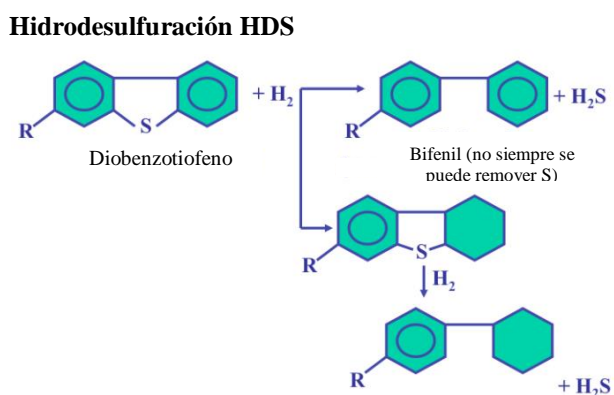


Figura 5. Reacciones de hidrodesulfuración

Fuente: (Eser, 2018b)

2.3.2. Hidrodesnitrogenación (HDN)

La hidrodesnitrogenación (HDN) es un proceso similar al HDS en el que el hidrógeno se utiliza para eliminar el nitrógeno y, por esta razón, durante el HDS también se reduce el contenido de nitrógeno de los combustibles. La Figura 6 muestra diferentes tipos de compuestos que contienen nitrógeno en productos de unidades de refino y petróleo crudo. Además de reducir el

contenido de N en los combustibles como un proceso de acabado, los compuestos básicos de nitrógeno como la piridina y la quinolina que se muestran en la Figura 6. también deben eliminarse como una etapa de pretratamiento para proteger los catalizadores ácidos utilizados en procesos como el FCC. Esto es similar a que el HDS es un proceso de tratamiento previo importante para las materias primas que se expondrían a catalizadores de metales nobles (como el Pt en el proceso de reformado catalítico) que se envenenan con compuestos de azufre. La Figura 7. muestra ejemplos de reacciones HDN y catalizadores utilizados para HDN. Similar a las reacciones de HDN para la quinolina, se puede reducir a pentano ($C_5 H_{12}$) y amoníaco (NH_3) agregando cinco moles H_2 en tres pasos. La reacción global de HDN para la piridina es $C_5 H_5 N + 5H_2 \rightarrow C_5 H_{12} + NH_3$ (Eser, 2018a).

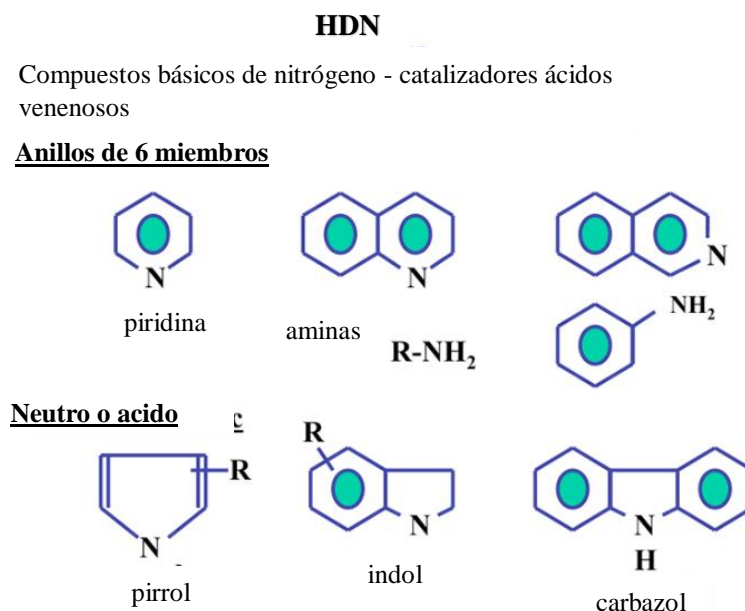
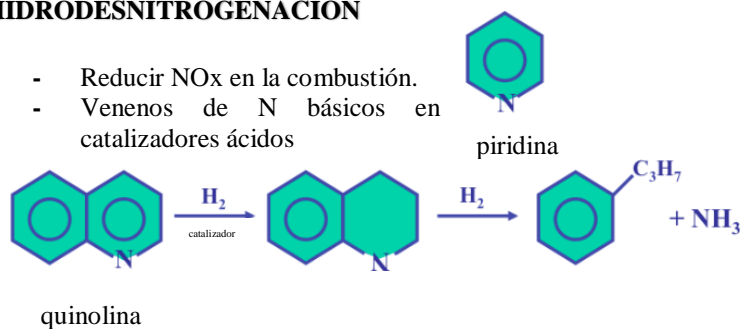


Figura 6. Tipos de compuestos nitrogenados encontrados en el petróleo crudo

Fuente: (Eser, 2018a)

HIDRODESNITROGENACIÓN

- Reducir NO_x en la combustión.
- Venenos de N básicos en catalizadores ácidos



Catalizador

Mo (or W) / Al₂O₃ / Ni → como promotor

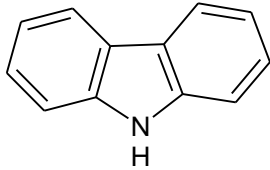
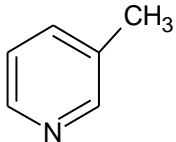
Figura 7. Reacciones de HDN y catalizadores

Fuente: (Eser, 2018a)

2.4. Nitrógeno en el petróleo

En el petróleo no solo se encuentran moléculas de carbono e hidrógeno, también se distinguen compuestos orgánicos como heteroátomos de azufre, nitrógeno, oxigenados y órgano metálicos. El nitrógeno se encuentra especialmente en las fracciones de alto punto de ebullición superior a 250 °C, siendo predominante en las resinas y asfáltenos (Wauquier, 2004). El nitrógeno se encuentra bajo las siguientes formas:

Tabla 4.*Formas del nitrógeno en el crudo*

FORMAS DEL NITRÓGENO EN EL CRUDO
Amidas
$\begin{array}{c} / \\ -C-N \\ \quad \backslash \\ O \end{array}$
Carbazoles

Aminas
$R-NH_2, \quad R-NH-R', \quad (R)_3-N.$
Piridinas


Fuente: (Wauquier, 2004)

Después de ciertos procesos de refinado como el craqueo catalítico, se puede encontrar cierta concentración de nitrógeno en los cortes ligeros deteriorando su calidad, provocando inestabilidad en el almacenamiento, coloración parda, formación de gomas, entre otras (Wauquier, 2004).

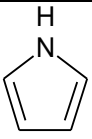
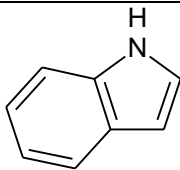
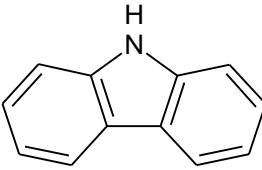
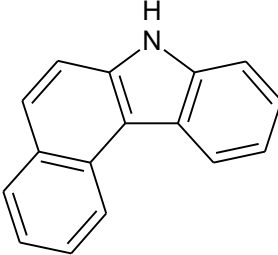
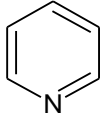
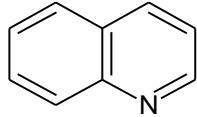
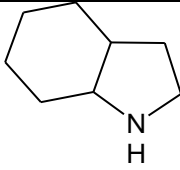
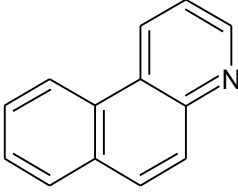
Los compuestos heterocíclicos de nitrógeno se clasifican como básicos y no básicos (Girgis & Gates, 1991). Los compuestos básicos de nitrógeno que se componen principalmente de homólogos de piridina, tienen una tendencia decidida a existir en las fracciones de mayor punto de ebullición y residuos. Los compuestos de nitrógeno no básicos, que generalmente son de pirrol, indol y carbazol, también se producen en las fracciones de mayor punto de ebullición y residuos (Speight, 2014).

Un método para clasificar los compuestos nitrogenados en básicos o no básicos, depende si estos se pueden extraer con ácido perclórico en una solución de 50:50 de ácido acético glacial y benceno. Los compuestos nitrogenados que se pueden extraer de destilados del petróleo con ácidos minerales diluidos son Piridina, Quinolina, e Isoquinolinas. La gran parte de compuestos de nitrógeno en el petróleo que no se pueden extraer con ácidos minerales diluidos son del tipo Carbazoles, Indoles, y Pirrol (Speight, 2000).

En general, el contenido de nitrógeno en el petróleo es bajo y generalmente está dentro del rango de 0.10% -0.90%, aunque parte del petróleo puede contener hasta 2% de nitrógeno (Speight, 2014).

En la Tabla 5. se muestran las estructuras químicas de algunos compuestos de nitrógeno básicos y no básicos.

Tabla 5.*Compuestos de nitrógeno básicos y no básicos.*

NO BÁSICOS	Pirrol	C_4H_5N	
	Indol	C_8H_7N	
	Carbazol	$C_{12}H_9N$	
	Benzo(a)carbazol	$C_{16}H_{11}N$	
BÁSICOS	Piridina	C_5H_5N	
	Quinolina	C_9H_7N	
	Indolina	C_8H_9N	
	Benzoquinolina	$C_{13}H_9N$	

Fuente:(Speight, 2014).

Los aceites crudos sin nitrógeno detectable o incluso cantidades mínimas no son infrecuentes, pero en general, cuanto más asfáltico es el petróleo, mayor es su contenido de nitrógeno. En la medida en que existe una correlación aproximada entre el contenido de azufre y la gravedad API de los crudos (Speight, 2000), también existe una correlación entre el contenido de nitrógeno y la gravedad API del petróleo crudo. También se deduce que existe una correlación aproximada entre el contenido de nitrógeno y el residuo de carbono: cuanto mayor es el contenido de nitrógeno, mayor es el residuo de carbono. La presencia de nitrógeno en el petróleo tiene una importancia mucho mayor en las operaciones de la refinería de lo que podría esperarse de las pequeñas cantidades presentes. Los compuestos de nitrógeno pueden ser responsables del envenenamiento de los catalizadores de craqueo, y también contribuyen a la formación de goma en productos tales como el fuelóleo doméstico. La tendencia en los últimos años a profundizar en el crudo para obtener existencias de craqueo catalítico ha acentuado los efectos nocivos de los compuestos de nitrógeno, que se concentran principalmente en las partes de mayor punto de ebullición (Speight, 2014).

2.4.1. Efecto del nitrógeno en el envenenamiento de catalizadores

Según Furimsky & Massoth, (1999):

Los catalizadores de hidroprocesamiento son bastante versátiles y exhiben actividad para varias reacciones importantes. Los de mayor interés en el hidroprocesamiento son la eliminación de heteroátomos, a saber, hidrosulfuración (HDS), hidrosnitrogenación (HDN), hidrodemarcación (HDM) y, para líquidos derivados del carbón, hidrososoxigenación (HDO). Estas reacciones implican la hidrogenólisis de los enlaces C-heteroátomo.

Para alimentaciones relativamente ligeras, la desactivación del catalizador es mínima y el proceso puede operar durante largos períodos de tiempo antes de la sustitución del catalizador. Sin embargo, en el hidropesamiento de residuos pesados, la desactivación del catalizador puede ser severa, teniendo una importante consideración económica comercial con respecto a la vida útil del catalizador.

Bajo condiciones de operación comercial, la actividad del catalizador, por ejemplo, la conversión de HDS, se mantiene elevando constantemente la temperatura. La desactivación se manifiesta entonces por el perfil de aumento de temperatura en función del tiempo en la corriente, como lo ilustra la curva en S típica de la Figura 8. para una alimentación residual. El incremento de la temperatura para mantener la actividad del catalizador, que suele ir acompañada de, produce un aumento de las tasas de desactivación. Las especies adsorbidas reducen el número de sitios activos a través de la competencia con el reactivo. Incluso una molécula simple como el indol se ha encontrado que tiene un efecto de adsorción de larga duración en HDS y HYD. Un compuesto fuertemente adsorbido, que tiene una tasa de desorción lenta en comparación con la reacción dada, experimentará solo una recuperación muy lenta. Esto está especialmente marcado en el caso de los compuestos de nitrógeno poliaromático, cuyas tasas de desorción son extremadamente lentas.

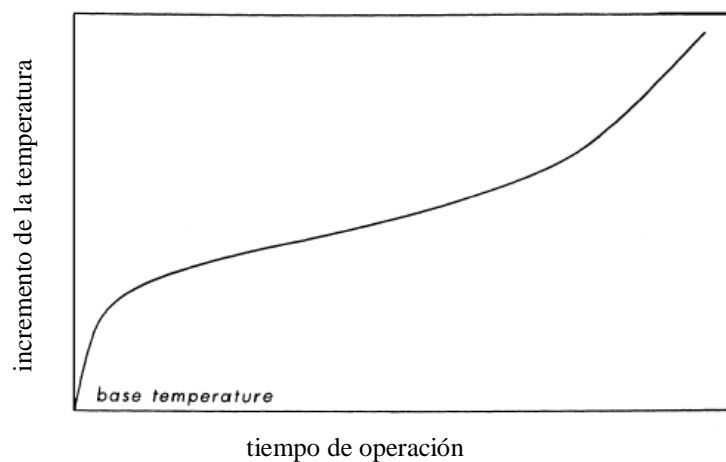


Figura 8. Curva de desactivación típica en forma de S.

Fuente: (Furimsky & Massoth, 1999)

Los catalizadores de hidroprocesamiento consisten en molibdeno soportado en un portador de área de superficie alta, más comúnmente alúmina, promovido por cobalto o níquel. Los catalizadores de CoMo / Al₂O₃ se emplean generalmente para HDS.

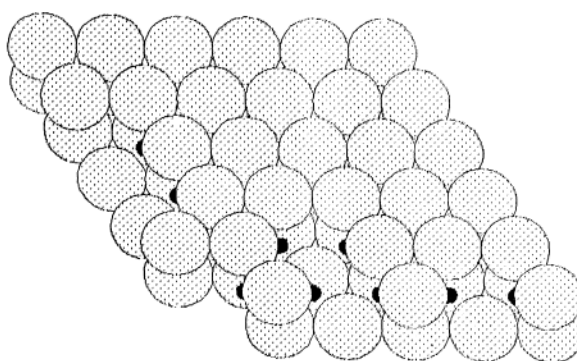


Figura 9. Modelo de monolito MoS₂.

Fuente: (Furimsky & Massoth, 1999)

Los catalizadores sulfurados que contienen Mo consisten esencialmente en placas de monocapa o grupos de placas de MoS₂ que cubren parcialmente la superficie de alúmina. La

Figura 9. muestra una representación modelo de un monolito, que se cree que tiene una forma aproximadamente hexagonal.

Las reacciones de hidroprocesamiento ocurren en los sitios activos de los catalizadores. Se requiere una distribución adecuada del tamaño de los poros para asegurar el acceso de las moléculas reactantes a los sitios activos. La desactivación de los catalizadores implica la pérdida de sitios activos. El bloqueo de los poros, hace que los sitios activos no estén disponibles para los reactivos, mientras que la restricción de poros podría acentuar las limitaciones de difusión en las tasas de reacción. El envenenamiento irreversible del sitio reduciría la cantidad de sitios disponibles para la reacción y podría ser más grave en los sitios de promoción.

Las vacantes de aniones de azufre están ubicados en los bordes de los monolitos y tienen un carácter ácido de Lewis. Por lo tanto, pueden adsorber moléculas con electrones no apareados, por ejemplo, NO, piridina, y se cree que son los sitios para reacciones catalíticas. Debido a la alta concentración de vacantes (aproximadamente 1 vacante / átomo de Mo del borde), pueden estar presentes centros de vacantes dobles e incluso múltiples. Cualquier especie fuertemente adsorbida, por ejemplo, compuesto de N, que ocupa un sitio de vacante activo causará una pérdida en la actividad catalítica. Esto podría afectar las vacantes de Mo y, lo que es más importante, los sitios más activos de Co o Ni. Dado que la mayoría de los reactivos probablemente requerirán centros de múltiples ubicaciones para la adsorción, puede que ni siquiera sea necesario envenenar todos los sitios de los centros activos para causar la desactivación, es decir, una molécula de veneno podría envenenar todo el centro de la reacción.

Los compuestos que contienen nitrógeno son los venenos más comunes en virtud de su fuerte adsorción en los sitios del catalizador. Debido a su naturaleza básica, se adsorben en sitios

ácidos de catalizador, sitios Lewis y Bronsted, y pueden adsorberse reversible o irreversiblemente, dependiendo de las condiciones de reacción.

La mayor parte del nitrógeno en el petróleo está en forma de anillos y anilinas de heteroátomos de cinco y seis miembros. Los anillos y anilinas de seis miembros son los más básicos y representan alrededor de un tercio del nitrógeno total.

La HDN de heteroanillos que contienen N requiere condiciones más severas que la de otros compuestos heterocíclicos, especialmente una presión alta de H₂. Por esta razón, los compuestos de N a menudo se usan para estudiar reacciones de envenenamiento bajo condiciones suaves, por ejemplo, HDS. En general, se acepta que los anillos de N de cinco miembros son menos básicos (carácter menos aromático) que los compuestos de anillo de seis miembros. Esto es apoyado por las energías de resonancia que se muestran en la Tabla 6. Estos valores se estimaron a partir del calor de la hidrogenación del anillo (ΔH) de acuerdo con la fórmula:

$$E_{res} = 30n - \Delta H$$

donde n es el número de dobles enlaces hidrogenados. Es evidente que los anillos de cinco miembros son menos resistentes a la hidrogenación, lo que sugiere que se eliminarán de la alimentación a mayor velocidad.

Tabla 6.

Calor de hidrogenación y energías de resonancia de anillos.

Equilibrio	$-\Delta H$ (kcal/mol)	E_{res} (kcal/mol)
pirrol \rightleftharpoons pirrolidina	30.0	30.0
piridina \rightleftharpoons piperidina	48.0	42.0
indol \rightleftharpoons indolina	13.0	17.0

Fuente:(Furimsky & Massoth, 1999)

En consecuencia, se espera que la contribución relativa de los anillos de cinco miembros al envenenamiento sea menos importante que la de los anillos de seis miembros. Por este motivo, muchos autores han utilizado la piridina como veneno en estudios HDS, en los que el efecto de envenenamiento generalmente se trató como una inhibición reversible.

Además de adsorber fuertemente en sitios de Lewis a través del par de N-electrón o a través del sistema π aromático, los compuestos N también pueden interactuar con protones de sitios Bronsted, formando especies con carga positiva.

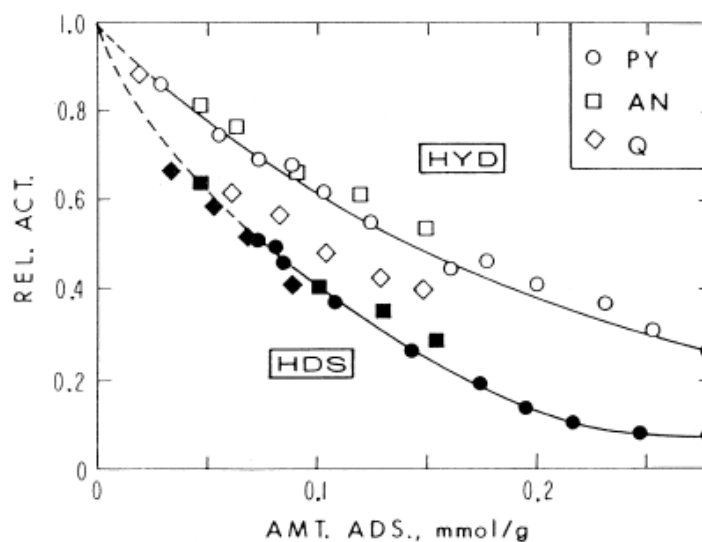


Figura 10. Efecto de los compuestos N en las actividades relativas de HDS y HYD; PY - piridina, AN - anilina, Q - quinolina (CoMo / Al₂O₃, 623 K, atm H₂)

Fuente: (Furimsky & Massoth, 1999)

En experimentos sobre el efecto de la estructura molecular de los compuestos N adsorbidos en el HDS de tiofeno y la HID del hexeno, la desorción del compuesto N fue extremadamente lenta, lo que indica una adsorción casi irreversible. La curva de desactivación se presenta en la Figura 10. Es evidente que la curva está disminuyendo a medida que aumenta la cantidad de veneno, lo que implica que algunos sitios HDS son inmunes al envenenamiento. Además, la

actividad HDS está más desactivada en comparación con HYD por la misma cantidad de veneno.

Ramachandran & Massoth, (1982) estudiaron el efecto de envenenamiento de la piridina en la HDS del benzotiofeno. La piridina puede considerarse un veneno irreversible, ya que su tasa de desorción es muy lenta y no sufre reacción. La actividad del catalizador inicialmente disminuyó linealmente con cantidades crecientes de piridina en el catalizador. Sin embargo, en aproximadamente el 40% de la actividad residual, se produjo un colapso, lo que sugiere que algunos sitios HDS son inmunes al envenenamiento por piridina, y el exceso de piridina se adsorbe en sitios no activos. El análisis cinético reveló que el término de inhibición era esencialmente el mismo sin o con piridina presente, mientras que la constante de la tasa de HDS fue menor para este último, lo que indica una intoxicación casi reversible.

No está claro si los compuestos N fuertemente adsorbidos permanecen intactos o si se someten a una polimerización simple en unidades más grandes, lo que podría explicar su “irreversibilidad”; Una vez que se forma un polímero, es difícil revertir la reacción para desorber el veneno original.

2.5. Extracción líquido-líquido convencional.

La separación de los componentes de una solución líquida por contacto con otro líquido insoluble, se la conoce como extracción con disolventes o también extracción líquida – líquida (Treybal, 1980). Wankat, 2008 afirma que en este proceso se eliminan uno o varios solutos de un líquido mediante la transferencia de los mismos a una segunda fase líquida, las fases líquidas deben ser parcialmente o totalmente inmiscibles.

La solubilidad del soluto en las dos fases es un factor clave, la extracción depende de esta. Existen muchos procesos a nivel industrial ya que es una operación unitaria común. Como se puede observar en la Figura 11 el proceso de extracción abarca la unidad de extracción y la unidad de recuperación de solvente (Wankat, 2008).

