

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS ESPE-L

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

**DESULFURACIÓN OXIDATIVA DEL DIÉSEL PROCEDENTE DE LA PLANTA
TOPPING DE LA REFINERÍA DE LAGO AGRIO EMPLEANDO SULFATO DE
HIDRÓGENO 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][HSO₄] COMO
CATALIZADOR**

AUTORA: TIMBILA CHUGCHILÁN, SARA ELIZABETH

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





INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

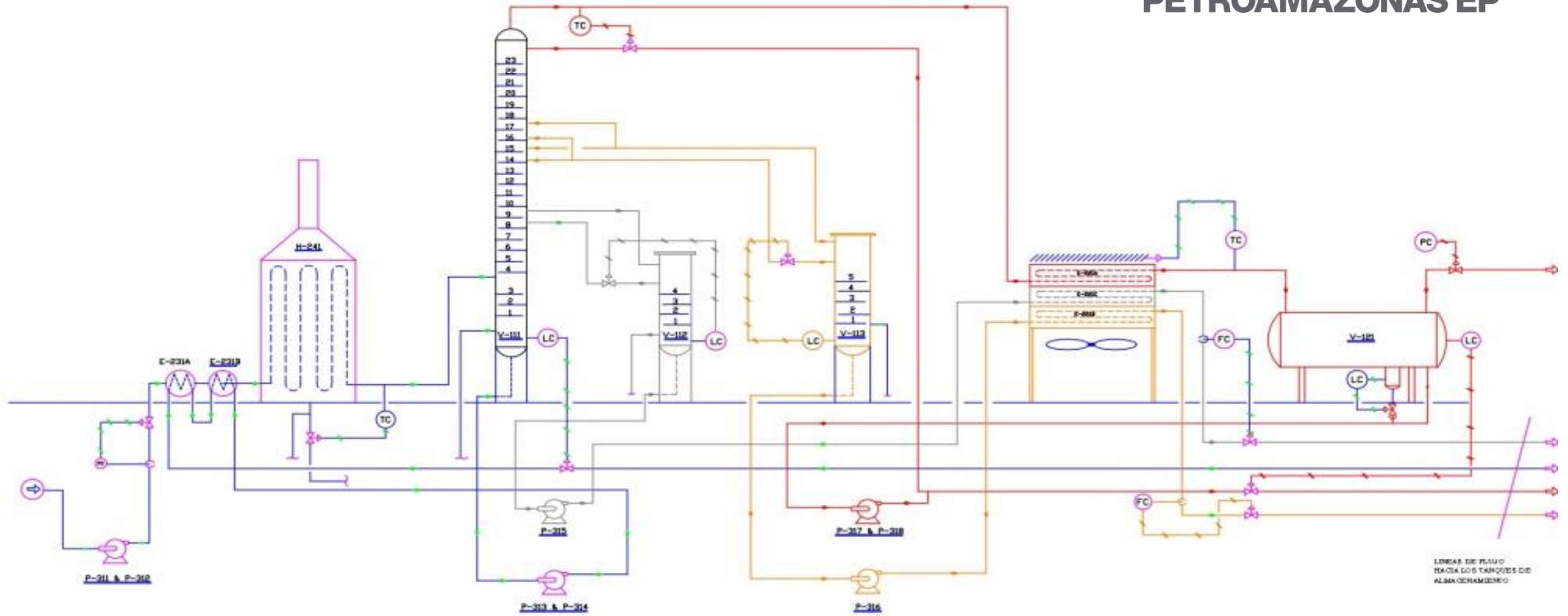
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



INTRODUCCIÓN



PETROAMAZONAS EP





**Refinería de
Lago Agrio**

Gasolina Base

Jet Fuel

Diésel



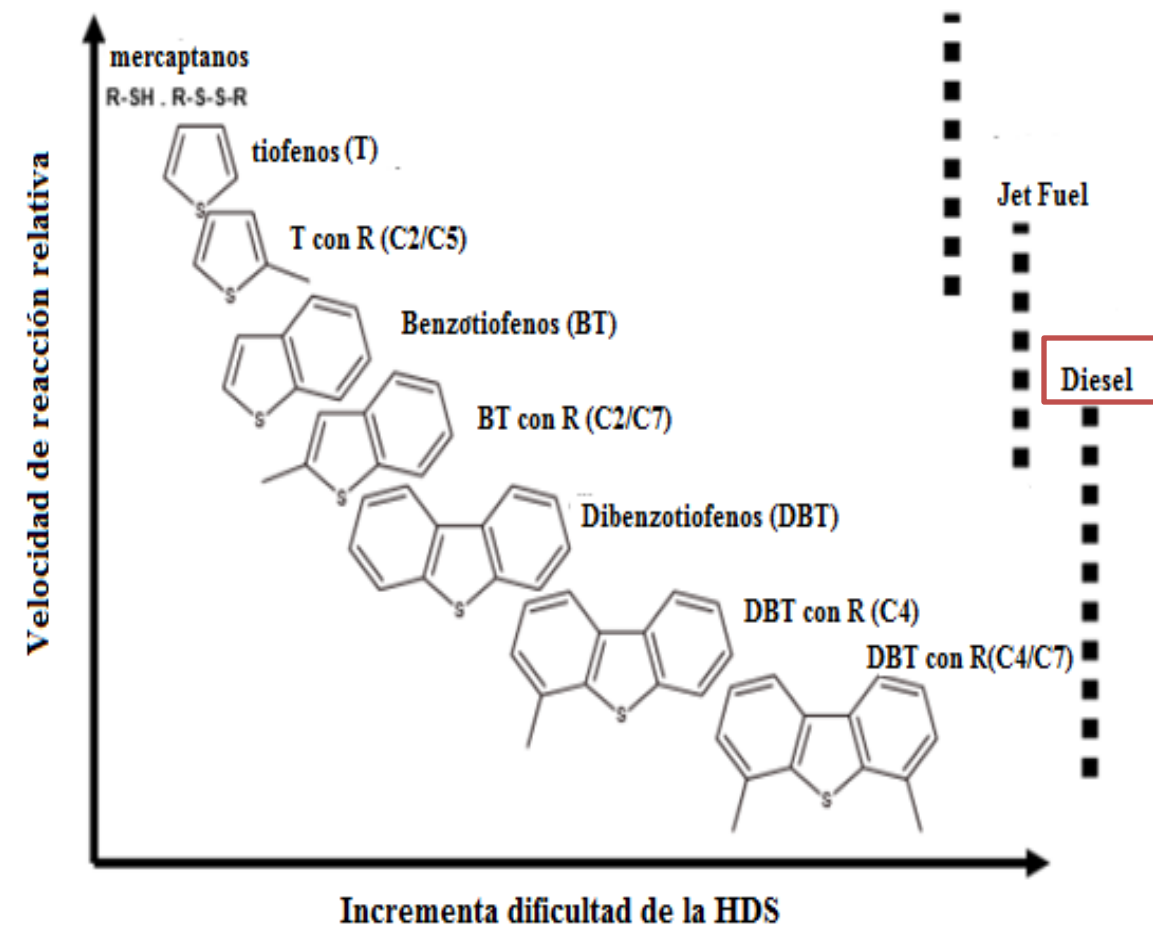