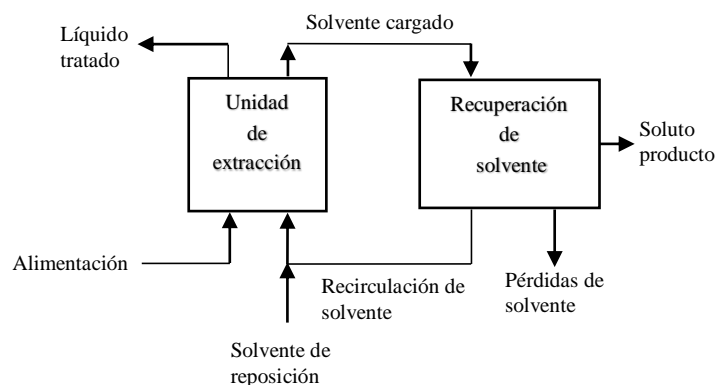


Figura 11. Proceso completo de extracción

Fuente: (Wankat, 2008).

El uso de las etapas múltiples incrementa el grado de separación, que puede incrementarse aún más si las sustancias que componen la solución original están distribuidas de manera dispersa entre las dos fases líquidas (Treybal, 1980).

Alimentación es la solución a tratar, el líquido que se pondrá en contacto con la alimentación se lo conoce como disolvente. Una vez que entran en la alimentación y el disolvente, se obtienen dos fases líquidas, denominadas: extracto (la más rica en disolvente) y refinado (la más pobre en disolvente). Al separar el disolvente del extracto y del refinado se obtienen el producto refinado y producto extraído. Lo que se busca es separar la disolución original en el refinado y extracto, es de suma importancia la separación del disolvente añadido a la disolución. La recuperación del disolvente debe poder llevarse a cabo de manera sencilla y económica,

generalmente se lo puede realizar mediante salinificación, evaporación o destilación (Ocon Garcia & Tojo Barreiro, 1986).

En cualquier proceso de extracción se necesita:

- Contacto del disolvente con la disolución líquida original.
- Separación de las dos fases líquidas (refinado y extracto).
- Recuperación del disolvente.

2.5.1. Métodos de extracción

El proceso de extracción consta de las siguientes partes: contacto del material a extraer con el disolvente, separación de las fases formadas y recuperación del disolvente. Todas estas partes constituyen una unidad dentro del sistema, y se conoce como un estadio o unidad de extracción. Cada sistema puede contener uno o varios estadios y se diferenciarán entre sí por la forma de llevar a cabo la mezcla y la separación posterior de las dos corrientes que entran en las diversas unidades (Vian & Ocon, 1976). La extracción se lleva a cabo mediante alguno de los métodos mencionados a continuación:

- 1.- Contacto sencillo
- 2.- Contacto múltiple
- 3.- Contacto múltiple en contracorriente
- 4.- Contacto diferencial en contracorriente

2.5.1.1. Contacto sencillo

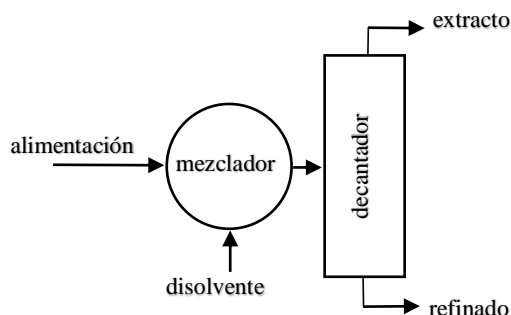


Figura 12. Contacto sencillo

Fuente: (Vian & Ocon, 1976).

En la unidad de proceso el disolvente y la alimentación (mezcla a tratar), entran en contacto en la proporción adecuada, posteriormente se separan las fases formadas. Las relaciones de solubilidad influyen en la cantidad de soluto que pasa al disolvente, también influye la cantidad de disolvente utilizado y por la aproximación al equilibrio (eficacia del estadio). En la Figura 12. se muestra un diagrama de este método, este sistema es poco usado ya que no permite una total recuperación del soluto, la recuperación del disolvente es costosa y la concentración del extracto obtenido suele ser baja (Vian & Ocon, 1976).

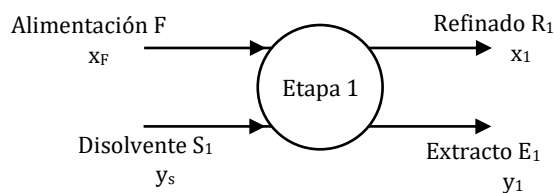


Figura 13. Diagrama de flujo de una extracción en una sola etapa

Fuente: (Treybal, 1980)

Treybal, (1980) indica que la extracción puede ser una operación por continua o por lotes. El diagrama de flujo de la Figura 13. muestra una etapa de extracción. La alimentación másica $F_{masa/tiempo}$ o F , contiene a las sustancias A y C a x_F , fracción peso de C . Ésta entra en contacto

con la masa S_1 de un disolvente, primordialmente B , que contiene y_S fracción mol de C , para dar el extracto en el equilibrio E_1 y el refinado R_1 . La recuperación de disolvente contempla la eliminación del disolvente B a partir de cada corriente de productos. Si el disolvente es B puro ($y_S = 0$), se grafica en el vértice B ; como ya ha sido recuperado de una extracción previa, contiene bajo contenido de A y de C , como se muestra en la localización de S . Cuando S se agrega a F , se produce en la etapa de extracción una mezcla M_1 que, formando en el equilibrio E_1 y R_1 , unidas a través de M_1 (Treybal, 1980). Un balance de materia total es

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

y el punto M_1 puede localizarse sobre la línea FS mediante la regla de mezclado, normalmente es más grato localizar M_1 , calculando su concentración de C . Así un balance de C proporciona

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

de donde se puede calcular x_{M_1} . Mediante otra forma, puede calcularse la cantidad de disolvente para proporcionar cierta ubicación de M_1 sobre la línea FS .

$$\frac{S_1}{F} = \frac{x_F - x_{M_1}}{x_{M_1} - y_S}$$

Las cantidades de extracto y refinado se pueden calcular mediante la regla de mezclado, o mediante el balance de material para C :

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

$$E_1 = \frac{M_1 (x_{M_1} - x_1)}{y_1 - x_1} \quad (1)$$

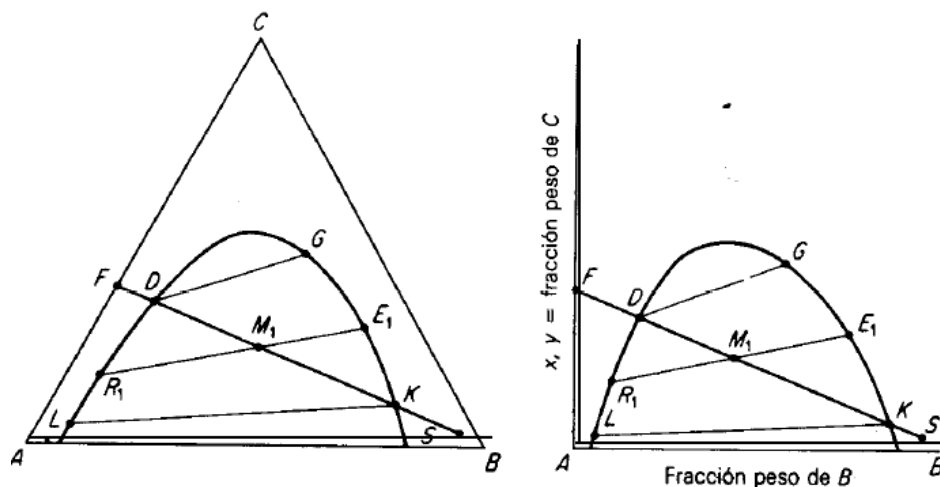


Figura 14. Diagrama de fase de una extracción en una sola etapa

Fuente: (Treybal, 1980).

En una operación de extracción se deben de formar dos fases insolubles, el punto M_1 debe estar dentro del área líquida heterogénea. Al ubicar M_1 en D se encuentra la cantidad mínima de disolvente, proporcionando una cantidad infinitesimal de extracto en G ; al ubicar M_1 en K se encuentra la cantidad máxima de disolvente, proporcionando una cantidad infinitesimal de refinado en L . La concentración mínima posible del disolvente recuperado S del refinado, también es representado por L , el cual deberá tener una concentración más pequeña de C (Treybal, 1980).

2.5.3. Equilibrio líquido

Vian & Ocon, (1976) menciona que la correlación más sencilla, que se aplica a dos líquidos inmiscibles, que entre ellos se distribuye un soluto, se la conoce como ley de Nernst

$$c = Kc' \quad (2)$$

donde K es una constante llamada coeficiente de reparto o de distribución, c y c' corresponden las concentraciones de soluto en las dos fases. Esta ley ideal, sólo se aplica a disoluciones diluidas y siempre y cuando no aparecen fenómenos de disociación y asociación. Existen numerosas

ecuaciones derivadas de la ecuación de la ley de Nernst (2), actualmente no es muy práctica debido a la falta de datos, mediante datos termodinámicos como los dos coeficientes de actividad se puede predecir el equilibrio de distribución. Ni una sola de las ecuaciones anteriores es directamente aplicable ya que los componentes que intervienen en la extracción son miscibles entre sí en diversas proporciones. Para mayor sencillez, se han supuesto constantes la presión y la temperatura y se ha recurrido a la representación gráfica. El gráfico más utilizado es el diagrama triangular, rectangular o equilátero, aunque a veces se manejen coordenadas rectangulares (Vian & Ocon, 1976).

2.5.3.1. Coordenadas triangulares equiláteras

Realizar a través de una ecuación matemática sencilla la representación del equilibrio (líquido - líquido) de un sistema isotérmico, ternario es casi imposible, la mejor representación son las gráficas utilizando coordenadas triangulares (Henley & Seader, 1990).

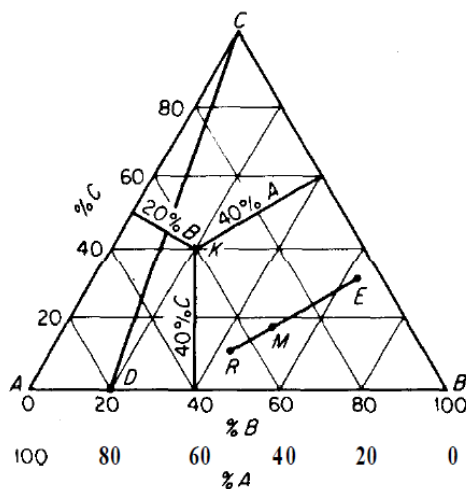


Figura 15. Coordenadas triangulares equiláteras

Fuente: (Treybal, 1980)

Este diagrama constituye un diagrama ternario a una temperatura T por medio de un triángulo equilátero (Vian & Ocon, 1976). La suma de las distancias perpendiculares desde cualquier punto dentro del triángulo hasta cualquiera de los tres lados, es igual a la altura del triángulo. Por ende, sea la altura la composición al 100% y las distancias a los tres lados los porcentajes o fracciones de los tres componentes. Ver Figura 15. Cada vértice del triángulo representa uno de los componentes puros (Treybal, 1980).

Treybal, (1980) menciona que la distancia perpendicular desde cualquier punto, como Ka la base AB , representa el porcentaje de C en la mezcla K ; la distancia a la base AC , el porcentaje de B ; la distancia a la base CB , el porcentaje de A . Entonces, $x_K = 0,4$. Cualquier punto sobre un lado del triángulo representa una mezcla binaria.

Estos diagramas están disponibles para una gran cantidad de sistemas, sin embargo, el más común es el Tipo I, que se muestra en la Figura 16a, los sistemas Tipo II, Figura 16b, son menos comunes (Seader, Henley, & Roper, 2006)

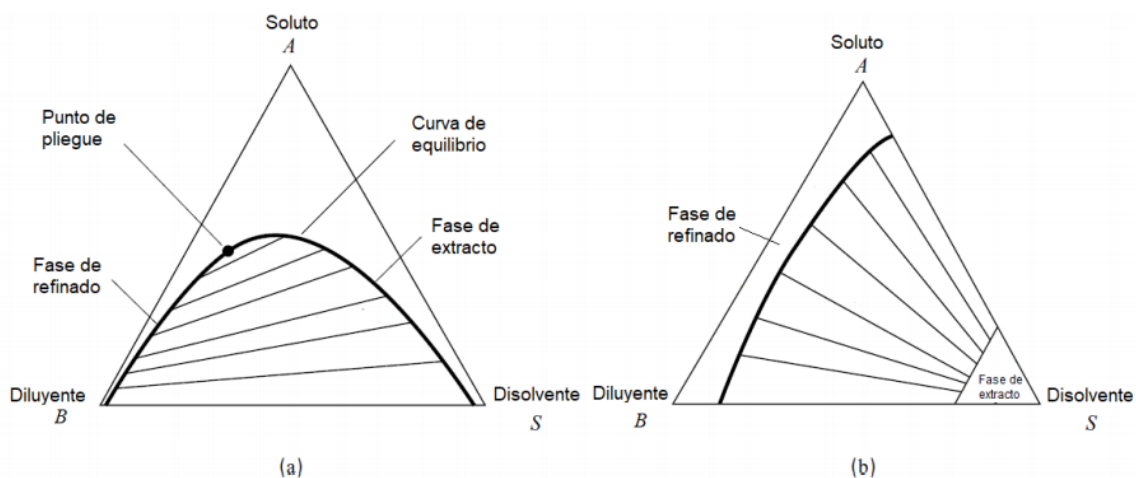


Figura 16. Clases comunes de sistemas ternarios: (a) TIPO I, un par inmiscible; (b) Tipo II, dos pares inmiscibles

Fuente: (Seader et al., 2006)

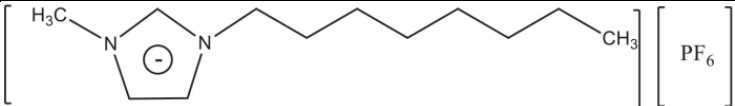
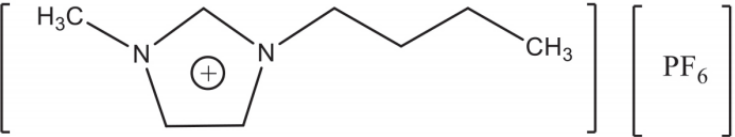
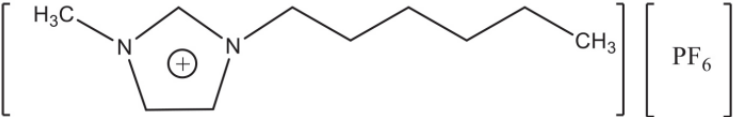
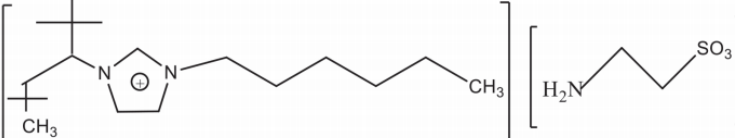
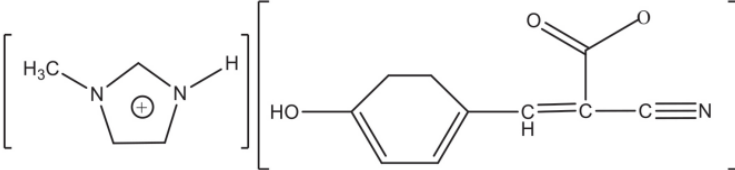
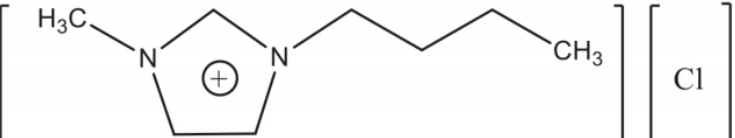
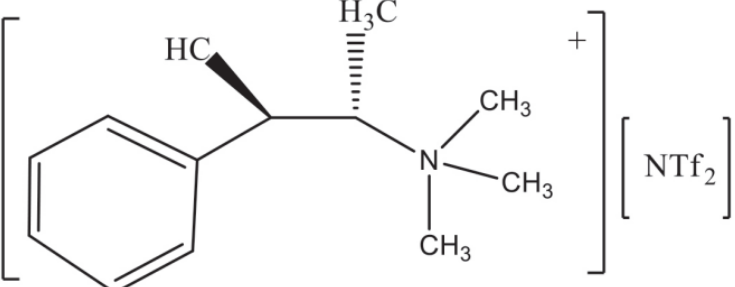
Para el Tipo I existe solamente un sistema ternario de tres líquidos con un par parcialmente soluble, es decir, el soluto se disuelve completamente en el diluyente y el disolvente, mientras que estos solo lo son parcialmente y, en el Tipo II no lo son. Cuanto mayor sea la región de las dos fases en la línea *BS*, mayor será la inmiscibilidad del diluyente y el disolvente esto para los sistemas de Tipo I. También cuanto más cerca este 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* (Seader et al., 2006).

2.6. Líquidos iónicos LI

2.6.1. Generalidades

El término líquido iónico se usa para una clase químicos, compuesto enteramente de iones con temperaturas de punto de fusión por debajo de los 100 °C (Gutiérrez-Hernandez & J.P, 2013). El intervalo de punto de fusión de este grupo de sales orgánicas se encuentra por debajo del punto de ebullición del agua, y próximo a la temperatura ambiente. (Franco-Vega, Palou, Ramírez-Corona, & López-Malo, 2014). Mediante técnicas simples como la destilación flash o el stripping se puede recuperar el solvente, por lo tanto su aplicación para procesos de extracción es prometedora debido a su naturaleza no volátil (Meindersma et al., 2005). Los LIs poseen un alto grado de combinaciones de catión/anión que les otorga la posibilidad de ajustar sus propiedades para satisfacer demandas específicas y optimizar sus propiedades fisicoquímicas, están compuestas un anión orgánico o inorgánico y por un catión orgánico grande (Passos, Freire, & Coutinho, 2014; Chu et al., 2008). En la Tabla 7. se indican los LI más representativos:

Tabla 7.*Estructura y nombre de algunos LI representativos*

NOMBRE	ESTRUCTURA
1-octil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	
1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	
1-hexil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato	
Poli(VHIM-TAURATO)	
Metilimidazolio-ciano-4-hidroxi-benato	
Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio	
N,N-dimetilepedrinio bis (trifluorometilsulfonil)amida	

Fuente: (Franco-Vega et al., 2014).

2.6.2. Composición

Están conformados por aniones poliatómicos y cationes orgánicos, unidos por interacciones más débiles que las sales convencionales, los cationes y aniones son muy asimétricos y voluminosos. Normalmente los cationes son de naturaleza aromática nitrogenado y heterociclos nitrogenados, entre ellos destacan tetraalquilfosfonio, tetraalquilamonio, N-alkilpiridinio, N,N'-dialquilimidazolio. Los aniones normalmente están conformados por diferentes elementos químicos, como son trifluoroacetato, triflimida, hexafluorofosfato, tetrafluoroborato (García Bernal et al., 2011).

2.6.3. Nomenclatura

Aunque con la nomenclatura de IUPAC se pueden identificar los componentes aniónicos y catiónicos de la mayoría de los líquidos iónicos, la abreviación es importante debido a sus largos nombres. Se representan dentro o no de corchetes, de esta manera los LIs suelen tener varias abreviaciones al representar la cadena alquilo del catión como se muestra en la Figura 17. (Chiappe & Pieraccini, 2005).

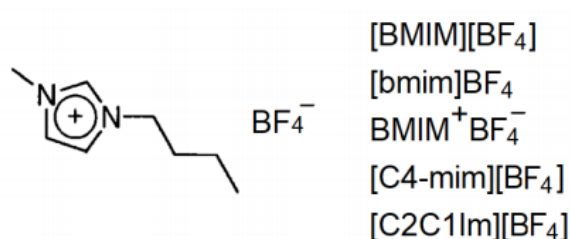


Figura 17. Representación y abreviatura para el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio

Fuente: (Chiappe & Pieraccini, 2005)

Los aniones se dividen en cuatro grupos y se nombran según sus principios generales: (a) sistemas basados en aniones como el tetrafluoroborato [BF_4]⁻, el hexafluorofosfato [PF_6]⁻,

hexafluoroantimoniato $[SbF_6]^-$ y similares; (b) sistemas basados en sales inorgánicas tales como bromuro $[Br^-]$, cloruro $[Cl^-]$, y similares; (c) sistemas basados en aniones tales como alquilsulfonatos y alquilsulfatos y (d) sistemas basados en aniones como el bis (trifluorometilsulfonil)imida $[(CF_3CO_2)_2N]^- \equiv [Tf_2N]^-$, trifluorometilsulfonato $[CF_3SO_3]^-$, trifluoroetanoato $[CF_3CO_2]^-$, entre otros. (Chiappe & Pieraccini, 2005). Se usa la abreviatura “Py” para referirse a cationes de tipo piridinilo, “Im” se emplea para referirse a cationes de tipo imidazolio, “Pyr” para cationes de tipo pirrolidinio, esto para el grupo catiónico.

Para algunos sistemas se usa las abreviaturas de tipo acrónimo, donde, las cadenas alquílicas se describe con las iniciales de su nombre según su longitud seguidas por el nombre del grupo catiónico. Welton y Hallet establecieron una forma esquemática de describir los LIs donde se emplea un sistema alfanumérico donde se usa la letra C con un subíndice numérico que indica el número de átomos de carbono. Asumiendo que las cadenas alquílicas son saturadas y lineales, mediante un superíndice se indica la posición, sabiendo que están unidas al heteroátomo del catión (Verdía, 2012). El catión 1-etil-3-metilimidazolio se abreviara como $[C_2C_1Im]^+$ y el catión 1-etil-3,5-dimetil-2-pentilpiridinio se abreviara como $[C_2^1C_1^3C_1^5C_5^2Py]^+$ (Rodríguez, 2017).

2.6.4. Propiedades fisicoquímicas

Salvador, (2008) menciona algunas propiedades y la relación con su estructura, las mismas que se exponen a continuación.

- **Baja presión de vapor.** Poseen una interacción coulombica débil a diferencia de las sales fundidas, esto limita la formación de suficientes pares iónicos para que se produzca la volatilización de las sales, por lo tanto su presión de vapor es muy baja. Gracias a esto no se

evaporan y los hace fácilmente manejables, son muy atractivos para la sustitución de los disolventes orgánicos volátiles tradicionales. Se pueden recuperar sustratos disueltos o productos disueltos en los LI, mediante la destilación, extracción líquido – líquido.

- **Amplio intervalo de estabilidad térmica.** Dependiendo de la naturaleza de los iones de los LIs el límite máximo de temperatura esta entre 350 y 400°C.
- **Estabilidad química.** Son compuestos químicamente inertes y no inflamables.
- **Bajo punto de fusión.** Dependiendo casi por completo de su simetría, del su tamaño, de su carga y de la distribución de la misma, el punto de fusión suele estar por debajo de la temperatura ambiente, incluso algunas veces ser de -100 °C. Así, al incrementar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión, al incrementar la simetría se incrementa el punto de fusión ya que se consigue mayor empaquetamiento de los mismos. La deslocalización y la presencia de puentes de hidrógeno incrementan el punto de fusión, esto con respecto a la carga.
- **Densidad superior a la del agua.** Varía entre 1.12 g/cm^3 y 2.24 g/cm^3 .
- **Viscosidad elevada.** En el rango de 10-500 cP, superior a la viscosidad de los disolventes moleculares.
- **Buenas propiedades electroquímicas.** Buena conductividad eléctrica, también son estables a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales.
- **pH variable.** Pueden ser ácidos, neutros o básicos.
- **Elevado poder de disolución.** Poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta, eso de acuerdo las medidas solvatocrómicas, por ende se consideran disolventes polares. Pueden usarse en diversas aplicaciones ya que solvatan una gran variedad de especies, tanto inorgánicas y orgánicas. Cuando la constante dieléctrica es mayor de seis, excluyendo el caso

del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el LI, ya que la solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos depende de esta.

2.6.5. Estructuras de los cationes

Los LI más comunes son los procedentes de cationes tipo N,N-dialquilpirrolidinio, alquilimidazolio, alquilfosfonio, N-alquilpiridinio, alquilamonio, siendo los LIs con cationes de tipo imidazolio con los que se experimenta más ampliamente. Este tipo de cationes tienen una estructura electrónica con propiedades únicas en su anillo aromático, se describe como una configuración de cuatro electrones deslocalizados en tres centros a lo largo del grupo $N1 - C2 - N3$, un doble enlace entre los carbonos cuatro y cinco, en el lado opuesto del anillo, y una deslocalización débil en el centro del anillo (Figura 18.). Los átomos de hidrógeno en las posiciones dos, cuatro y cinco soportan prácticamente la misma carga, pero el átomo de carbono en la posición dos está cargado positivamente, debido al déficit electrónico en el enlace $C = N$, mientras que los carbonos $C - 4$ y $C - 5$ son prácticamente neutros. Esto induce que el átomo de hidrógeno en posición dos tenga una acidez de Lewis alta (como resultado de la carga positiva deslocalizada), que es una de las claves para entender las propiedades de este tipo de LI. Además, la acidez de este átomo de hidrógeno en posición dos beneficia la formación de enlaces de hidrógeno (Verdía, 2012).

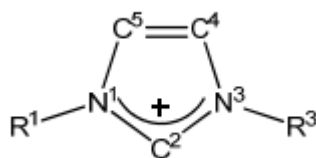


Figura 18. Denotación y estructura electrónica de los cationes de tipo 1,3-dialquilimidazolio

Fuente: (Verdía, 2012)

Existen otras interacciones que también desempeñan un papel importante cuando los LI están en estado cristalino, como contactos $C - H \cdots \pi$ entre átomos de hidrógeno del catión y los grupos bencílicos del anión. El análisis cristalográfico indica que este tipo de contactos débiles son las interacciones principales en estos compuestos. Es importante tomar en consideración que aunque las interacciones coulombicas en una sal orgánica no se modifican de forma importante al pasar a estado líquido si las posiciones de los iones no se ven alteradas elocuentemente, las interacciones de corto alcance sí cambian de forma importante. Esto es debido a que suelen ser direccionales y su orientación puede perturbarse considerablemente al cambiar de estado (Dean, Pringle, & MacFarlane, 2010).

En los cationes, la movilidad de torsión de los grupos alquílicos puede dar lugar a equilibrios conformacionales. Por ejemplo, las conformaciones trans-trans y trans-gauche¹ de la cadena de n-butilo en $[C_4C_1Im]^+$ dan lugar a diferentes polimorfos cristalinos. Es muy probable que la presencia de dichos polimorfos afecte a la estructura líquida y tenga secuelas de largo alcance en las propiedades del LI pudiendo incluso dar lugar a fluidos nano estructurados. En los últimos tiempos se ha incrementado de forma considerable el interés en nuevos tipos de cationes tales como los derivados de productos naturales o los cationes con cadenas funcionalizadas, bien con grupos fluorinados, polares, quirales, entre otros., que producen una variación significativa en las propiedades de los LI, estos podrán ser empleados y optimizados para aplicaciones específicas (Payagala & Armstrong, 2012).

¹ Se refiere a isómeros conformacionales (conórmeros) donde dos grupos vecinales están separados por un ángulo de torsión de 60 °

2.6.6. Estructura de los aniones

Los LIs más utilizados durante varios años son los basados en los aniones $[AlCl_4]^-$, $[PF_6]^-$ y $[BF_4]^-$, aun en la actualidad siguen siendo muy empleados, debido a que son sencillos de preparar y purificar. Sin embargo en presencia de agua el uso de LIs con estos aniones puede ser muy problemático, ya que pueden hidrolizarse liberando ácidos corrosivos y tóxicos como *HCl* o *HF* (Wasserscheid, van Hal, & Bösmann, 2002).

Por ejemplo Verdía, (2012) menciona que el hexafluorofosfato de 1-butil-metilimidazolio, $[C_4C_1Im][PF_6]$, se hidroliza completamente tras 8 horas cuando se calienta a 100 ° C en presencia de un exceso de agua, formándose *HF* y ácido fosfórico. El uso de estos aniones debería quedar limitado a aplicaciones que se realicen en condiciones totalmente anhidras. Los aniones de tipo haluro también se hidrolizan. Por otro lado, los LIs con aniones de tipo toluensulfonato, nitrato, nitrito y bencilsulfonato presentan puntos de fusión por arriba de 40 ° C, lo que problematiza su empleo en muchas aplicaciones.

En los últimos años se han empleado con éxito LI tanto con aniones perfluorinados más complejos como el trifluoroacetato $[CF_3COO]^-$, trifluorometanosulfonato, $[Tf_2O]^-$ o el bis (trifluorometanosulfonil) amiduro $[NTf_2]^-$. En esta clase de aniones el efecto electrón-atrayente de los átomos de flúor ayuda a deslocalizar la carga aniónica, en mayor medida cuanto más cerca de la misma se encuentre los átomos de flúor. El $[NTf_2]^-$ es un ejemplo de equilibrio conformacional en el anión, ya que presenta conformeros cis- y trans- (Figura 19). Para el LI $[C_1C_1Im][NTf_2]$ la forma trans- prevalece en el estado líquido, mientras que en la estructura cristalina prevalece la forma cis-. Los diferentes entornos estéricos y electrónicos de ambos

conformeros pueden ocasionar importantes consecuencia sobre las propiedades de estos LI y ayudar a explicar los bajos p.f. y viscosidades de estos (Verdía, 2012).

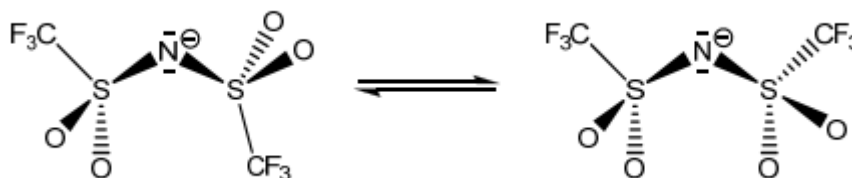


Figura 19. Equilibrio conformacional del anión [NTf₂], con los grupos CF₃ en posiciones trans (izquierda) y cis (derecha) entre sí

Fuente: (Verdía, 2012)

A pesar de este efecto, en muchas ocasiones es preferible sintetizar LI que no contengan halógenos debido a problemas de tipo ambiental y/o económico. Se han preparado muchos LI con aniones de este tipo, tales como sulfato y alquilsulfatos, alquilsulfonatos, tosilato, dicianamida o acetato, entre otros. En los últimos tiempos está atrayendo mucha atención la síntesis de LI con nuevos tipos de aniones, tales como los derivados de productos naturales, como aminoácidos, o con aniones con nuevas propiedades como los aniones magneto activos de complejos metálicos (Yoshida & Saito, 2010).

2.6.7. Aplicaciones.

Los LIs durante los últimos años se han utilizado o experimentado, en por poco todos los campos de la química. En un principio se los usaba con fines electroquímicos, con el pasar de os años se incrementó el conocimiento de sus propiedades y sus posibles modificaciones, actualmente es de gran interés su uso para aplicaciones concretas. Se los conoce como disolventes más “verdes” al compararlos con los disolventes tradicionales (Rodríguez, 2017).

En la última década ha ocurrido un progresivo impulso en el uso de los LI como disolventes. Así, su capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad y su elevado poder solvente, lo ha hecho competitivo en procesos de absorción de gases y en extracción líquido-líquido tradicional (García Bernal et al., 2011). El uso de estos reduce el consumo de energía y la generación de residuos (Rodríguez, 2017).

Además de ser ventajosos como disolventes, también pueden operar como catalizadores transferencia o ácido-base (de Los Rios et al., 2010). Mejora la eficiencia económica del proceso ya que los LI se sintetizan con el propósito de que alguno de sus iones pueda actuar como catalizador, pudiendo ser recuperados y reutilizados en varias ocasiones (Zlotin & Makhova, 2010). También son de suma importancia en órgano-catálisis asimétrica si el LI posee un ion quirál, induciendo estereoselectividad en reacciones asimétricas (Fischer, Sethi, Welton, & Woolf, 1999). La formación de un enlace de hidrógeno entre el catión del LI y el grupo carbonilo de un anhídrido produce buenos resultados en la acetilación de alcoholes (Gholap, Venkatesan, Daniel, Lahoti, & Srinivasan, 2003).

Los LI se aplican notoriamente tanto en el uso, almacenamiento y producción de la energía (Wishart, 2009). Esto gracias su alta estabilidad térmica y el amplio rango en el que se encuentran en estado líquido. Vijayaraghavan, Surianarayanan, & MacFarlane, (2004) observaron que los LI la descomposición exotérmica de los productos y reducían el auto-calentamiento de las reacciones, siendo esta la principal fuente de emanación de gases tóxicos (López-González, Valverde, Sánchez, & Sanchez-Silva, 2013).

Los LI tienen las propiedades que requiere un buen lubricante, pueden reducir la fricción y el desgaste en contactos cerámico-cerámico, metal-cerámico y metal-metal (Qu, Blau, Dai, Lou, & Meyer III, 2009).

2.6.8. LI en la industria

En la actualidad los LIs se emplean como intermedios de reacción, catalizadores o soportes. A continuación se muestran los procesos a nivel industrial y las compañías que accedieron incorporar líquidos iónicos en sus procesos (Díaz Alvarez, Martínez Rey, & Barrero Acosta, 2012). En la Tabla 8. se muestran algunos de estos procesos.

Tabla 8.

Aplicaciones industriales de LI

Empresa	Proceso	Acción del LI	Escala de aplicación
BASF	Eliminación de ácidos	Auxiliar	Comercial
	Destilación extractiva	Extractor	Planta piloto
Linde	Compresión de gases	Pistón para líquidos	Planta piloto
Solar Millennium	Acumulador energético	Disolvente/Reactivo	Comercial
Arkema	Fluoración	Disolvente	Planta piloto
Chevron Phillips	Oligomerización de olefinas	Catalizador	Planta piloto
Eli Lilly	Escisión de éteres	Catalizador/Reactivo	planta piloto

Fuente: (Díaz Alvarez et al., 2012)

Rodríguez, (2017) describe algunos de estos procesos, los cuales se presentan a continuación, los resultados superan con mucho las expectativas creadas.

Eliminación de Ácidos: Proceso BASIL.- El proceso BASIL, implementado por BASF sintetiza alcoxifenilfosfinas en un sistema bifásico sin producción de sólidos, utiliza C_1Im , que se protona con el HCl formado en la síntesis $[C_1Im][Cl]$, no miscible con el crudo de reacción y líquido a temperatura ambiente. Con un rendimiento del 98%.

Destilación Extractiva.- Los sistemas agua-etanol o agua-tetrahidrofurano, forman azeótropos que es uno de los problemas más habituales en la industria, BASF busca dar solución este problema mediante el rompimiento eficaz del azeótropo y reduciendo el consumo, en energía y equipamiento. Los LIs líquidos iónicos higroscópicos, captan el agua, permitiendo que el otro compuesto pueda ser destilado en su estado puro.

Compresión de gases.- La utilización de aceites o sales disueltas en los pistones que introducen los gases en los cilindros comercializados, ocasionan diversos problemas, por tanto LINDE emplea LIs en los pistones.

Acumulador energético.- Los LIs poseen alta capacidad calorífica y baja presión de vapor, por tanto, SOLAR MILLENNIUM, sustituye las soluciones salinas con estos, evitando la evaporación del agua de las disoluciones y problemas derivados de los depósitos salinos como la corrosión.

2.7. Análisis PONA

Según George J & Abdullah M, (2004):

La técnica más potente y ampliamente utilizada para el análisis de hidrocarburos en naftas o reformados es la cromatografía de gases (GC). Este es un método de separación en el que la muestra se inyecta en una corriente de gas portador, generalmente helio, y se lleva a través de una columna capilar dedicada que permite el transporte de las diferentes moléculas a diferentes velocidades (Figura 20).

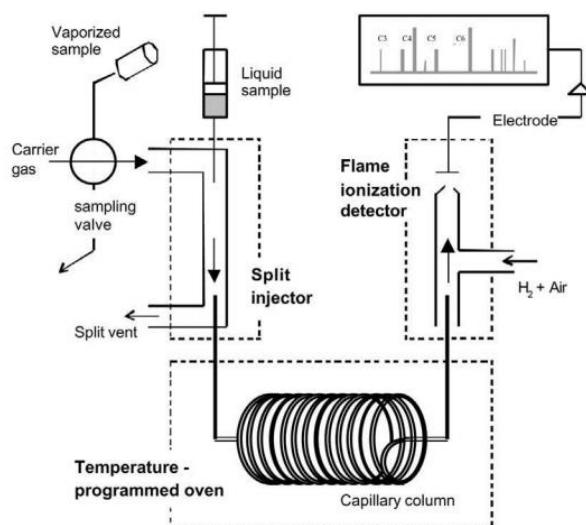


Figura 20. Esquema de la cromatografía de gases (GC) con muestreo de gas / líquido, inyección dividida y detección de ionización de llama (FID).

Fuente: (George J & Abdullah M, 2004)

Las muestras pueden ser gaseosas o líquidas. Un inyector dividido ajustable puede reducir considerablemente la cantidad de muestra y, por lo tanto, evitar la sobrecarga de la columna y los problemas de separación subsiguientes. Las columnas de metilsiloxano reticuladas, no polares, dan tiempos de elución cercanos al orden de punto de ebullición creciente. Las columnas tienen diámetros de 0.1 a 0.5 mm y la longitud varía desde unos pocos metros hasta 100 m. Un detector de ionización de llama crea y detecta una señal proporcional a la concentración de cada hidrocarburo cuando los componentes salen de la columna. Funciona recolectando (mediante un electrodo) los iones de la llama producida durante la combustión del hidrocarburo. La respuesta del detector es aproximadamente proporcional al peso del carbono presente, lo que simplifica enormemente el análisis cuantitativo.

La tasa de transporte de hidrocarburos a través de la columna depende de la velocidad del gas portador, ajustada por la presión del inyector y la temperatura del horno. Los hidrocarburos más ligeros (metano y etano) se transportan muy rápidamente a través de la columna y la

separación requiere una temperatura baja (ambiente). Por otro lado, los aromáticos más pesados necesitan una temperatura de 200 °C o más para no adsorber con fuerza en el frente de la columna. Por lo tanto, se requiere un programa avanzado de temperatura y una selección de presión de columna para optimizar la separación y el consumo de tiempo de un análisis de GC. El material y la longitud de la columna, la temperatura del detector, el tipo de gas portador y el caudal dividido también afectan la separación.

La cromatografía de gases no es un método de identificación. Para identificar la gran cantidad de picos en el cromatograma, el sistema debe ser calibrado. Esto se puede obtener mejor acoplando un espectrómetro de masas a la salida de la columna de una configuración cromatográfica idéntica (cromatografía de gases - espectrometría de masas, GCMS). La mayoría de los picos resueltos se identifican a partir de las bibliotecas de espectros de MS.

Tabla 9.

Análisis PONA de los hidrocarburos C₅-C₁₂ según ASTM D5134

Columna	50 m de metilsiloxano entrecruzado
Temp. programada	358 °C (30 min) → 200 °C, 2 °C/min (20 min)
Gas portador	Helio, 215 kPa
Inyector	Split, 200 mL/min; T = 200 °C
Detector	FID; T = 250 °C
Tamaño de muestra	0.1 μL (líquido)

Fuente: (George J & Abdullah M, 2004)

ASTM D5134 es un método de GC para el análisis de PONA en naftas y reformados (C₅-C₁₂). El método, descrito en la Tabla 9, se limita a naftas, reformados y alquilatos en serie recta porque el contenido de olefina se limita al 2% y todos los componentes que eluyen después de n-nonano se recogen como un pico. El tiempo de análisis es de 122 min.

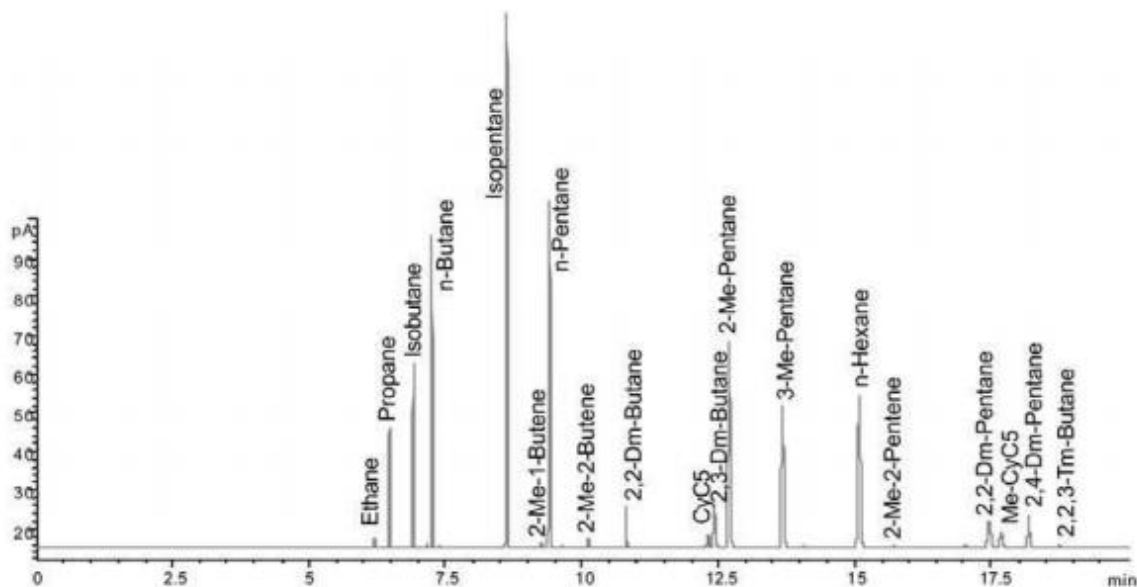


Figura 21. Cromatograma de reformado (muestra líquida) utilizando el método GC que se muestra en la Tabla 10.

Fuente: (George J & Abdullah M, 2004)

En la Figura 21 se muestra un cromatograma con picos identificados obtenidos usando este método en una muestra de reformado. La detección de la mayoría de los compuestos individuales es importante para la comprensión de la química involucrada en el reformado catalítico.

Resumiendo el análisis PONA es el análisis de mezclas de hidrocarburos por separación y cuantificación de fracciones según el número de carbono o el tipo de hidrocarburo. El análisis se puede realizar en diversos tipos de hidrocarburos, incluida la nafta, productos derivados del petróleo; gasolina combustible para automóviles, gasolina reformada, gasolina craqueada catalíticamente (gasolina FCC). PONA es un acrónimo de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos (SHIMADZU, 2019).

2.8. Análisis de nitrógeno total – Método Kjeldahl

El método Kjeldahl fue inventado en 1883 por John Kjeldahl, este método se aplica en una extensa variedad de trabajos para los análisis de cultivos, aguas, alimentos, bebidas, piensos, grano, carnes y otros. Este método no necesita equipos sofisticados y un técnico poco experimentado puede llevarlo a cabo. El método consta de tres etapas: digestión – destilación – titulación (JP SELECTA S.A., 2012).

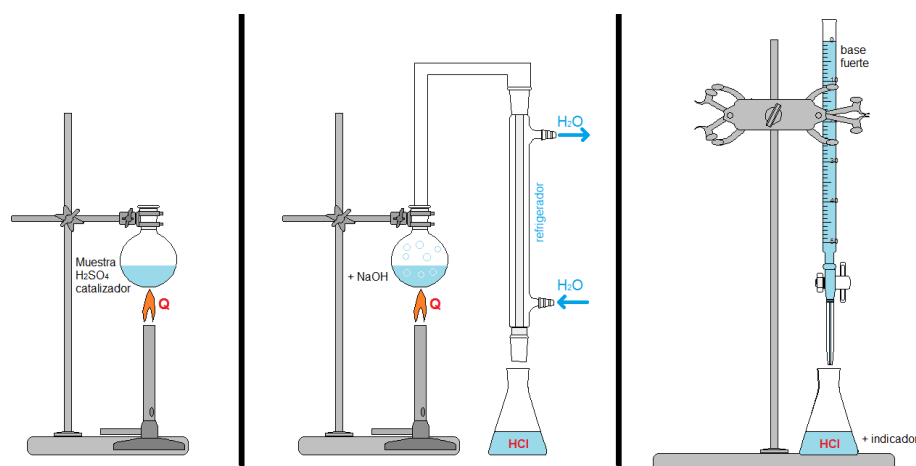
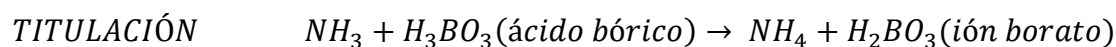
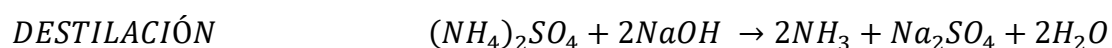
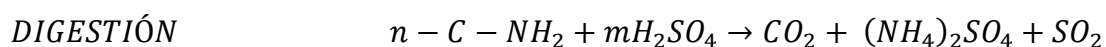


Figura 22. Esquema básico del método Kjeldahl.
Fuente: (Vídeoquímica, 2015)

En la DIGESTIÓN, la cantidad de sales para incrementar la temperatura de ebullición de ácido, la cantidad calor transferida, el catalizador empleado y el tiempo de la digestión determinan la velocidad de la reacción y de la descomposición de nitrógeno en sulfato de amonio. La variación de cualquiera de estos parámetros tiene influencia sobre el resto. Al adicionar las sales se incrementa la temperatura de ebullición del H_2SO_4 . La digestión se realiza en tres pasos; se empieza

la digestión evaporando agua a 150°C, esto en función de la cantidad de agua de la muestra. Posteriormente se realiza un paso entre 270 y 300°C, las dos entre 15 y 30 minutos con el fin de reducir la producción de humos blancos. Continuar la digestión a 400°C entre 60 y 90 minutos. En la DESTILACIÓN, se diluye el producto con agua libre de amoníaco. Gran parte del NH_3 es destilado y atrapado en la solución ácida durante los 5 a 10 primeros minutos de ebullición, pero dependiendo del volumen de la mezcla se recupera entre 20 y 140 mL de condensado y conseguir una completa recolección del nitrógeno. En algunos casos se alarga la destilación produciendo mayor cantidad de agua, esto no interfiere con los resultados a la hora de valorar. En la TITULACIÓN el ácido bórico atrapa el gas de NH_3 y forma un complejo amoníaco-bórico. Cuando el NH_3 es atrapado cambia el color de la solución receptora. Se valora el destilado con HCl o H_2SO_4 hasta el cambio de color (punto final: pH 4.65). Se pueden manejar diferentes indicadores para conseguir un viraje lo más pronunciado y limpio.

2.9. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Cuando la radiación IR pasa a través de una muestra, la radiación absorbe algo de radiación y la pasa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa una “huella digital” molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopia infrarroja surge debido a que diferentes estructuras químicas (moléculas) producen diferentes huellas digitales espectrales. El FTIR utiliza interferometría para registrar información sobre un material colocado en el haz de IR. La Transformada de Fourier da como resultado espectros que los analistas pueden usar para identificar o cuantificar el material (Bradley, 2019).

La interacción entre la radiación electromagnética y las moléculas son los fundamentos en que se basa la espectroscopia molecular. Dependiendo de la región del espectro en la que encuentra

esta interacción tendrá una naturaleza diferente: rotaciones moleculares, vibraciones moleculares y excitación de electrones. La molécula cambia su estado de energía rotacional y vibracional al absorber la radiación infrarroja. Las transiciones entre dos estados rotacionales requieren muy poca energía, por lo que solo es posible observarlas específicamente en el caso de muestras gaseosas, para muestras sólidas y líquidas sólo toman en cuenta los cambios entre estados de energía vibracional (Macho Aparicio, 2002).

Los patrones en los espectros ayudan a identificar la muestra, ya que las moléculas exhiben huellas digitales específicas de IR. Este análisis puede ser una herramienta de un solo propósito o un instrumento de investigación altamente flexible. Con el FTIR configurado para usar un dispositivo de muestreo específico (transmisión o ATR, por ejemplo), el espectrómetro puede proporcionar una amplia gama de información (Bradley, 2019):

- Más comúnmente, la identificación de un desconocido.
- Información cuantitativa, como aditivos o contaminantes.
- Información cinética a través del crecimiento o decadencia de las absorciones infrarrojas.
- O información más compleja cuando se combina con otros dispositivos como TGA, GC.

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL Y MÉTODOS DE ANÁLISIS

3.1. Introducción

En este capítulo se presentan los aspectos metodológicos del trabajo de titulación. Se expone la perspectiva metodológica que se adoptó, y el diseño metodológico de las diferentes fases. Iniciando con la descripción de materiales, equipos y reactivos empleados; se justificara el porqué de las condiciones de operación utilizadas en el presente trabajo.

3.2. Materiales, equipos y reactivos

Los ensayos se realizaron en los Laboratorios de la Carrera de Ingeniería Petroquímica de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE extensión Latacunga. Los materiales y equipos que se usaron para el desarrollo de este trabajo pertenecen a la institución antes mencionada. Para la importación de reactivos se usó el servicio de Espectrocrom Cia. Ltda., el cual adquirió los reactivos de SIGMA-ALDRICH y MERCK, mientras que la nafta pesada fue muestreada en la Refinería Estatal de Esmeraldas.

En los ensayos de extracción de N los líquidos iónicos fueron utilizados tal y como fueron proporcionados por el suministrador, sin someterlos a ningún proceso de purificación adicional.

3.2.1. Materiales

- Balón aforado de 50 mL y 100 mL.
- Vaso de precipitación de 150 mL y 250 mL.
- Pipetas volumétricas de 10 mL, 15 mL y 20 mL.
- Embudo de separación de 50 mL.

- Probetas de 10 mL, 25 mL y 50 mL.
- Embudo de vidrio.
- Termómetro de mercurio de -10 a 110°C
- Agitador magnético.
- Pera de succión.
- Frascos de vidrio ámbar con contratapa de 30 mL y 50 mL.
- Botellas graduadas de 500 mL y 1000 mL.
- Tubos de ensayo.
- Pipeta Pasteur.

3.2.2. Equipos

- Balanza analítica digital, marca BOECO
Modelo BPS 40 plus.
Max 750 g. min 20 mg.
Precisión del 0.001 g.
- Plancha calefactoras con agitador magnético, marca BOECO.
Rango de velocidad 60-1100 rpm.
Max. Temp. 450 °C.
Serial COE 8054 100.
- Densímetro, marca Mettler Toledo Densito 30PX.
Resolución de 0.0001 g.cm⁻³
Rango de medición de 0-2 g.cm⁻³ y 5 - 35 °C
- Espectrofotómetro de infrarrojo Perkin Elmer modelo Spectrum two RX1 FT-IR UV/VIS serie 413841/14, perteneciente al DPEC de la Universidad Central del Ecuador.

Rango de barrido 400 a 6000 cm^{-1} y resolución de 4 cm^{-1}

- Cromatógrafo Agilent Technologies modelo 7890^a, perteneciente al DPEC de la Universidad Central del Ecuador.

COLUMNA:

Descripción: DHA-Fe

Film: 0,5 micrometros

Max. temperatura: 325°C

L (m): 50

ID (mm): 0,25

- Analizador Micro Kjeldahl, J.P Selecta serie 40000630 del Laboratorio Total Chem de la ciudad de Ambato.

3.2.3. Reactivos

- Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio, suministrado por SIGMA-ALDRICH.

Pureza $\geq 98.0\%$

No. CAS 370865-89-7

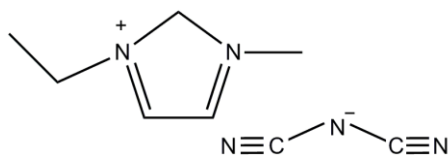


Figura 23. Estructura de Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio.

Fuente: (Larriba Martinez, 2015)

- Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio, suministrado por MERCK.

Pureza $\geq 98.0\%$

No. CAS 448245-52-1

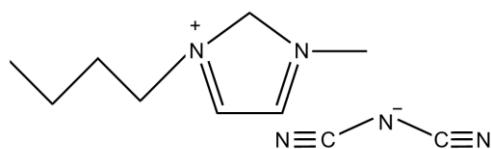


Figura 24. Estructura de Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio.

Fuente: (Larriba Martinez, 2015)

- bis (trifluorometilsulfonil) imida de 1-butil-3-metilimidazolio, suministrado por MERCK.

Pureza $\geq 98.0\%$

No. CAS 174899-83-3

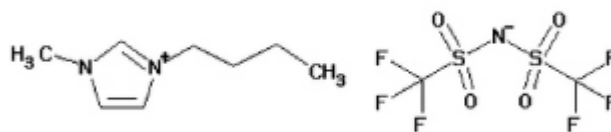


Figura 25. Estructura de bis- (trifluorometilsulfonil) imida 1-butil-3-metilimidazolio.

Fuente: (Merck, 2019)

- Agua destilada.

3.3. Muestreo de nafta pesada.

Mediante el Convenio Marco de Cooperación Interinstitucional entre EP PETROECUADOR y la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE se obtuvo la aprobación para la obtención de nafta pesada en la Refinería Estatal de Esmeraldas perteneciente a la empresa pública Petroecuador (EP PETROECUADOR), de esta manera la empresa permitió el muestreo de tres litros de nafta pesada. Con lo cual se garantiza la autenticidad y proveniencia de la misma. En el Anexo 1 se puede corroborar la aceptación por parte de EP PETROECUADOR para el muestreo.

El muestreo se realizó en base a la norma INEN 0930: PETROLEO CRUDO Y SUS DERIVADOS. MUESTREO que detalla la práctica estándar para el muestreo manual de petróleo

y/o productos derivados. El tanque de almacenamiento Y-T8057 corresponde al almacenamiento de nafta pesada, en el cual se muestro mediante un ladrón tipo botella de un litro, a diferentes niveles: superior, media e inferior, para obtener una muestra compuesta.

La muestra fue colocada en una botella de vidrio color ámbar y sellada herméticamente, el transporte se realizó en una caja térmica con bloques plásticos de hielo esto debido a que la muestra contiene compuestos volátiles, el almacenaje se lo realizo en un refrigerador a una temperatura en el rango de 0 a 5 °C.

3.4. Diseño experimental de dos factores ($a \times b$)

Las combinaciones de los factores para la extracción de nitrógeno de nafta pesada, se establecen mediante un diseño experimental de dos factores $a \times b$. Con este tipo de diseño se pueden estudiar los efectos individuales y el efecto de interacción de ambos factores. La extracción de nitrógeno de nafta se investigó mediante la variación dos factores: el factor a es el líquido iónico con tres niveles y el factor b es la proporción másica LI: nafta pesada con cinco niveles.

Tabla 10.

Diseño experimental $a \times b$

		FACTOR A: PROPORCIÓN MÁSCICA LI: NAFTA PESADA					
		a1	a2	a3	a4	a5	
		1:5	1:4	1:3	1:2	1:1	
FACTOR B: LÍQUIDOS IÓNICOS	b1	Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio	a1xb1	a2xb1	a3xb1	a4xb1	a5xb1
	b2	Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio	a1xb2	a2xb2	a3xb2	a4xb2	a5xb2
	b3	Bis-(trifluorometilsulfonyl)imida 1-butil-3-metilimidazolio	a1xb3	a2xb3	a3xb3	a4xb3	a5xb3

En este trabajo se no realizarán réplicas de todos los ensayos debido al alto costo de los LI, pero se realizara una réplica del ensayo que arroje mejor eficiencia de extracción. La matriz del diseño está representada por la Tabla 10.

3.4.1. Factores para la extracción

3.4.1.1. Líquidos iónicos

Gracias a una extensa revisión bibliográfica que se menciona en la justificación de este trabajo, en donde se han analizado las conclusiones de los trabajos publicados hasta la fecha sobre extracción de N con LIs, se ha seleccionado trabajar con LIs basados en los aniones dicianamida y bis- (trifluorometilsulfonil)imida, se ha seleccionado trabajar con el catión imidazolio ya que presenta buenas propiedades extractivas de N, los LIs basados en este catión muestran una menor viscosidad y una mayor selectividad aromático/alifático que otros cationes.

Para la selección de la longitud de cadena alquílica en el catión imidazolio, se ha tenido en consideración que un incremento en la longitud de esta cadena reduce el valor de la selectividad aromático/alifático, aumenta la viscosidad y reduce la densidad (Arce, Earle, Rodríguez, & Seddon, 2007; Jacquemin, Husson, Mayer, & Cibulka, 2007). Los LIs a ser aplicados en la extracción de N de corrientes de refinería se deberán seleccionar líquidos iónicos con cationes imidazolio con cadenas alquílicas de poca longitud (Larriba Martinez, 2015).

Por lo tanto, los tres líquidos iónicos seleccionados han sido los siguientes:

- Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio [EMIM][N(CN)₂]
- Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [N(CN)₂]
- Bis (trifluorometilsulfonil)imida 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][Tf₂N]

3.4.1.2. Proporción másica LI:nafta pesada

El efecto de la proporción LI: combustible modelo (85% hexano, 15% tolueno y piridina) en la eficiencia de eliminación de nitrógeno (piridina) en el combustible modelo no es demasiado sensible a la proporción de LI: combustible modelo, por ejemplo, se obtiene una eficiencia del 98.4% a 1:2, eficiencia del 97.5% a 1:5, lo que favorece la aplicación industrial debido a la alta eliminación de nitrógeno y que se puede realizar con una menor proporción LI: combustible (X. Chen et al., 2014).

Anugwom, Mäki-Arvela, Salmi, & Jyri-Pekka, (2011) afirman que la capacidad de extracción mejora a medida que se incrementa la proporción de LI: combustible modelo (dodecano puro, piridina y carbazol), la capacidad de extracción en una proporción de 1:5 de LI: combustible modelo fue del 70%, al incrementarla a una proporción de 1:1 de LI: combustible modelo la capacidad de extracción fue del 90%. Es evidente que una proporción más alta de LI: combustible modelo no afecta demasiado la capacidad de extracción por lo tanto una proporción 1:5 de LI: combustible modelo es más apropiada.

Una proporción más alta da como resultado una extracción más eficiente es lo que obtuvieron como conclusión Gabrić et al., (2013), donde en una proporción de 1:4 de LI: gasolina FCC se obtiene una eficiencia de extracción de piridina del 35%, en una proporción de 1:1 de LI: gasolina FCC se obtiene una eficiencia del 75%.

Haciendo énfasis a las referencias bibliográficas, en este trabajo se decidió realizar el estudio a diferentes proporciones másicas, 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 y así constatar a que proporción másica y con cual LI se consigue la mejor eficiencia de extracción de nitrógeno.

3.4.2. Parámetros para la extracción

Temperatura

Asumana et al., (2011) estudiaron la extracción de nitrógeno a 20 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C y 55 °C sus resultados revelaron que la eficiencia de extracción de nitrógeno (piridina) no es sensible a la temperatura, por ejemplo, la eficiencia de extracción de nitrógeno se reduce del 72.1% (20 °C) a 69% (55°C), que se puede atribuir a la baja viscosidad de IL, este resultado es deseable para aplicaciones industrial, ya que garantiza la extracción en condiciones ambientales, consumiendo así mucha menos energía.

De la misma manera Zhou et al., (2017) llevaron a cabo diversos experimentos para investigar el efecto de la temperatura en la eficiencia de extracción de nitrógeno básico, la eficiencia de extracción tendió a disminuir al incrementar la temperatura, se redujo de 86.27% (30 °C) a 74.75% (70 °C). Por consecuente la desnitrogenación puede realizarse a temperatura ambiente, haciéndola más deseable para aplicaciones industriales.

La eficiencia de eliminación de nitrógeno (piridina) disminuye de 98.1% (20 °C) a 95.9% (55 °C) en la investigación de Chen et al., (2014) lo que nos reitera que la extracción de nitrógeno se puede realizar a temperatura ambiente, por lo tanto en base a la revisión bibliográfica se estableció 25 °C como temperatura de operación para la extracción de nitrógeno.

Agitación

Se establece en 1100 rpm como velocidad de agitación de operación para la extracción de nitrógeno, basándonos en el estudio realizado por Hansmeier, Meindersma, & de Haan, (2011) donde estudiaron la extracción de compuestos nitrogenados con dicianamida de 3-metil-N-butilpiridinio [3 – mebupy]N(CN)₂, donde obtuvieron porcentajes de extracción de nitrógeno superiores al 99% exhiben los mejores resultados de extracción realizados en combustible

comercial, gracias a Gabrić et al., (2013) se sabe también que a una mayor intensidad de mezcla dará como resultado una mejor transferencia de masa. A una velocidad de mezcla más alta, las resistencias a la transferencia de masa son menores y se produce una mayor área de transferencia de masa. La velocidad de agitación empleada fue seleccionada para garantizar que en el balón se alcanzaba el equilibrio termodinámico entre las fases de extracto y de refinado.

Tiempo de extracción y de decantación

Zhou et al., (2017) establecieron 20 minutos como tiempo de extracción debido que la eficiencia de extracción de nitrógeno básico aumento de 81.5% en cinco minutos a 86.27% en 20 minutos, además la eficiencia de extracción no cambio después de los 20 minutos, lo que indico que el proceso había alcanzado el equilibrio. De la misma manera Gabrić et al., (2013) estableció 20 minutos como tiempo de extracción, ya que a este tiempo se obtuvo la máxima eficiencia de extracción. Asumana et al., (2011) menciona que los LI [BMI] $[N(CN)_2]$ y [EMI] $[N(CN)_2]$ que son los LI empleados en este trabajo de investigación alcanzan el equilibrio en un tiempo menor a cinco minutos, por lo tanto establecen 20 minutos como tiempo suficiente para establecer el equilibrio.

Zhou et al., (2017) estudiaron el tiempo de separación y determinaron que la eficiencia de extracción de nitrógeno permaneció casi constante al superar las 2 horas, por ejemplo al cabo de 0.5 horas se obtuvo una eficiencia de 80.62%, 84.92% (1.5 horas), 86.24% (2 horas) y 86.25% (3 horas),

En este trabajo se escogió un tiempo de reacción de 5 horas y 8 horas de decantación, debido al costo de los LI por lo que no se pueden realizar ensayos a diferentes tiempos de extracción y decantación, el tiempo de decantación fue seleccionado para garantizar una correcta separación de las fases de extracto y de refinado.

3.5. Metodología experimental para los ensayos de extracción líquida.

Los LIs usados como solventes son: [EMIM][N(CN)₂], [BMIM][N(CN)₂], [BMIM][Tf₂N], estos no fueron sometidos a ningún tratamiento previo a su aplicación en el proceso de desnitrogenación.

3.5.1. Extracción de compuestos nitrogenados usando LIs como solventes selectivos

Cada uno de los ensayos se realizó mediante una técnica gravimétrica para preparar una mezcla de LI y nafta pesada; para ello se pesó vacío un balón aforado y un agitador magnético mediante una balanza analítica, se taró el equipo y agregó la cantidad establecida de LI y nafta pesada, de acuerdo a la proporción másica que se esté empleando: 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5.

La extracción líquido – líquido se mantuvo constante a 25 °C mediante un baño de agua en un agitador magnético con calefacción, a 1100 rpm, las muestras fueron agitadas durante un periodo de cinco horas empleando un agitador magnético, las condiciones de operación fueron establecidos de acuerdo a una extensa revisión bibliográfica con el fin de obtener la mayor eficiencia de extracción, estas condiciones permanecieron constantes durante todos los ensayos.

Una vez que la muestra alcanza el equilibrio y culmina el lapso de agitación de cinco horas, la mezcla se coloca en un embudo de separación, dejándola reposar durante ocho horas, para asegurar la separación de fases, una fase superior constituida por nafta pesada y una fase inferior que corresponde al LI. Las fases de refinado y extracto se almacenan para su posterior análisis. Se repite el ensayo para cada LI y proporción másica LI: nafta pesada.

3.5.2. Solubilidad del LI en la nafta pesada

Al momento de seleccionar un extractante, es importante considerar su solubilidad mutua con la nafta pesada debido a que la notable solubilidad puede dar lugar a pérdida de extractante y a la contaminación del combustible. De la misma manera, una notable solubilidad de los combustibles en los extractante también puede dar como resultado la pérdida de combustible y un aumento en los costos del proceso (X. Chen et al., 2014).

La solubilidad de la nafta pesada en los diversos LI se determinó por gravimetría, para ello se añaden LI y nafta pesada en proporción másica 1:1, se realiza la extracción siguiendo la metodología del apartado 3.5.1. El LI saturado (fase del extracto) se separó mediante una pipeta Pasteur de la nafta pesada desnitrogenada (fase de refinado); se pesó en una balanza analítica el LI y la nafta pesada con una precisión de 0.001. Se calculó la solubilidad de la nafta pesada en el LI, en porcentaje másico mediante la diferencia de masa del LI (LI antes de la desnitrogenación) y la masa del extracto (LI después de la desnitrogenación).

3.5.3. Medición de la densidad de la nafta pesada.

Mediante la norma ASTM D7777 se determinó la densidad de nafta pesada, dicha norma cubre la determinación de la densidad, la densidad relativa o la gravedad API de los productos líquidos del petróleo utilizando medidores de densidad digitales portátiles a 15 °C. Las mediciones se realizaron con un densímetro, marca Mettler Toledo: Densito 30PX perteneciente a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.

Para dar inicio con las mediciones se verificó la calibración del equipo mediante la medición de la densidad de un líquido con densidad conocida, a continuación se procede a realizar las mediciones de la densidad de todas las muestras, realizando dos mediciones consecutivas por muestra como lo indica la norma y posteriormente se determinara la densidad promedio de las

mediciones, la densidad será reportada en g/cm^3 . El densímetro succiona una alícuota al sumergir el tubo de muestras en la muestra de nafta pesada; posteriormente el equipo realiza la medición de densidad automáticamente.

3.6. Métodos de análisis

La nafta pesada se somete a un análisis PONA para garantizar su autenticidad, se evalúa también el contenido total de nitrógeno en la nafta pesada antes y después de la extracción. La caracterización de los LIs se realizó mediante espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

3.6.1. Análisis PONA

Para determinar la composición de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos se realizó el análisis PONA a la nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas, este análisis se lo realizó en el DPEC de la Universidad Central del Ecuador.

Mediante este análisis se puede garantizar que la corriente de hidrocarburo proporcionada por EP PETROECUADOR es efectivamente nafta pesada, lo que permitirá elaborar una tabla detallada y cuantitativa de los componentes que están presentes en la nafta pesada, y comparar las composiciones obtenidas de parafinas, olefinas, naftenos y aromáticos con los datos proporcionados por EP PETROECUADOR 2018 en el informe de resultados de nafta pesada (Anexo 2).

Para este análisis se siguió el procedimiento descrito a continuación; para el encendido del cromatógrafo, primero se realizó una limpieza externa del equipo especialmente revisar que tanto el inyector como el detector no se encuentren con impurezas, se revisó que el triple filtro del gas de arrastre (Carrier) no se encuentre saturado, se revisó que el nivel de agua Tipo I se encuentre sobre el nivel mínimo, se encendió el equipo de generación de hidrógeno, se ajustó el flujo a la

presión de operación recomendada para el equipo GC (60 psi), se esperó hasta que se llegue a la presión deseada y se abrió la válvula de salida del gas hacia el cromatógrafo. Se verifica que la presión de los tanques de aire sintético y helio (Carrier) no esté por debajo de los 200 psi, y se ajustó la presión de salida de los gases al valor recomendado para el funcionamiento del GC (80 psi), una vez realizado todas las verificaciones se encendió el equipo con el botón de on/off. Se encendió la computadora y se abrió el software Chemstation para el cromatógrafo DHA en modo online. Se esperó que el cromatógrafo llegue a la temperatura adecuada para que logre encenderse el detector FID, se escuchó una pequeña explosión y en el Status del PAD del cromatógrafo se observara que se encuentre prendida (On), hay la posibilidad de que haya una caída de los flujos de los gases del equipo pero este comportamiento es normal, se dejó que el equipo se acondicione por un periodo de tres horas aproximadamente para que la línea base se estabilice.

Para la preparación de la muestra se pesó 0,2 gramos (ap. 4%) de la muestra de nafta en una botella de 10 mL con una balanza analítica, se registró el peso medido, se taro la balanza y se añadió 5 de disulfuro de carbono a la botella, se registró el peso medido del disulfuro de carbono. Se cerró la botella y se agito vigorosamente. Se colocó 1.5 mL de muestra diluida en un vial, y se colocó en la bandeja de muestras en la posición deseada.

Una vez que las muestras están preparadas. Se puso en marcha el programa de ChemStation. En el primer vial (puerto 101) se colocó disulfuro de carbono para los lavados. A partir del segundo puerto se colocan las muestras que se van a analizar. Se puso en el vial A y B solvente sobre el nivel mínimo, el vial W debía estar vacío para la colocación de desechos. En el menú DHA se escogió el menú New and Edit Sequence. Se escribió el nombre del operador. Al escoger el puerto de inyección, se escribió el nombre de la muestra, se escogió el tipo de muestra (Naphta, Reformate, Crude, Alkylate, Isomerate, etc) y el número de inyecciones por muestras que se desea hacer e

introducir los datos de pesos que se registró en la preparación. Se pulso Close/Accept. Se dio click en el menú DHA Save sequence as y se registró el nombre. Se abrió el menú Edit Sequence y dar en el botón Start.

Una vez terminados los análisis, se dejó que el horno (Oven) del cromatógrafo se enfrié a 30 °C, para ello se fijó esta temperatura en el PAD del cromatógrafo. Una vez alcanzada esta temperatura, se apagó el cromatógrafo. Las válvulas de los suministros de gases (Aire sintético, H₂, He) se cerraron, se ajustó la presión de generación de hidrógeno y helio a 0 psi y se apagó el generador. Finalmente se desconecta el equipo.

3.6.2. Análisis de nitrógeno total

El análisis de nitrógeno total de cada una de las muestras se realizó en el equipo Micro Kjeldahl marca J.P Selecta en el laboratorio TotalChem de la ciudad de Ambato. Mediante este análisis se determinó el contenido total de nitrógeno en las muestras y con ello la eficiencia de extracción de los compuestos nitrogenados.

Para este análisis se siguió el procedimiento descrito a continuación; se pesó 0.04 gramo de muestra dentro de un balón de digestión, se adicionó una tableta de Kjeldahl (mezcla catalizadora) y 2 ml de ácido sulfúrico concentrado al 92% (grado técnico). Los balones con muestra se colocaron dentro de las celdas del digestor. La digestión se llevó a cabo a 500 °C durante 30 minutos, dentro de una sorbona, para evitar la contaminación con los vapores generados, hasta que la solución adquirió un color verde. Esto es indicativo de la eliminación completa de materia orgánica. Se apagó el equipo, se retiró los balones y se dejó enfriar. Los balones fueron introducidos en un destilador y se añadió 10 mL de hidróxido de sodio al 50%, se destiló y recogió el destilado en un vaso de precipitación que contenía; 6 mL de ácido bórico al 4% y 5 gotas del indicador mixto, hasta

que se obtuvo 60 mL de volumen. Se tituló con ácido clorhídrico 0.02N, hasta que la solución cambie de color turquesa a tomate. Se realizó también una titulación con un blanco.

3.6.3. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó un análisis a los LIs antes y después de la desnitrogenación, mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier utilizando un equipo Perkin Elmer Spectrum RX1 FT-IR UV/VIS serie 413841/14, con el fin de determinar los cambios de frecuencia de vibración en los grupos funcionales. Es espectro se obtuvo en el rango de 40000 y 600 cm^{-1} y resolución de 4 cm^{-1} . Las muestras analizadas corresponden a los LIs puros, antes de su utilización como solvente de extracción y a los LIs saturados, usados en la desnitrogenación de nafta pesada en proporción másica 1:1 LI: nafta pesada. No se dio ningún tipo de tratamiento a los LIs previo a su análisis.

Para este análisis se siguió el procedimiento descrito a continuación; se limpió con algodón y alcohol el área de la muestra, se realizó un background para obtener el espectro del aire a las condiciones de barrido mencionadas anteriormente con las ventanas de bromuro de potasio (KBr). Se agregó una gota de muestra líquida en la ventana de KBr, tratando de cubrirla en su totalidad, y se coloca la otra ventana. Posteriormente se realizó un escaneo de la muestra a las condiciones de barrido, el espectro se guardó para su respectivo análisis y discusión. Para la obtención de los demás espectros se repitió el procedimiento ya mencionado.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS DE LA INVESTIGACIÓN Y DISCUSIONES

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en cada etapa de este trabajo como la extracción líquido – líquido, solubilidad nafta pesada en LIs, densidad de la nafta pesada, además se detalla el análisis de factibilidad.

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

4.1.1. Caracterización de la nafta pesada

4.1.1.1. Análisis PONA

A continuación se discute el análisis PONA de la nafta pesada de Refinería Estatal de Esmeraldas respecto a resultados reportados de tres naftas pesadas provenientes de diferentes crudos.

Tabla 11.

Análisis PONA de nafta pesada proveniente de diferentes crudos % p/p.

Análisis PONA	Napo & Oriente (Ecuador)	Norne (Noruega) ^a	Lufeng (China) ^b	Assuit (Egipto) ^c
Parafinas	42.934	27.7	69.5	-
Olefinas	0	0	0	-
Naftenos	38.763	34.8	27.5	-
Aromáticos	5.232	37.5	2.9	7.77

^{a, b} (George J & Abdullah M, 2004)

^c (EI-Bassuoni & Esmael, 2004)

En Tabla 11. se detalla el análisis PONA de la nafta pesada de Ecuador, dicho análisis fue realizado en el DPEC de la Universidad Central del Ecuador, al compararlo con los datos obtenidos del informe emitido por EP PETROECUADOR 2018 (Anexo 2), para la misma muestra, se observa

que los resultados guardan coherencia entre sí, lo que garantiza que la muestra tomada corresponde a la nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas.

También se afirma que las naftas de Ecuador, Noruega y China provienen directamente de la destilación del petróleo crudo, ya que a diferencia de las corrientes que se producen por craqueo catalítico o térmico de fracciones de petróleo más pesadas estas no contienen hidrocarburos olefínicos. La nafta pesada de China contiene mayor contenido de parafinas que la nafta pesada de Ecuador, aun así las dos corrientes contienen mayor contenido de parafinas en su composición, por lo tanto las dos corrientes corresponden a naftas parafínicas, a las cuales se les puede incrementar su octanaje mediante el reformado catalítico. Al comparar la nafta de Ecuador y Egipto con nafta pesada de Noruega se observa que esta última posee siete veces más el contenido de aromáticos; por lo tanto la nafta pesada de Noruega es un gran precursor de aromáticos lo que facilitaría la remoción de compuestos nitrogenados.

4.1.1.2. Contenido inicial de nitrógeno total

A continuación se el contenido inicial de nitrógeno total de la nafta pesada de Refinería Estatal de Esmeraldas respecto a resultados reportados de tres naftas pesadas provenientes de diferentes crudos.

Tabla 12.

Análisis elemental de nafta pesada proveniente de diferentes crudos.

Análisis Elemental	Napo & Oriente (Ecuador)	Arabian Heavy (Arabia Saudita) ^a	Alaskan North Slope (Alaska) ^b
Nitrógeno (ppm)	200.0	0.3	0.2
Carbono (% p/p)	80.1	84.5	86.3
Hidrogeno (% p/p)	16.082	14.4	13.7
Azufre (% p/p)	0.034	0.110	0.030

^{a, b} (Klaus H & Mieczyslaw M, 1994)

El contenido inicial de nitrógeno total fue de 200 ppm , presentado en la Tabla 12. Al comparar los valores de nitrógeno en las diferentes naftas pesadas, se observa que nuestra nafta pesada contiene mil veces la cantidad de nitrógeno que la nafta de Alaska y seiscientas veces la cantidad de nitrógeno que la nafta de Arabia Saudita, aun así, el contenido total de nitrógeno en combustibles no es una propiedad normada en nuestro país, por lo tanto se puede afirmar que la corriente de nafta pesada de nuestro país necesariamente debe someterse a un proceso de desnitrogenación previa a su alimentación al HDS.

4.1.1.3. Densidad

En la Tabla 13. se presentan los resultados obtenidos de las mediciones de la densidad de la nafta pesada a 15 °C, siguiendo la metodología del apartado 3.5.3.

Tabla 13.

Mediciones de la densidad de nafta pesada a 15 °C.

Nafta pesada (g/cm^3)	
1	0.7528
2	0.7527
3	0.7526
4	0.7527
5	0.7527

Mediante un software estadístico, se realizó una prueba de significancia para rechazar o aceptar la hipótesis nula, que a 15 °C la densidad de la nafta pesada es de $0.7524 g/cm^3$, valor reportado por EP PETROECUADOR 2018 (Anexo 2).

Tabla 14.

Prueba de significancia e intervalos de confianza para las mediciones de densidad de la nafta pesada a 15 °C.

Prueba de $\mu = 0.7524$ vs. $\neq 0.7524$								
Nafta pesada	Variable	N	Media	Desv. Est.	Error Est. Media	IC de 95% para μ	T	p
	15 °C	5	0.7527	0.000071	0.000032	(0.752612; 0.752788)	9.49	0.001

Mediante la Tabla 14. se observa que la media de la densidad de la nafta pesada a 15 °C es de 0.7527 g/cm^3 , se encuentra en el intervalo de $(0.752612 \text{ g/cm}^3; 0.752788 \text{ g/cm}^3)$ con un intervalo de confianza del 95%; se observa también que la significancia dada es menor que el nivel de significancia, es decir, el valor de p de $0.001 < 0.05$ por lo que se rechaza la hipótesis nula, es decir, la media de la densidad a 15 °C de la nafta pesada difiere de la reportada en el informe EP PETROECUADOR 2018 (Anexo 2); aunque estas densidades difieren están dentro de los rangos típicos de densidad para la nafta pesada de $0.718 - 0.78 \text{ g/cm}^3$ reportada por National Oil Company, (2016).

4.1.2. Caracterización de los LIs

Se estudió la composición de los LIs y la interacción entre sus cationes y aniones mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier. Propiedades como la densidad y cantidad de agua se encuentra en la ficha del análisis químico proporcionado por la empresa (Anexo 6).

4.1.2.1. Dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio

En la Figura 26. y la Tabla 15. se detalla las características del espectro del LI [EMIM][N(CN)₂]

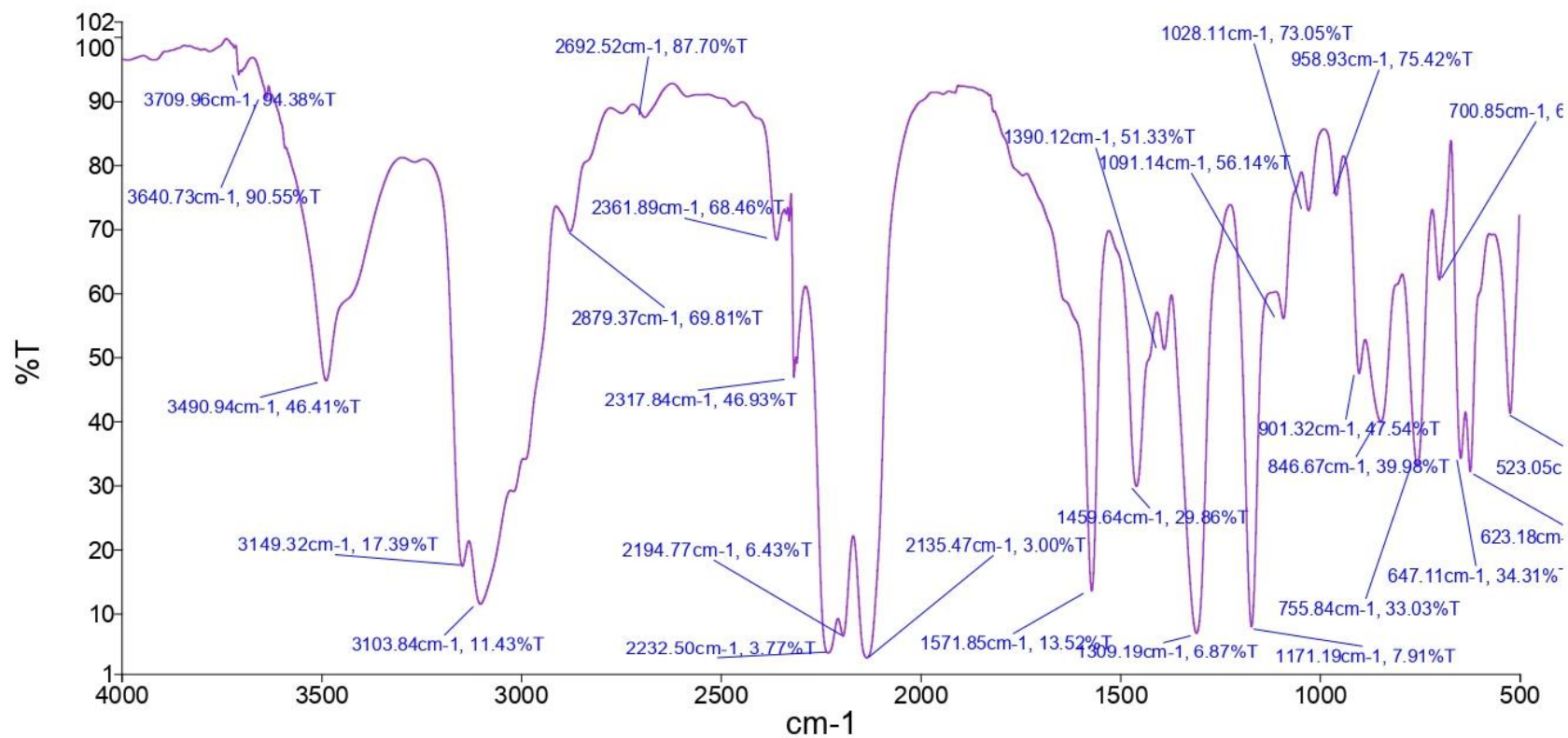


Figura 26. Espectro IR de [EMIM][N(CN)₂].

Tabla 15.

Características de las bandas identificadas en el espectro IR de [EMIM][N(CN)₂].

Enlace	Frecuencia cm ⁻¹	Modo de vibración
N-C≡N del anión	523.05	Vibración débil fuera del plano
C-N del grupo imidazol	647.11; 623.18	Vibraciones de estiramiento simétrico
C-H del grupo imidazol	755.84; 846.67	Vibraciones de flexión del anillo fuera del plano Vibraciones de flexión fuera del plano
CH _x -N de grupo imidazol	705.92	Vibraciones de estiramiento asimétrico
C-N del anión	1309.19; 901.32	Vibraciones de estiramiento simétrico Vibración de estiramiento débil
Grupos metilo	1171.19	Vibraciones de flexión en el plano
C=C y C=N del grupo imidazol	1571.85; 1459.64	Vibraciones de estiramiento simétrico
C≡N del anión	2194.77 2135.47	Vibración de estiramiento simétrico Vibración de estiramiento simétrico fuerte
CH _x de la cadena de etil y el grupo metil	2879.37	Vibraciones de estiramiento alifáticas asimétricas y simétricas
CH _x del grupo imidazol	3149.32; 3103.84	Vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas

En el espectro de la Figura 26. se muestra: los picos a 3103.84 y 3149.32 cm⁻¹ se asignan a los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces C(2)-H y HC(4)C(5)H. Los grupos metilo y etilo dentro de las cadenas alquílicas unidas al anillo imidazol ocurren en el rango de 2700 a 3000 cm⁻¹ a 2879.37 cm⁻¹ que son las vibraciones de estiramiento alifáticas asimétricas y simétricas C-H, las vibraciones de flexión en el plano a 1171.19 cm⁻¹ debido a los grupos metilo. El espectro muestra que en las regiones 2800–3400 cm⁻¹, es posible identificar bandas

correspondientes a las vibraciones de estiramiento CH_2 y CH_3 de los grupos alquilo en los átomos de nitrógeno del anillo de imidazolio. Los picos en el número de onda 1571.85 y 1459.64 cm^{-1} se deben a los estiramientos $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ del anillo del grupo imidazol. El pico en la onda número 755.84 y 846.67 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión $\text{C}-\text{H}$ fuera del plano para los enlaces $\text{HC}(4)\text{C}(5)\text{H}$ y $\text{C}(2)-\text{H}$ respectivamente. Un estiramiento asimétrico $\text{C}-\text{H}$ en un banda de intensidad baja a 705.92 cm^{-1} en los enlaces $\text{H}_2\text{C}(6)-\text{N}$ y $\text{H}_3\text{C}(8)-\text{N}$. El anión dicianamida se encuentra en los picos 2194.77 y 2135.47 cm^{-1} con vibraciones de estiramiento simétricos (Dharaskar, Wasewar, Varma, Shende, & Yoo, 2016; Paschoal, Faria, & Ribeiro, 2017; Sánchez-Fuentes et al., 2016).

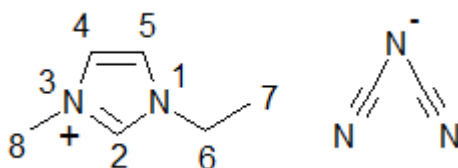


Figura 27. Análisis de RMN de $[\text{EMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$
Fuente: (Dharaskar et al., 2016)

4.1.2.2. Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio

En la Figura 28. y la Tabla 16. se detalla las características del espectro del LI $[\text{BMIM}][\text{N}(\text{CN})_2]$.

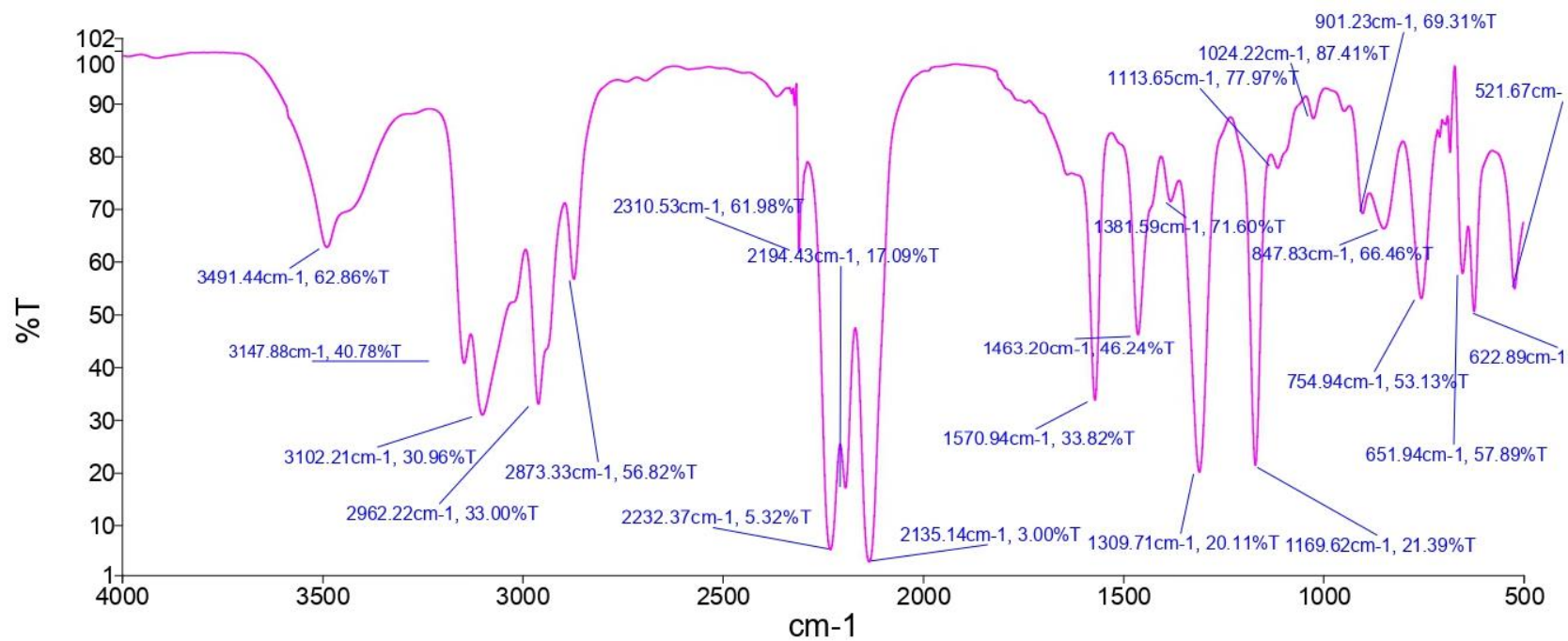


Figura 28. Espectro IR de [BMIM] [N(CN)₂].

Tabla 16.

Características de las bandas identificadas en el espectro IR de [BMIM] [N(CN)₂].

Enlace	Frecuencia cm ⁻¹	Modo de vibración
N-C≡N del anión	521.67	Vibración débil fuera del plano
C-N del grupo imidazol	651.94; 622.89	Vibraciones de estiramiento simétrico y flexión fuera del plano
C-H del grupo imidazol	754.94; 847.83	Vibraciones de flexión del anillo fuera del plano Vibraciones de flexión fuera del plano
C-N del anión	1309.71; 901.23	Vibraciones de estiramiento simétrico Vibración de estiramiento débil
Grupos metilo	1169.62	Vibraciones de flexión en el plano
C=C y C=N del grupo imidazol	1570.4; 1463.20	Vibraciones de estiramiento simétrico
C≡N del anión	2194.43 2135.14	Vibración de estiramiento simétrico Vibración de estiramiento simétrico fuerte
CH _x de la cadena de butilo y el grupo metil	2873.33; 2962.22	Vibraciones de estiramiento alifáticas asimétricas y simétricas
CH _x del grupo imidazol	3147.88; 3102.21	Vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas

En el espectro de la Figura 28 se muestra: los picos a 3102.21 y 3147.88 cm⁻¹ se asignan a los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces C(2)-H y HC(4)C(5)H. Los grupos metilo y etilo dentro de las cadenas alquílicas unidas al anillo imidazol ocurren a 2873.33 y 2962.22 cm⁻¹ que son las vibraciones de estiramiento alifáticas asimétricas y simétricas C-H, las vibraciones de flexión en el plano a 1169.62 cm⁻¹ debido a los grupos metilo. El espectro muestra que en las regiones 2800–3400 cm⁻¹, es posible identificar bandas correspondientes a las vibraciones de estiramiento CH₂ y CH₃ de los grupos alquilo en los átomos de nitrógeno del anillo de imidazolio.

Los picos en el número de onda 1570.94 y 1463.20 cm^{-1} se deben a los estiramientos C=C y C=N del anillo del grupo imidazol. El pico en la onda número 754.94 y 847.83 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión C–H fuera del plano para los enlaces HC(4)C(5)H y C(2)-H respectivamente. El anión dicianamida se encuentra en los picos 2194.43 y 2135.14 cm^{-1} con vibraciones de estiramiento simétricos (Dharaskar et al., 2016; Paschoal et al., 2017; Sánchez-Fuentes et al., 2016).

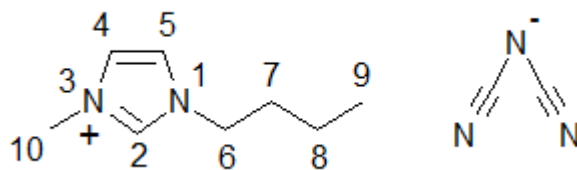


Figura 29. Análisis de RMN de [BMIM] [N(CN)₂]
Fuente: (Dharaskar et al., 2016)

4.1.2.3. Bis (trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio

En la Figura 30. y la Tabla 17. se detalla las características del espectro del LI Bis (trifluorometilsulfonil)imida de 1-butil-3-metilimidazolio

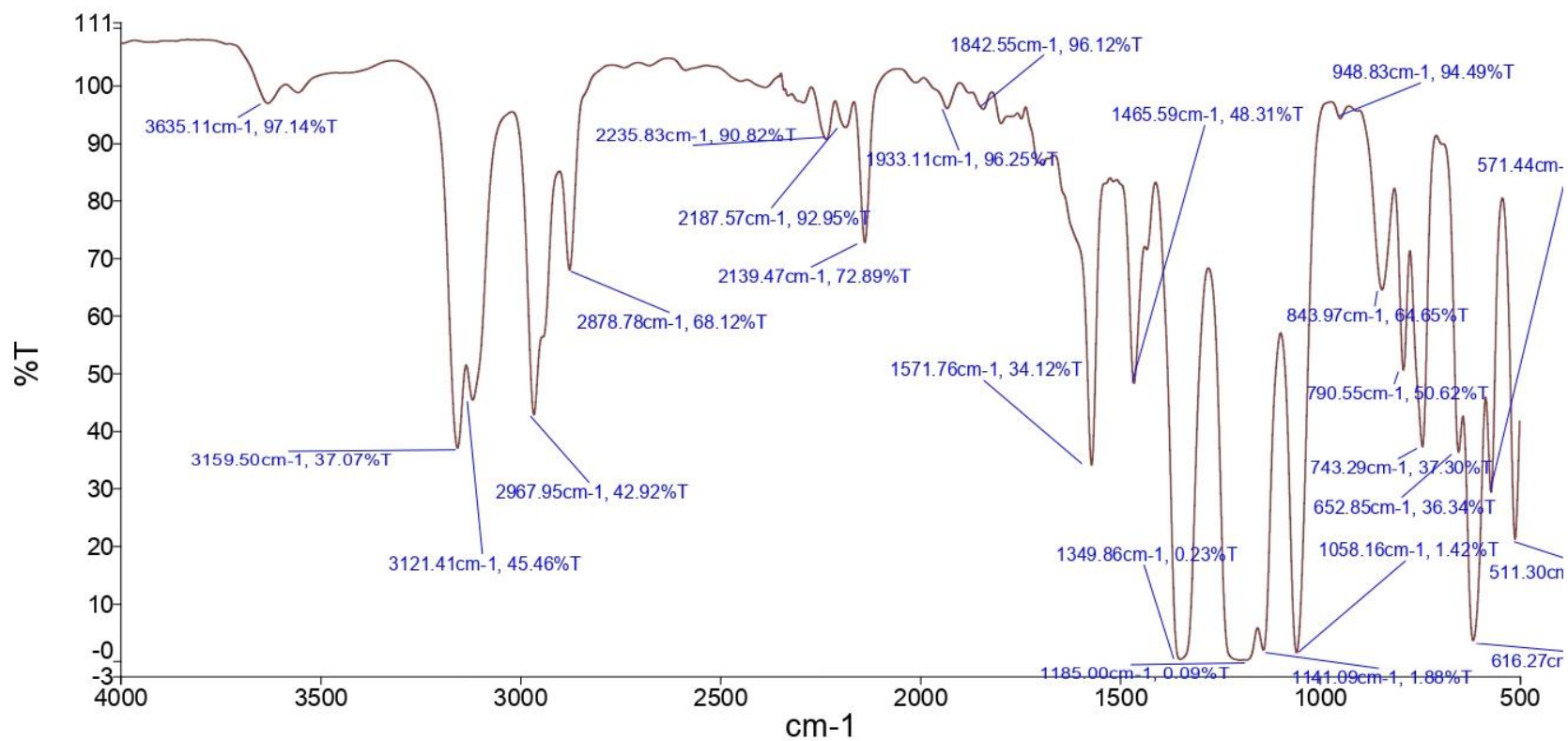


Figura 30. Espectro IR de [BMIM][Tf₂N].

Tabla 17.

Características de las bandas identificadas en el espectro IR de [BMIM][Tf₂N].

Enlace	Frecuencia cm ⁻¹	Modo de vibración
C–N del grupo imidazol	652.85; 616.27	Vibraciones de estiramiento simétrico y flexión fuera del plano
Anión [Tf ₂ N]	571.44	Vibración de flexión antisimétrica de CF ₃
	616.27	Vibración de flexión antisimétrica de SO ₂
	1185.00	Vibración de estiramiento antisimétrico CF ₃
	1349.86	Vibración de estiramiento antisimétrico SO ₂
S–N–S	562.85	Vibración de flexión
	743.29	Vibración de flexión simétrica
C–H del grupo imidazol	743.29	Vibraciones de flexión del anillo fuera del plano
	790.55	Vibraciones de flexión fuera del plano
Grupos metilo	1141.09	Vibraciones de flexión en el plano
C=C y C=N del grupo imidazol	1571.76; 1465.59	Vibraciones de estiramiento simétrico
CH _x de la cadena de butilo y el grupo metil	2878.78; 2967.95	Vibraciones de estiramiento alifáticas asimétricas y simétricas
CH _x del grupo imidazol	3159.50; 3121.41	Vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas

En el espectro de la Figura 30 se muestra: los picos a 3121.41 y 3159.50 cm⁻¹ se asignan a los estiramientos simétricos y asimétricos de los enlaces C(2)-H y HC(4)C(5)H. Los grupos metilo y etilo dentro de las cadenas alifáticas unidas al anillo imidazol ocurren a 2878.78 y 2967.95.22 cm⁻¹ que son las vibraciones de estiramiento alifáticas asimétricas y simétricas C–H, las vibraciones de flexión en el plano a 1141.09 cm⁻¹ debido a los grupos metilo. El espectro muestra que en las regiones 2800–3400 cm⁻¹, es posible identificar bandas correspondientes a las

vibraciones de estiramiento CH_2 y CH_3 de los grupos alquilo en los átomos de nitrógeno del anillo de imidazolio. Los picos en el número de onda 1571.76 y 1465.59 cm^{-1} se deben a los estiramientos $\text{C}=\text{C}$ y $\text{C}=\text{N}$ del anillo del grupo imidazol. El pico en la onda número 743.29 y 790.55 cm^{-1} se debe a la vibración de flexión $\text{C}-\text{H}$ fuera del plano para los enlaces $\text{HC}(4)\text{C}(5)\text{H}$ y $\text{C}(2)-\text{H}$ respectivamente. En la región entre 500 y 750 cm^{-1} se observan cinco fuertes bandas flexionadas, asignadas a una flexión antisimétrica CF_3 (569 cm^{-1}), una flexión antisimétrica SO_2 (600 cm^{-1}), otra flexión antisimétrica SO_2 (611 cm^{-1}), una $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ flexión (650 cm^{-1}), y una flexión simétrica CF_3 (741 cm^{-1}). Otras bandas fuertes son un estiramiento antisimétrico $\text{S}-\text{N}-\text{S}$ con la contribución de un estiramiento antisimétrico en el anillo en el plano, un estiramiento $\text{C}-\text{C}$ y un NCH_3 en 1058.16 cm^{-1} , estiramiento antisimétrico en el anillo en el plano con contribución de un (N) CH_2 y (N) CH_3 $\text{C}-\text{N}$, y estiramiento $\text{C}-\text{C}$ (1185.00 cm^{-1}). Entre 1180 y 1350 cm^{-1} , nuevamente el anión está dominando; un estiramiento antisimétrico de CF_3 (1185.00 cm^{-1}), y dos modos de estiramiento antisimétrico de SO_2 (1349.86 cm^{-1}) (Dharaskar et al., 2016; Kiefer, Fries, & Leipertz, 2008; Paschoal et al., 2017; Sánchez-Fuentes et al., 2016).

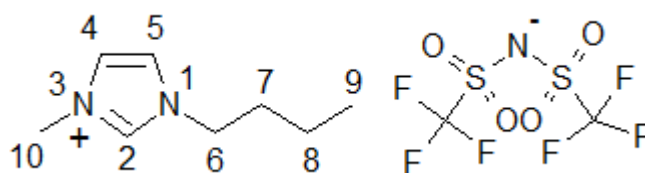


Figura 31. Análisis de RMN de $[\text{BMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$
Fuente: (Dharaskar et al., 2016)

Los tres LIs empleados en este trabajo poseen un catión imidazolio, por lo tanto de acuerdo a las caracterizaciones FT-IR se distinguen para los tres las mismas vibraciones en los enlaces $\text{C}-\text{N}$, $\text{C}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, CH_2 y CH_3 del grupo imidazolio. Para los dos LI con anión dicianamida se

distinguen vibraciones de los enlaces $N-C\equiv N$, $C\equiv N$ y $C-N$, para LI con anión bis (trifluorometilsulfonil) imida se distinguen las vibraciones de los enlaces $S-N-S$. Cada vibración característica de los enlaces mencionados se detalla en la tabla correspondiente a cada LI.

4.2. Capacidad de extracción de los LIs

A partir de las concentraciones de nitrógeno total inicial y final de la nafta pesada, mediante el balance de masa se calculó la eficiencia de remoción compuestos nitrogenados (%E) mediante la ecuación (3) para los 15 ensayos del diseño *axb* y los equilibrios de extracción líquida, identificados por los coeficientes de distribución (K_d) mediante la ecuación (4).

$$\% E = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100\% \quad (3)$$

$$K_d = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times \frac{m_{ref}}{m_{extr}} \quad (4)$$

donde C_i y C_f son las concentraciones antes y después de la desnitrógenación de la nafta pesada, mientras que m_{ref} y m_{extr} son las masas de la fase del refinado y el extracto.

Los resultados de las eficiencias se presentan a continuación en la Tabla 18.

Tabla 18.

Eficiencias de la desnitrógenación de nafta pesada a 25 °C.

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

Se observa que los tres LI estudiados son capaces de extraer eficazmente compuestos nitrogenados de la nafta pesada con una eficiencia superior al 60%. Mediante los resultados presentados en la tabla, se observa que la mejor condición extracción de compuestos nitrogenados a 25 °C, se obtuvo con el LI [BMIM] [N(CN)₂] a una proporción másica de LI: nafta pesada de 1:1, con una eficiencia de 79.71%, la misma que es superior a la extracción de compuestos nitrogenados en combustibles reales (gasolina), tales como: 78% de eficiencia en la extracción de piridina con [BMIM] [Tf₂N] reportado por Lebedeva et al., (2015); 45% de eficiencia en la extracción de pirrol con [3 – mebupy] [N(CN)₂] reportado por (Hansmeier et al., 2011).

La eficiencia obtenida en este trabajo también es superior a las eficiencias reportadas en bibliografía para la extracción de compuestos nitrogenados en combustibles sintéticos, tales como: 72.2% de extracción de piridina en combustible sintético (gasolina), mediante el mismo LI y proporción másica LI: nafta pesada utilizadas en este trabajo, eficiencia reportada por Asumana et al., (2011); 75% en la extracción de piridina con [C₅min] [Tf₂N] reportado por Gabrić et al., (2013); 45% en la extracción de piridina con [BMIM] [BF₄] reportado por (Chu et al., 2008), a pesar de los buenos resultados obtenidos, X. Chen et al., (2014) obtuvieron una eficiencia de 97.8% en la extracción de piridina con [BMIM]Cl/ZnCl₂ la cual supera por 18% a la obtenida en este estudio.

De acuerdo a la metodología se realizó una réplica del mejor resultado de eficiencia obtenido, esto es 79.71% con el LI [BMIM][N(CN)₂] a 25 °C con una proporción másica de LI: nafta pesada de 1:1, el resultado de la réplica fue de 79.23% de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada, corroborando así la eficiencia del proceso de esta investigación.

Con el LI [EMIM][N(CN)₂] se obtuvo una eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de 78.44% en nafta pesada a 25 °C con una proporción másica de LI: nafta pesada de 1:1, superior a 69.13% de eficiencia de extracción de piridina en combustible sintético reportado por Asumana et al., (2011), a la misma proporción másica, temperatura y con el mismo LI.

Con el LI [BMIM][Tf₂N] se obtuvo una eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de 76.75% a 25 °C a una proporción másica de LI: nafta pesada de 1:1, valor similar al compararlo con los reportados en bibliografía; 78% de eficiencia en la extracción de piridina de gasolina de 98 octanos reportado por Lebedeva et al., (2015), 75% de eficiencia de extracción de piridina en una mezcla que simula un combustible de gasolina reportado por Gabrić et al., (2013) con [C₅min] [Tf₂N].

Con el LI [BMIM][N(CN)₂] y con proporciones másicas de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, Asumana et al., (2011) reporta las eficiencias de la extracción de piridina en combustible sintético de 72.2%, 57%, 47%, 41%, 31%, las cuales son inferiores a las obtenidas en este estudio de 79.71%, 65.75%, 52.27%, 39.67%, 31.52%.

Diversos autores reportan eficiencias superiores al obtenido en este estudio de: 99% en la extracción de quinolina con el LI [BMIN][H₂PO₄] reportado por (Wang et al., 2014), 93.8% en la extracción de carbazol con el LI [BMIN]Cl/ZnCl₂ reportado por (X. Chen et al., 2014) y Hansmeier et al., (2011) obtienen una eficiencia de extracción de piridina superior al 99% con el LI [3 - mebupy]N(CN)₂. A partir de estos resultados se afirma que se obtuvo una eficiencia superior a los presentados por diversos autores en la extracción de piridina, esto posiblemente por la presencia de los compuestos nitrogenados como carbazol, pirrol e indol en menor proporción respecto a la piridina en la nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas.

Para la proporción másica 1:5 de LI: nafta pesada se observa que los tres LIs presentan una eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de alrededor de 31%.

Para los dos LI con anión dicianamida, se observa que el LI con catión 1-butil-3-metilimidazolio presenta una eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de 79.71%, siendo superior al obtenido con el catión 1-etil-3-metilimidazolio con 78.44%; Zhang, Zhang, & Conrad Zhang, (2003) sugieren que el aumento del tamaño del catión mediante la sustitución de un grupo alquilo más largo en el anillo imidazolio incrementa la extracción de heteroátomos, lo que de igual forma se evidencia.

A partir de los resultados obtenidos se observa también que los LIs con el anión dicianamida son más eficientes que el LI con el anión bis (trifluorometilsulfonyl) imida.

A continuación se presenta una gráfica donde se observan las tendencias de la eficiencia en relación a la proporción másica LI: nafta pesada para cada LI.

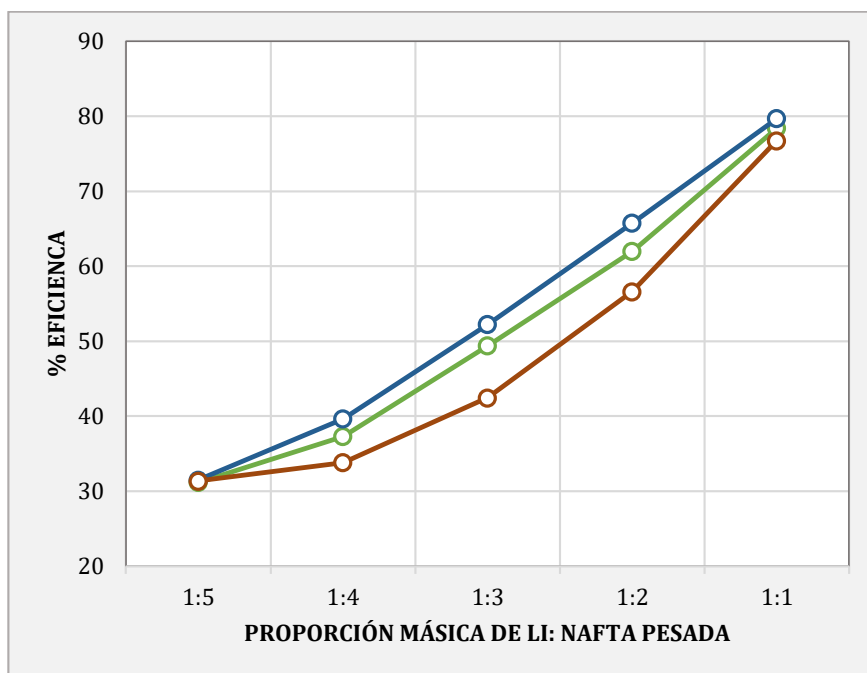


Figura 32. Eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada a diferentes proporciones másicas de IL: nafta pesada (—○— [EMIM][N(CN)₂] —○— [BMIM][N(CN)₂], —○— [BMIM][Tf₂N]; temperatura: 25 °C, tiempo de extracción: 5 horas, tiempo de separación 8 horas).

Al analizar la Figura 32. se observa que el LI [BMIM][N(CN)₂] presenta mayor eficiencia de extracción de N para todas las proporciones másicas LI: nafta pesada; también se observa que para todos los LIs, a medida que se va incrementando la proporción másica LI: nafta pesada desde 1:5 a 1:1, la eficiencia también incrementa por lo que se afirma que la eficiencia es directamente proporcional a la proporción másica LI: nafta pesada; el [BMIM][Tf₂N] es el LI que presenta las menores eficiencias para la extracción de compuestos nitrogenados en todas las proporciones. Se observa también que entre los tres LIs no existe una diferencia significativa de eficiencia para cada proporción másica LI: nafta pesada.

En la tabla 19. se presentan los coeficientes de partición para cada extracción.

Tabla 19.

Concentración final de N total, eficiencias y coeficientes de partición de la desnitrogenación a 25 °C.

LI _s	Proporción másica LI:Nafta pesada	N total (mg/ 100 mL)	Eficiencia	K_d
[EMIM][N(CN) ₂]	1:5	0.35	31.21	1.38
	1:4	0.27	37.33	1.31
	1:3	0.25	49.42	1.31
	1:2	0.2	62.01	1.08
	1:1	0.12	78.44	0.68
[BMIM] [N(CN) ₂]	1:5	0.35	31.52	1.37
	1:4	0.31	39.67	1.36
	1:3	0.26	52.27	1.34
	1:2	0.18	65.75	1.14
	1:1	0.11	79.71	0.70
[BMIM][Tf ₂ N]	1:5	0.35	31.38	1.38
	1:4	0.34	33.82	1.17
	1:3	0.3	42.47	1.08
	1:2	0.23	56.63	0.96
	1:1	0.13	76.75	0.65

Se observa que a medida que la proporción másica LI: nafta pesada y la eficiencia aumentan, el K_d disminuye. A mayor K_d se favorece la distribución de N en el refinado, lo que conlleva a una disminución de la eficiencia de extracción, es decir disminuye el contenido de N en el extracto, esto se puede evidenciar con más claridad en la Figura 33. para el LI [BMIM][N(CN)₂].

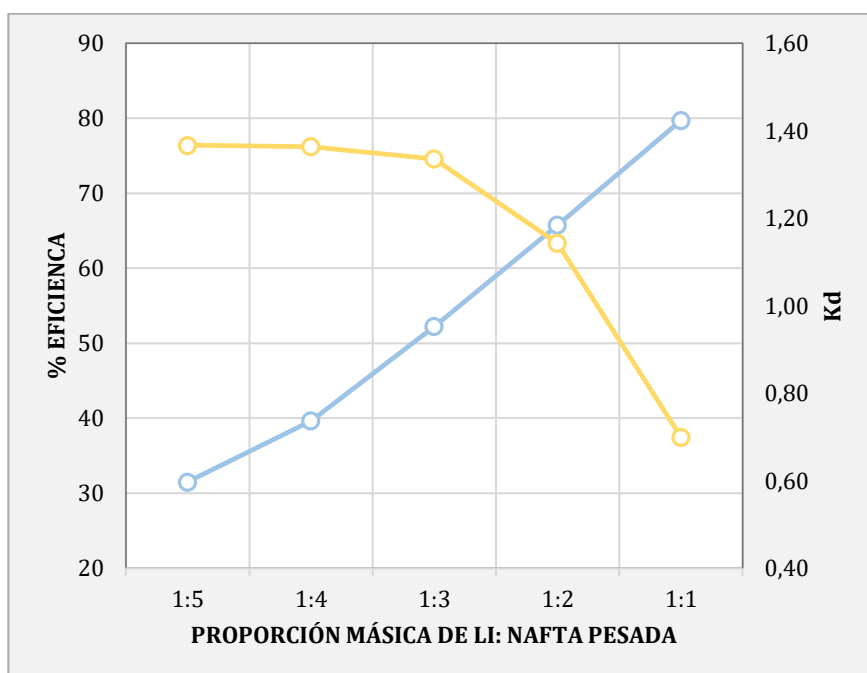


Figura 33. Eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados y coeficientes de partición de $[BMIM][N(CN)_2]$ para nafta pesada a diferentes proporciones de LI: nafta pesada (—○— eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados, —○— K_d ; temperatura: 25 °C, tiempo de extracción: 5 horas, tiempo de separación 8 horas).

4.3. Efecto de la solubilidad de la nafta pesada en los LIs

La solubilidad de la nafta pesada en los LIs a una temperatura de 25 °C, se calculan mediante la ecuación (5), los resultados se presentan en la Tabla 20.

$$\text{Solubilidad}\% = \frac{m_{extr} - m_{IL}}{m_{extr}} \times 100\% \quad (5)$$

donde m_{IL} es la masa en gramos del LI pesado y m_{extr} es la masa en gramos de la fase del extracto después de su separación de la fase del refinado.

Tabla 20.

Solubilidad, en porcentaje en peso (g/g), de la nafta pesada en los LIs a 25 °C.

		SOLUBILIDAD
LÍQUIDOS IÓNICOS	[EMIM][N(CN) ₂]	5.85
	[BMIM][N(CN) ₂]	6.90
	[BMIM][Tf ₂ N]	7.62

La solubilidad de la nafta pesada en los LI [EMIM][N(CN)₂] y [BMIM][N(CN)₂] han sido estudiados en trabajos previos, Asumana et al., (2013) reportan 5.64% y 6.66% respectivamente, que como se observa son relativamente similares a los obtenidos en este estudio.

Al comparar las solubilidades obtenidas con las encontradas en revisión bibliográfica; son altas al compararlas con Gao, Guo, Xing, & Liu, (2012) que reporta 1.97% para el [BF₄][OPy]; Nie, Li, Sun, Meng, & Wang, (2006) reporta 1.12% para el [MMIM][DMP] y 20.6% para el [MMIM][DBP], con esta última se observa que las solubilidades obtenidas en este trabajo son mucho menores; lo que favorece la separación de las fases extracto y refinado.

4.4. Caracterización por FT-IR de los extractos.

La capacidad de la extracción de los LIs se corroboró por la comparación de los espectros de los LIs puros con los extractos procedentes de la desnitrogenación de nafta pesada a 25 °C en una proporción másica 1:1 de LI: nafta pesada. En las Figuras 34, 35 y 36 se pueden observar dos espectros en cada figura, correspondientes al LI puro y extracto.

Se observan algunos cambios en las intensidades entre los espectros analizados, para [EMIM][N(CN)₂] y [BMIM][N(CN)₂] del LI usado se observa que: a ~3490 cm⁻¹ se evidencia una banda amplia y alta, producida por el estiramiento del enlace O-H del agua, esto se debe a la

característica higroscópica que poseen los LIs. Estos picos no se observan para el bis [BMIM][Tf₂N], se afirma que el LI es menos higroscópico que los dos anteriores.

Los tres LIs estudiados son a base del catión imidazolio, la desnitrógenación con LIs a base de este catión provoca una interacción $\pi - \pi$ entre los anillos aromáticos del catión imidazolio y los compuestos aromáticos nitrogenados presentes en la nafta pesada, produciéndose por su apilamiento, la formación de clatratos líquidos. Por tal motivo se analizan los enlaces que involucran nitrógeno en la molécula de imidazolio, tales como C-N, C=N, N-H se ubican en las regiones de 1170 - 1185 cm⁻¹, ~1570 cm⁻¹, 3750 – 3200 cm⁻¹. El cambio más evidente en los picos del espectro se da en la región correspondiente a enlaces N-H, estos picos se intensifican y se observan que todos los demás picos del espectro se mantiene relativamente constantes, por lo tanto, se cree que en estos picos el nitrógeno se encuentra en mayor proporción que en el LI puro, debido al proceso de extracción de nitrógeno de la nafta pesada.

A pesar que se observaron deltas de intensidad en algunos picos, no se observó la aparición de nuevas bandas de absorción, indicando que no existe ninguna interacción química fuerte entre los compuestos aromáticos de la nafta pesada y los LIs, el mecanismo físico por el que ocurre la extracción se debe a las fuerzas de Van der Waals entre las cargas positivas del anillo imidazolio y las cargas negativos de los enlaces π de los anillos aromáticos (Valenzuela, 2018).

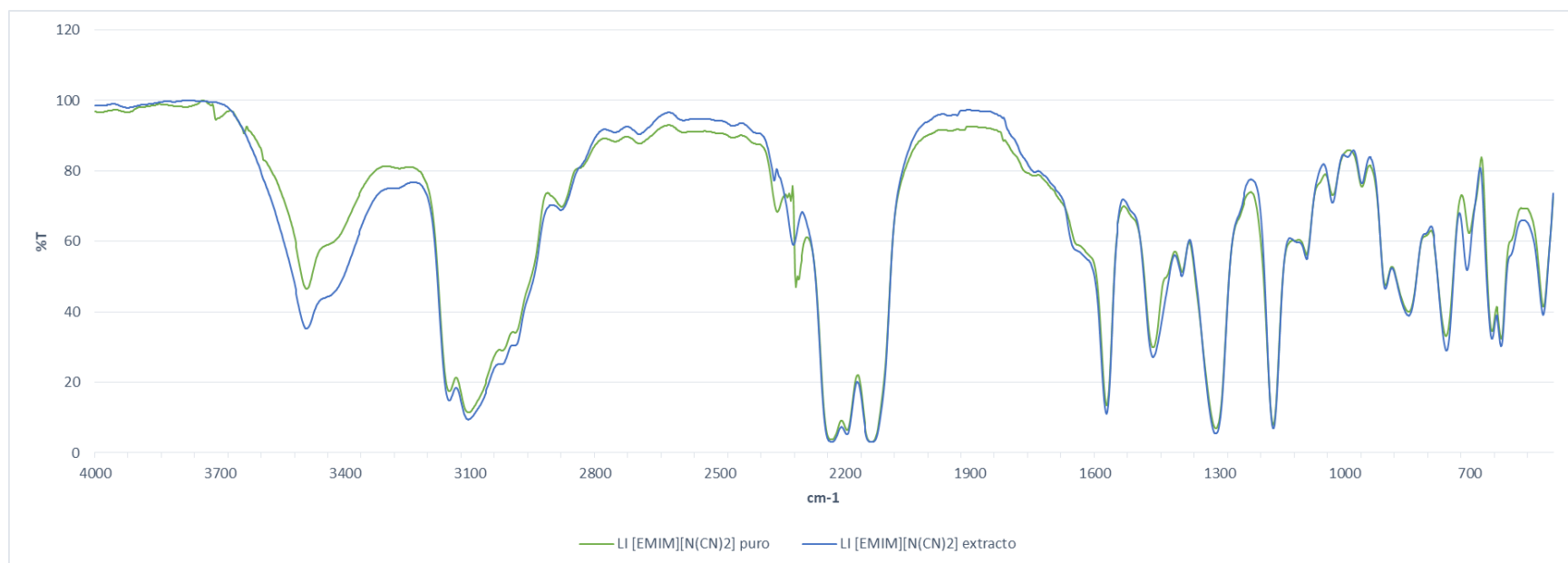


Figura 34. Espectros IR de [EMIM][N(CN)₂] antes y después (extracto) de la desnitrogenación de nafta pesada.

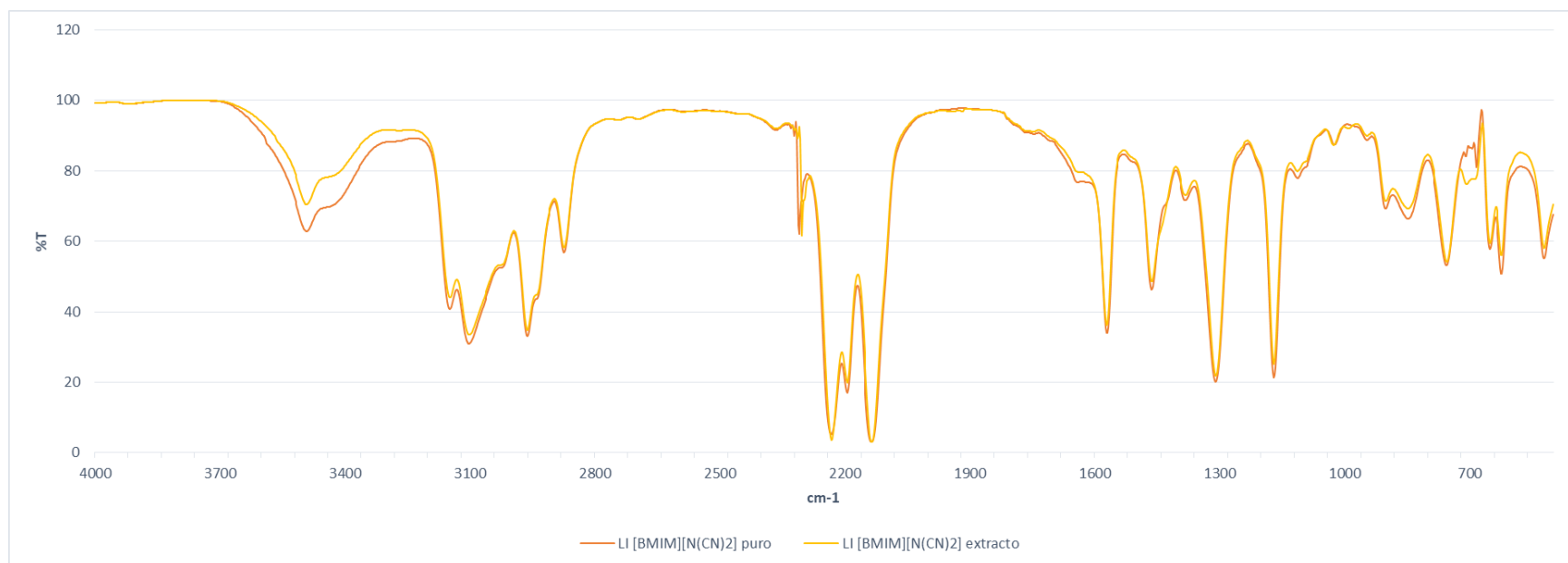


Figura 35. Espectro IR de $[BMIM][N(CN)_2]$ antes y después (extracto) de la desnitrogenación de nafta pesada.

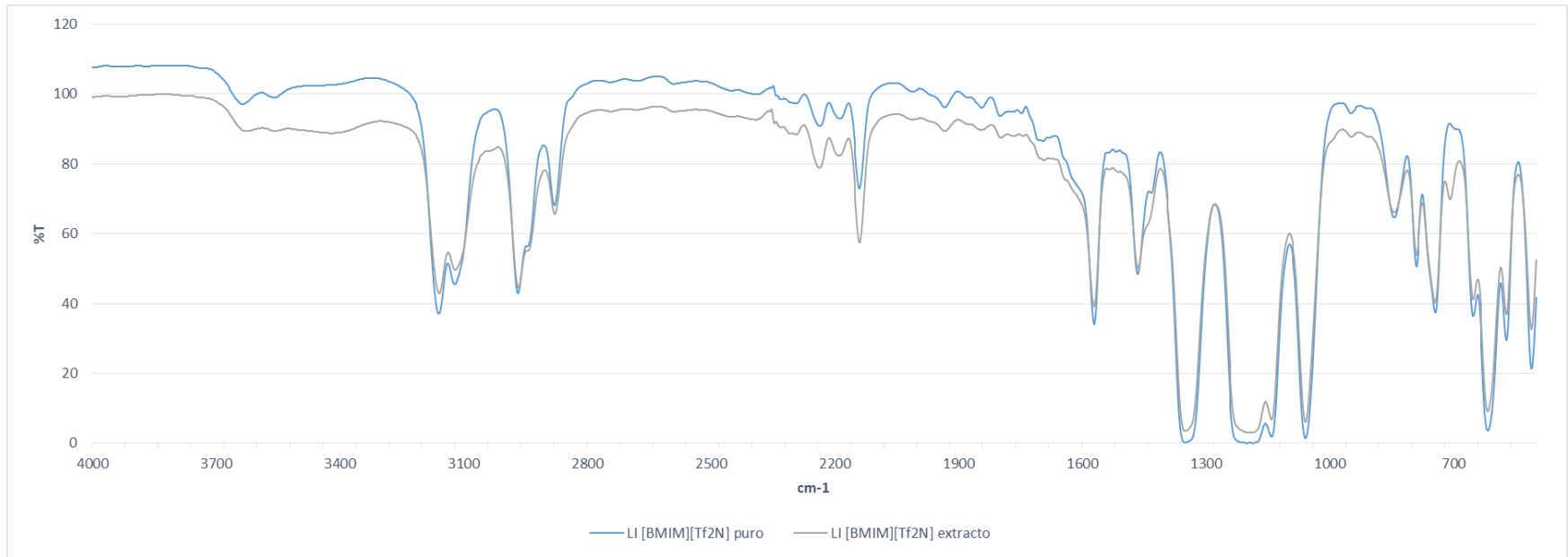


Figura 36. Espectro IR de $[BMIM][Tf_2N]$. antes y después (extracto) de la desnitrógenación de nafta pesada.

4.5. Análisis de la factibilidad

Factibilidad económica

El análisis de factibilidad es necesario para determinar si el proceso propuesto puede ser implementado a escala industrial mediante la utilización de LI como solvente de extracción. Se calculó el costo unitario para la desnitrificación para cada uno de los tratamientos del diseño experimental, en base a cálculos previos de los costos totales unitarios y variables detallados en la Tabla 21.

Tabla 21.

Costo unitario de los equipos e insumos empleados.

COSTO DE EQUIPOS		
EQUIPOS	POTENCIA(W)	
Agitador magnético	750.00	
INSUMOS		
	Costo unitario (\$/unidad)	
Nafta pesada (galones)	1.679	
LIs (kg)	[EMIM][N(CN) ₂]	5360.0
	[BMIM][N(CN) ₂]	3934.6
	[BMIM][Tf ₂ N]	4153.2
Agua potable (m ³)	3.45	
Tarifa de energía eléctrica (KWh)	0.0933	

A continuación en la Tabla 22. Se detallan los costos unitarios totales por tratamiento en USD/galón y en USD/kg de nafta pesada.

Tabla 22.

Costo total unitario de la extracción de N de nafta pesada, con diversos LIs a 25 °C.

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

El costo del proceso de la desnitrificación de nafta pesada más bajo es de 2270.92 dólares por galón de nafta pesada (USD/galón) con una eficiencia de 32.52% a 25 °C, con [BMIM] [N(CN)₂], proporción másica LI: nafta pesada 1:5, a pesar de ser el costo más rentable, no proporciona la mejor eficiencia del diseño factorial; a 25 °C, con el mismo LI, a una proporción másica LI: nafta pesada 1:1 se obtuvo una eficiencia de 79.71% a un costo de 11320.87 USD/galón de nafta pesada. Este costo de producción es realmente elevado al compararlo con: 0.90 USD/galón con una eficiencia del 84% reportado por Anderson et al., (2017), 0.70 USD/galón con una eficiencia del 68% y 1.39 USD/gal con una eficiencia del 90.91%, reportados por T.-C. Chen, Shen, Lee, Lin, & Wan, (2013), estos costos para procesos de hidrosulfuración, en donde se eliminan el azufre y nitrógeno. A partir de estos datos podemos afirmar que el LI [BMIM] [N(CN)₂]

representa la mejor opción de los tres LIs estudiados, esto gracias a que tiene los mejores resultados de eficiencia, sin embargo económicamente no es factible.

En el presente trabajo se propuso la extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada como proceso previo a HDT de nafta pesada, para disminuir el envenenamiento del catalizador debido a compuestos de nitrógeno, alargar la vida útil del catalizador y más importante aún se incrementa la eficiencia de desulfuración de la nafta pesada. A causa de los altos costos de los LI, lo que radica en elevados costos de producción es poco probable que la desnitrogenación con LIs como solventes de extracción sea factible como proceso de desnitrogenación previo al proceso de HDT o sea competitiva con la tecnología de hidrot ratamiento convencional, esto a pesar de los bajos costos energéticos que presenta la extracción líquido – líquido.

A pesar de los esfuerzos para la incorporación de los procesos con LIs a la refinería, existen actualmente importantes cuellos de botella que deben resolverse antes de ver que estos procesos lleguen a una realidad industrial, una de ellas es la incorporación del proceso en una refinería existente sin implicar cambios drásticos o altos costos de implementación. Otro reto es la regeneración del líquido iónico. Aunque tienen una presión de vapor despreciable, a veces este paso no es fácil, ya que requiere condiciones relativamente extremas en términos de temperatura y presión. Otro aspecto a considerar es que el costo de los líquidos iónicos sigue siendo un problema importante que limita su competitividad.

Factibilidad ambiental

Existe una gran preocupación con respecto a los problemas medioambientales que producen los solventes orgánicos debido a su inflamabilidad, toxicidad y volatilidad, y su elevado potencial de contaminación a la atmósfera, esto ha llevado a la industria a enfocarse en el estudio, síntesis

de los LIs, se los conoce como como solventes verdes y se pretende que sean una alternativa a los solventes orgánicos para intentar abordar problemas apremiantes como lo son los medioambientales: cambio climático, agotamiento de recursos no renovables, producción de energía sostenible, entre otros.

Los LIs [EMIM][N(CN)₂], [BMIM][N(CN)₂], [BMIM][Tf₂N], no contaminan el aire debido a su baja volatilidad, no inflamabilidad y la alta termo estabilidad, estos tres LIs son de cadenas alquilo cortas por tanto son menos toxicas para algunas especies de peces y microorganismos que las de cadenas largas (10-14) al incorporarlos a un medio acuoso (Franco-Vega et al., 2014), son altamente hidrofílicos, y por medio del agua se introducirían al ambiente, y podrían contaminar a los receptores ambientales como suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas en caso de ser vertidos al ambiente, debido a que tienen una solubilidad significativa en el agua.

Estos LIs cortas no presentan actividad antimicrobiana contra mohos y bacterias (Franco-Vega et al., 2014), para el LI que el LI [BMIM] [NTf₂] las pruebas de biodegradabilidad a corto y largo plazo mostraron no es biodegradable. Los LIs basados en imidazolio no son biodegradables, por lo tanto, los tres LIs estudiados en este trabajo no son biodegradables (Quijano et al., 2011).

El LI con anión [NTf₂]⁻ posee un potencial de riesgo toxicológico más pronunciado que los de anión dicianamida, en general, el efecto de los restos aniónicos no es drástico, la toxicidad está relacionada con la longitud del alquilo.

Tabla 23.

Afecciones de los LIs empleados en este trabajo de titulación.

	Salud	El fuego puede provocar emanaciones de :	Ambiente
[EMIM][N(CN) ₂]	Esta sustancia no es clasificada como siendo peligrosa según la legislación de la Unión Europea.	Óxidos de nitrógeno, ácido cianhídrico.	La descarga en el ambiente debe ser evitada, contamina aguas superficiales o subterráneas.
[BMIM][N(CN) ₂]	Esta sustancia no es clasificada como siendo peligrosa según la legislación de la Unión Europea.	Óxidos de nitrógeno, ácido cianhídrico.	La descarga en el ambiente debe ser evitada, contamina aguas superficiales o subterráneas. Toxicidad para las algas <i>Desmodesmus subspicatus</i> : < 100 mg/l; 72 h
[BMIM][Tf ₂ N]	Toxico al ser ingerido, categoría 3 de toxicidad.	Fluoruro de hidrógeno, óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre.	La descarga en el ambiente debe ser evitada, contamina aguas superficiales o subterráneas.

Los tres LIs estudiados no contaminan el aire, no son biodegradables y no son tóxicos por ingesta a excepción del [BMIM][Tf₂N].

Una alternativa de mejora para los LIs para hacerlos más aceptables medioambientalmente es la introducción de grupos polares funcionales en la cadena de alquilo, lo que reduce su toxicidad y aumenta hasta cierto punto la eficiencia de la biodegradación, al igual que un aumento en la longitud de la cadena de alquilo, está relacionado con un aumento en la tasa de degradación así como un aumento en la toxicidad (Thuy Pham, Cho, & Yun, 2010).

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

La concentración inicial de nitrógeno total en la muestra de nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas, fue de 200 ppm.

El diseño factorial axb determinó que con los tres LIs estudiados en este trabajo es posible extraer compuestos nitrogenados de nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas con eficiencia superior al 60%.

A 25 °C, con una proporción másica LI: nafta pesada 1:1, cinco horas de extracción con una agitación de 1100 rpm, ocho horas de separación; para los LIs [EMIM] [N(CN)₂], [BMIM][N(CN)₂], [BMIM][Tf₂N] se obtuvo una eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada de 78.44%, 79.71%, 76.75% respectivamente, siendo el LI [BMIM][N(CN)₂] el que presenta el mejor resultado.

El aumento del tamaño del catión mediante la sustitución de un grupo alquilo más largo en el anillo imidazolio incrementa la eficiencia de extracción de nitrógeno, esto se corrobora ya que el LI [BMIM] [N(CN)₂] presenta mejor eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada que el [EMIM] [N(CN)₂].

Los LIs con anión dicianamida son más eficientes en la extracción de compuestos nitrogenados en nafta pesada que los LI con e anión bis (trifluorometilsulfonil) imida, esto se evidencia en la Figura 32. Siendo el LI [BMIM][Tf₂N] el que presenta las menores eficiencias en todas las proporciones másicas LI: nafta pesada.

Para todos los LIs estudiados se concluye que a medida que se incrementa la proporción másica LI: nafta pesada desde 1:5 a 1:1, la eficiencia también incrementa, es decir la eficiencia es directamente proporcional a la proporción másica LI: nafta pesada. Siendo la proporción másica de 1:1 donde se obtiene los mejores resultados, y la proporción másica de 1:5 la que presenta las eficiencias más bajas de extracción de compuestos nitrogenados de nafta pesada.

La solubilidad de los LIs a 25 °C en proporción másica LI: nafta pesada 1:1 de [EMIM][N(CN)₂], [BMIM][N(CN)₂],[BMIM][Tf₂N], fue de 5.85, 6.90 y 7.62 respectivamente. Estos valores bajos de solubilidad, conllevan a una pérdida mínima de nafta pesada, mejora del rendimiento y no se incrementan costos de proceso.

En los espectros IR de los LIs después del proceso de extracción de compuestos nitrogenados no aparecieron nuevas bandas de absorción con respecto a los LIs puros, esto indica que no existe interacción química fuerte entre los compuestos aromáticos de la nafta pesada y los LIs, sin embargo existen deltas de intensidad en algunos picos, por lo cual se cree que los compuestos nitrogenados se encuentra en mayor proporción en dichos picos en el LI usado.

El costo de desnitrógenar nafta pesada a una eficiencia del 79.71% es de 11320.87 USD/galón, a 25°C, proporción másica LI: nafta pesada de 1:1, el costo más económico del proceso es de 2270.092 USD/galón con una eficiencia de 32.52%, a 25 °C, proporción másica LI:nafta pesada 1:5, el costo se redujo significativamente al igual que la eficiencia, los costos del proceso son realmente elevados al compararlos con datos reportados en bibliografía, debido al alto costo de los LIs.

El costo de la extracción de compuestos nitrogenados con una eficiencia de 79.71% es de 1120.87 USD/galón por lo que no es factible económicamente a pesar de los bajos costos energéticos que presenta la extracción líquido – líquido, debido a los altos costos de los LIs.

Los tres LIs estudiados poseen presiones de vapor insignificantes disminuyendo así el riesgo de contaminación del aire y haciéndolos medioambientalmente factibles, tienen solubilidad una significativa en el agua, este es el medio más probable a través del cual los LIs se liberaran al medio ambiente, contaminando así a los receptores ambientales como suelos, sedimentos, aguas superficiales y subterráneas, su alta resistencia química, estabilidad térmica y no volatilidad los hacen no biodegradables. Los LIs se pueden adaptar mediante el acoplamiento de grupos funcionales adecuados a su estructura, cambio de aniones o cationes, incremento de la cadena alquilo del catión, obteniendo así un compuesto más respetuoso con el medio ambiente.

Al implementar el proceso de extracción líquido-líquido con LIs a nivel industrial, específicamente al extraer compuestos nitrogenados de la nafta pesada proveniente de la destilación atmosférica 1 y 2 de la Refinería Estatal Esmeraldas previa a su alimentación al HDT como propuesto en esta investigación; se disminuirá el envenenamiento del catalizador debido a compuestos de nitrógeno, se incrementará la vida útil del catalizador y más importante aún se incrementará la eficiencia de desulfuración de la nafta pesada, que aguas abajo en el proceso de refinación influirá de manera directa en el proceso de reformado catalítico y la calidad de los combustibles comercializados en el país.

5.2. Recomendaciones

Realizar ensayos de extracción de compuestos nitrogenados a diversas temperaturas como por ejemplo a 30 °C, 40 °C, 60 °C, esta última simula la temperatura de la corriente a nivel industrial, y de esta manera determinar si la temperatura es un factor clave en el proceso de desnitrogenación de nafta pesada.

Realizar el reusó, regeneración y recicló de los LIs en la desnitrogenación de nafta pesada, y así poder evaluar después de cuantas etapas cada LI se satura y deja de ser eficiente para la extracción de compuestos nitrogenados, también de esta manera disminuir los costos del proceso y evaluar la eficiencia de los LIs estudiados después de su regeneración.

Usar cromatografía de gases como método de análisis de nitrógeno en la nafta pesada, de esta manera discriminar los diversos compuestos nitrogenados presentes en la nafta pesada como pirrol, indol, carbazol, piridina; y determinar la concentración de estos compuestos nitrogenados y la eficiencia de cada LI para su extracción en la nafta pesada.

Los LIs estudiados son selectivos tanto para compuestos aromáticos nitrogenados y sulfurados, los aromáticos son de gran importancia para la industria petroquímica, por lo que se recomienda investigar y aplicar un método que permita la recuperación de los mismos luego de su extracción del combustible.

Reducir la viscosidad del LI usado como solvente para la desnitrogenación, ya que, al disminuir la viscosidad del LI conduce a una transferencia de masa más efectiva, y evaluar si mejora la eficiencia de extracción de compuestos nitrogenados

Agregar una pequeña cantidad de agua a la extracción de nitrógeno, y evaluar el cambio en su eficiencia, el mismo que debería incrementar según la revisión bibliográfica. Por ejemplo proporción másica LI: nafta pesada de 1:1, proporción másica de LI: agua de 1:0.5.

Asegurar que mezcla de reactivos se mantenga libre de humedad, ya que los LI son higroscópicos, y su manejo realizarlo en una atmosfera inerte, especialmente cuando los sustituyentes alquílicos son de cadena corta.

Evaluar la calidad de la nafta pesada desnitrógenada, para corroborar que la extracción con LI no produjo cambios en su composición.

Realizar la desnitrógenación con los LIs empleados en este estudio en diversas corrientes de la Refinería Estatal de Esmeraldas, de esta manera determinar si son eficientes para estas corrientes y evaluar su factibilidad de usarlo como tratamiento previo a procesos HDT, de esta manera incrementar la desulfuración de las corrientes y alargar la vida útil del catalizar al eliminar de las alimentaciones los venenos nitrogenados.

Investigar otros LIs en la desnitrógenación y desulfuración de la nafta pesada de la Refinería Estatal de Esmeraldas, de esta manera a largo plazo determinar que LI es el adecuado para la nafta pesada y pensar su implementación a nivel industrial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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*, 12(4), 305–311.
<https://doi.org/10.1080/15567249.2014.917131>
- Anugwom, I., Mäki-Arvela, P., Salmi, T., & Jyri-Pekka, M. (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*, 2, 796–802.
<https://doi.org/doi:10.4236/jep.2011.26091>
- Arce, A., Earle, M. J., Rodríguez, H., & Seddon, K. R. (2007). Separation of Benzene and Hexane by Solvent Extraction with 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide Ionic Liquids: Effect of the Alkyl-Substituent Length. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(18), 4732–4736.
<https://doi.org/10.1021/jp066377u>
- Asumana, C., Haque, M. R., Yu, L., Wu, X., Chen, X., & Yu, G. (2013). 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>
- Asumana, C., Yu, G., Guan, Y., Yang, S., Zhou, S., & Chen, X. (2011). Extractive denitrogenation of fuel oils with dicyanamide-based ionic liquids. *Green Chemistry*, 13, 3300–3305. <https://doi.org/10.1039/c0gc00118j>
- Babich, I. V, & Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep

desulfurization of oil refinery streams. *Fuel*, 82, 607–631. [https://doi.org/DOI: 10.1016/S0016-2361\(02\)00324-1](https://doi.org/DOI: 10.1016/S0016-2361(02)00324-1)

Barbosa, A. L., Vega, A. F., & de Rio Amador, E. (2014). Hidrodesulfuración de crudos de petróleo: base para el mejoramiento de combustibles. Una revisión. *Avances En Ciencias e Ingeniería*, 5(3), 37–60.

Bradley, M. (2019). FTIR Basics. Retrieved April 29, 2019, from <https://www.thermofisher.com/ec/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-basics.html>

Calderon, C. (2010). *Análisis descriptivo del proceso Merox para la obtención de gasolinas desulfuradas en la Refinería Estatal de Esmeraldas*. Universidad Tecnológica Equinoccial.

Chen, T.-C., Shen, Y.-H., Lee, W.-J., Lin, C.-C., & Wan, M.-W. (2013). An economic analysis of the continuous ultrasound-assisted oxidative desulfurization process applied to oil recovered from waste tires. *Journal of Cleaner Production*, 39, 129–136. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.09.001>

Chen, X., Yuan, S., Abdeltawab, A. A., Al-Deyab, S. S., 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/DOI: 10.1002/poc.863>

Chila, K. (2007). *Evaluación del contenido de azufre en las cargas y corrientes de procesos en la Refinería Estatal Esmeraldas*. Universidad Tecnológica Equinoccial.

Chiluiza, F. (2016). *Análisis, evaluación y propuesta de mejora para el control de riesgos mecánicos en las unidades de Hidrotratamiento y Reformado Catalítico Continuo de Refinería Esmeraldas*. Universidad Central del Ecuador.

Chu, X., Hu, Y., Li, J., Liang, Q., Liu, Y., Zhang, X., & Yue, W. (2008). Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with [BF₄]-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)

de Los Rios, A. . . , Hernandez-Fernandez, F. J., Lozano, L. J., Sánchez, S., Moreno, J. I., & Godinez, C. (2010). Removal of Metal Ions from Aqueous Solutions by Extraction with Ionic Liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55(2), 605–608. <https://doi.org/10.1021/je9005008>

Dean, P., Pringle, J., & MacFarlane, D. (2010). Structural analysis of low melting organic salts: perspectives on ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(32), 9144–9153. <https://doi.org/10.1039/C003519J>

Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z., & 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>

Díaz Alvarez, J. C., Martínez Rey, R., & Barrero Acosta, R. (2012). Líquidos iónicos:

propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados.

Revista ION, 25, 61.

Earle, M. J., & Seddon, K. R. (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure and Applied Chemistry*, 72(7), 1391–1398. <https://doi.org/10.1351/pac200072071391>

EI-Bassuoni, A. A., & Esmael, K. K. (2004). Extraction of Aromatics from Heavy Naphtha Using Different Solvents. In *Prospects of Oil, Gas and Petrochemical Industries in the Arab Region: Opportunities and Challenges, Volume 1 and Volume 2* (p. 1534). Egypt. Retrieved from http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:40079271

EP-PETROECUADOR. (2010). *Manual de Operaciones de Unidad de Hidrodesulfuradora de Naftas HDT*. Refinería Estatal de Esmeraldas.

EP PETROECUADOR. (2013). *El petróleo en el Ecuador, la nueva era petrolera* (Primera). Quito: Manthra Comunicación integral y Producción editorial.

EP PETROECUADOR. (2019). *Informe estadístico: Enero - Diciembre 2018*.

Eser, S. (2018a). Hydrodenitrogenation. Retrieved May 27, 2019, from <https://www.education.psu.edu/fsc432/content/hydrodenitrogenation>

Eser, S. (2018b). Hydrodesulfurization. Retrieved April 17, 2019, from <https://www.education.psu.edu/fsc432/content/hydrodesulfurization>

Fischer, T., Sethi, A., Welton, T., & Woolf, J. (1999). Diels-Alder reactions in room-temperature ionic liquids. *Tetrahedron Letters*, 40(4), 793–796.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(98\)02415-0](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0040-4039(98)02415-0)

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>
- Furimsky, E., & Massoth, F. E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, 52(4), 381–495. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00096-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00096-6)
- Gabrić, B., Sander, A., Bubalo, M. C., & Macut, D. (2013). Extraction of S- and N-Compounds from the Mixture of Hydrocarbons by Ionic Liquids as Selective Solvents. *Hindawi Publishing Corporation, 2013*, 11 pages. <https://doi.org/http://dx.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. *Separation Science and Technology*, 47(2), 325–330. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.620583>
- García Bernal, E., de Los Ríos, A. P., Hernández, F. J., Larrosa-Guerrero, A., Ginestá, A., Sánchez, S., & Lozano, L. J. (2011). Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. *Jornadas de Introducción a La Investigación de La UPCT*, 66–68. Retrieved from <http://repositorio.bib.upct.es/dspace/bitstream/10317/1745/1/ali.pdf%5Cnhttp://repositorio.bib.upct.es/dspace/handle/10317/1745>
- George J, A., & Abdullah M, A. (2004). *Catalytic naphtha reforming* (Segunda). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Gholap, A. R., Venkatesan, K., Daniel, T., Lahoti, R. J., & Srinivasan, K. V. (2003). Ultrasound promoted acetylation of alcohols in room temperature ionic liquid under ambient conditions. *Green Chemistry*, 5(6), 693–696. <https://doi.org/10.1039/B308069B>

- Girgis, M., & Gates, B. (1991). Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing. *Ind. Eng. Chem. Res*, 30, 2021–2058.
<https://doi.org/10.1021/ie00057a001>
- Gutiérrez-Hernandez, & J.P. (2013). *Extractive distillation with ionic liquids as solvents: selection and conceptual process design*. Technische Universiteit Eindhoven.
- Hansmeier, A. R., Meindersma, G. W., & de Haan, A. B. (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>
- Henley, H. ., & Seader, J. D. (1990). *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*. Barcelona: Reverte S.A.
- Jacquemin, J., Husson, P., Mayer, V., & Cibulka, I. (2007). High-Pressure Volumetric Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Effect of the Anion. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 52(6), 2204–2211. <https://doi.org/10.1021/je700224j>
- Jie, L., & Bo, M. (2016). Removal of Nitrogen Compounds from Shale Diesel Fraction Using Ionic Liquid [C4 mim] HSO4. *China Petroleum Processing and Petrochemical Technology*, 18(3), 15–21.
- JP SELECTA S.A. (2012). Método Kjeldahl. Retrieved June 4, 2019, from <http://www.grupo-selecta.com/notasdeaplicaciones/sin-categoria/metodo-kjeldahl/>
- Junaid, S. (2016). Naphtha Hydroprocessing 101. Retrieved May 6, 2018, from http://www.refinerlink.com/blog/Naphtha_Hydroprocessing_101/
- Kiefer, J., Fries, J., & Leipertz, A. (2008). *Experimental Vibrational Study of Imidazolium-Based*

Ionic Liquids: Raman and Infrared Spectra of 1-Ethyl-3-methylimidazolium

Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. Applied spectroscopy (Vol. 61). <https://doi.org/10.1366/000370207783292000>

Klaus H, A., & Mieczyslaw M, B. (1994). *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. New York: Marcel Dekker, Inc.

La Vopa, V., & Satterfield, C. N. (1988). Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds. *Journal of Catalysis*, *110*(2), 375–387. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90328-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90328-4)

Larriba Martinez, 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.

Lebedeva, O., Root, N., Kultin, D., Moiseeva, A., & Kustov, L. (2015). Focus on Fuel Quality: Removal of Sulfur-, Nitrogen-, and Oxygen- Containing Aromatic Compounds by Extraction from Hydrocarbons into the Regenerable Ionic Liquid. *Energy Fuels*, *29*(8), 5253–5258. <https://doi.org/10.1021 / acs.energyfuels.5b00848>

López-González, D., Valverde, J. L., Sánchez, P., & Sanchez-Silva, L. (2013). Characterization of different heat transfer fluids and degradation study by using a pilot plant device operating at real conditions. *Energy*, *54*, 240–250. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.01.056>

Macho Aparicio, S. (2002). *Metodologías analíticas basadas en espectroscopia de infrarrojo y calibración multivariante. Aplicación a la industria petroquímica*. Universitat Rovira i Virgili.

- Matar, S., & Hatch, L. F. (2000). *Chemistry of Petrochemical Processes* (Segunda). Houston: Gulf Publishing Company.
- Meindersma, G. W., Podt, A., & de Haan, A. B. (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>
- Merck. (2019). 1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. Retrieved May 10, 2019, from http://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/1-Butyl-3-methylimidazolium-bistrifluoromethylsulfonylimide,MDA_CHEM-490092?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F
- Montesdeoca, D. E. (2013). *Simulación de la unidad de reformado catalítico de la Refinería Estatal Esmeraldas*. Univerisdad Politécnica de Madrid.
- Muñoz, V. (2012). *Análisis del proceso de Hidrodesulfuración y de alternativas para mejorar la remoción de azufre en el diesel producido en la Refinería de Esmeraldas*. Universidad Tecnológica Equinoccial.
- National Oil Company. (2016). Heavy and Light Naphtha Properties and Specifications. Retrieved June 2, 2019, from http://www.sinosi.com/oil/english/yyou_2.asp
- Nelson, W. L. (1985). *Refinación de petróleos*. México D.F.: Editorial Reverté S.A.
- 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>
- Ocon Garcia, J., & Tojo Barreiro, G. (1986). *Problemas de Ingeniería Química. Tomo II*

(Tercera). Madrid: Aguilar Ediciones.

OMI. (2018). El límite mundial de contenido de azufre 2020. Retrieved May 15, 2018, from [http://www.imo.org/es/MediaCentre/HotTopics/GHG/Documents/2020 sulphur limit FAQ.pdf](http://www.imo.org/es/MediaCentre/HotTopics/GHG/Documents/2020_sulphur_limit_FAQ.pdf)

Paschoal, V. H., Faria, L. F. O., & Ribeiro, M. C. C. (2017). Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chemical Reviews*, *117*(10), 7053–7112. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00461>

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](https://doi.org/10.1039/C4GC00236A)

Payagala, T., & Armstrong, D. (2012). Chiral ionic liquids: a compendium of syntheses and applications. *Chirality*, *24*(1), 17–53. <https://doi.org/10.1002/chir.21975>

Qu, J., Blau, P. J., Dai, S., Lou, H., & Meyer III, H. M. (2009). Ionic Liquids as Novel Lubricants and Additives for Diesel Engine Applications. *Springer*, *35*(3), 181–189. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11249-009-9447-1>

Quijano, G., Couvert, A., Amrane, A., Darracq, G., Couriol, C., Le Cloirec, P., ... Carrié, D. (2011). Toxicity and biodegradability of ionic liquids: New perspectives towards whole-cell biotechnological applications. *Chemical Engineering Journal*, *174*(1), 27–32. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.07.055>

Químico Global. (2011). Gas Nafta. Retrieved May 5, 2018, from <https://quimicoglobal.mx/gas-nafta/>

- Ramachandran, R., & Massoth, F. E. (1982). The effects of pyridine and coke poisoning on benzothiophene hydrodesulfurization over $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Chemical Engineering Communications*, 18(1–4), 239–254. <https://doi.org/10.1080/00986448208939969>
- RECOPE. (2018). Nafta pesada. Retrieved May 1, 2018, from <https://www.recope.go.cr/productos/calidad-y-seguridad-de-productos/nafta-pesada/>
- Rodríguez, I. (2017). *Líquidos iónicos. Propiedades, síntesis y aplicaciones*. Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- Salvador, A. R. (2008). Líquidos Iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. *Real Academia de Ciencias Exactas Físicas Naturales*, 102, 79–90.
- Sánchez-Fuentes, C. E., Pergher, S. B. C., Gutiérrez-Arzaluz, M., Mugica-Álvarez, V., Terrés, E., & Torres-Rodríguez, M. (2016). Interactions between the Ionic Liquid and the ZrO_2 Support in Supported Ionic Liquid Membranes for CO_2 Separation. <https://doi.org/10.3390/technologies4040032>
- Seader, J. ., Henley, E., & Roper, D. . (2006). *Separation process principles: chemical and biochemical operations* (Tercera). United States of America: John Wiley & Sons, Inc.
- SHIMADZU. (2019). PONA Analysis (GC). Retrieved April 27, 2019, from https://www.shimadzu.com/an/industry/machineryautomotive/fuel_battery0403020.htm
- Speight, J. (2000). *The Desulfurization of heavy Oils and Residua* (Segunda). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Speight, J. (2014). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. (Cuarta, Vol. 20064186). Boca Raton: Taylor & Francis Group. <https://doi.org/10.1201/9781420008388>

- Speight, J. (2015). *Handbook of petroleum product analysis* (Segunda ed). Hoboken: John Wiley & Sons, Inc.
- Thuy Pham, T. P., Cho, C.-W., & Yun, Y.-S. (2010). Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review. *Water Research*, *44*(2), 352–372.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.09.030>
- Treybal, R. E. (1980). *Operaciones de Transferencia de Masa* (Segunda). México D.F.: McGraw-Hill.
- Troya, H. (2017). *Análisis del proceso productivo de las unidades de Crudo 1 y 2 en la Refinería Esmeraldas*. Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
- Valenzuela, C. (2018). *Extracción de azufre de la gasolina comercializada en el Ecuador con tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF4] como solvente de extracción*. Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE.
- Verdía, P. (2012). *Diseño y síntesis de Líquidos Iónicos para aplicaciones específicas*. Universidad de Vigo.
- Vian, A., & Ocon, J. (1976). *Elementos de ingeniería química (Operaciones básicas)* (Quinta). Madrid: Aguilar Ediciones.
- Vídeoquímica. (2015). Valoraciones ácido base. Retrieved May 4, 2019, from <http://videoquimica2015.blogspot.com/2015/10/191-valoraciones-acido-base.html>
- Vijayaraghavan, R., Surianarayanan, & MacFarlane, D. R. (2004). Ionic liquids as moderators in exothermic polymerization reactions. *Angew Chem Int Ed Engl*, *43*(40), 5363–5366.
<https://doi.org/10.1002/anie.200460575>

- Wang, H., Xie, C., Yu, S., & Liu, F. (2014). Denitrification of simulated oil by extraction with H₂PO₄-based ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*, 237, 286–290.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.049>
- Wankat, P. (2008). *Ingeniería de procesos de separación* (Segunda). Mexico: Pearson Educación.
- Wasserscheid, P., van Hal, R., & Bösmann, A. (2002). 1-n-Butyl-3-methylimidazolium ([bmim]) octylsulfate—an even ‘greener’ ionic liquid. *Green Chemistry*, 4, 400–404.
<https://doi.org/10.1039/B205425F>
- Wauquier, J.-P. (2004). *El refino del petróleo: Petróleo crudo. Productos petrolíferos. Esquemas de fabricación*. Madrid: Fundación Repsol YPF.
- Wishart, J. F. (2009). Energy applications of ionic liquids. *Energy & Environmental Science*, 2(9), 956–961. <https://doi.org/10.1039/B906273D>
- Yalamá, D. (2011). *Simulación del proceso de hidrotratamiento de naftas de la Refinería Esmeraldas utilizando HYSYS*. Universidad Central del Ecuador, Quito, Ecuador.
- Yanèz, E. (1975). *Estudio de la presencia de compuestos nitrogenados en fracciones destiladas de petróleos ecuatorianos*. Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
- Yoshida, Y., & Saito, G. (2010). Design of functional ionic liquids using magneto- and luminescent-active anions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8), 1675–1684.
<https://doi.org/10.1039/b920046k>
- Zhang, S., Zhang, Q., & Conrad Zhang, Z. (2003). Extractive Desulfurization and Denitrogenation of Fuels Using Ionic Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry*

Research, 43(2), 614–622. <https://doi.org/10.1021/ie030561+>

Zhou, Z., Li, W., & Liu, J. (2017). Removal of Basic Nitrogen Compounds from Fuel Oil with [Hnmp]H₂PO₄ Ionic Liquid. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 31(1), 63–68. <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2016.955>

Zlotin, S. G., & Makhova, N. N. (2010). Ionic liquids as substrate-specific recoverable solvents and catalysts of regio-, stereo- and enantioselective organic reactions. *Mendeleev Communications*, 20(2), 63–71.

<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mencom.2010.03.001>

ANEXOS



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo fue desarrollado por la señorita **PIOVANELLI TIZIANO, RACHELE**.

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

Aprobado por:

Ing. Catherine Donoso, MSc.
DIRECTORA DEL PROYECTO

Certificado por:

PhD. Román Rodríguez
DIRECTOR DE CARRERA



Abg. Darwin Albán
SECRETARIO ACADÉMICO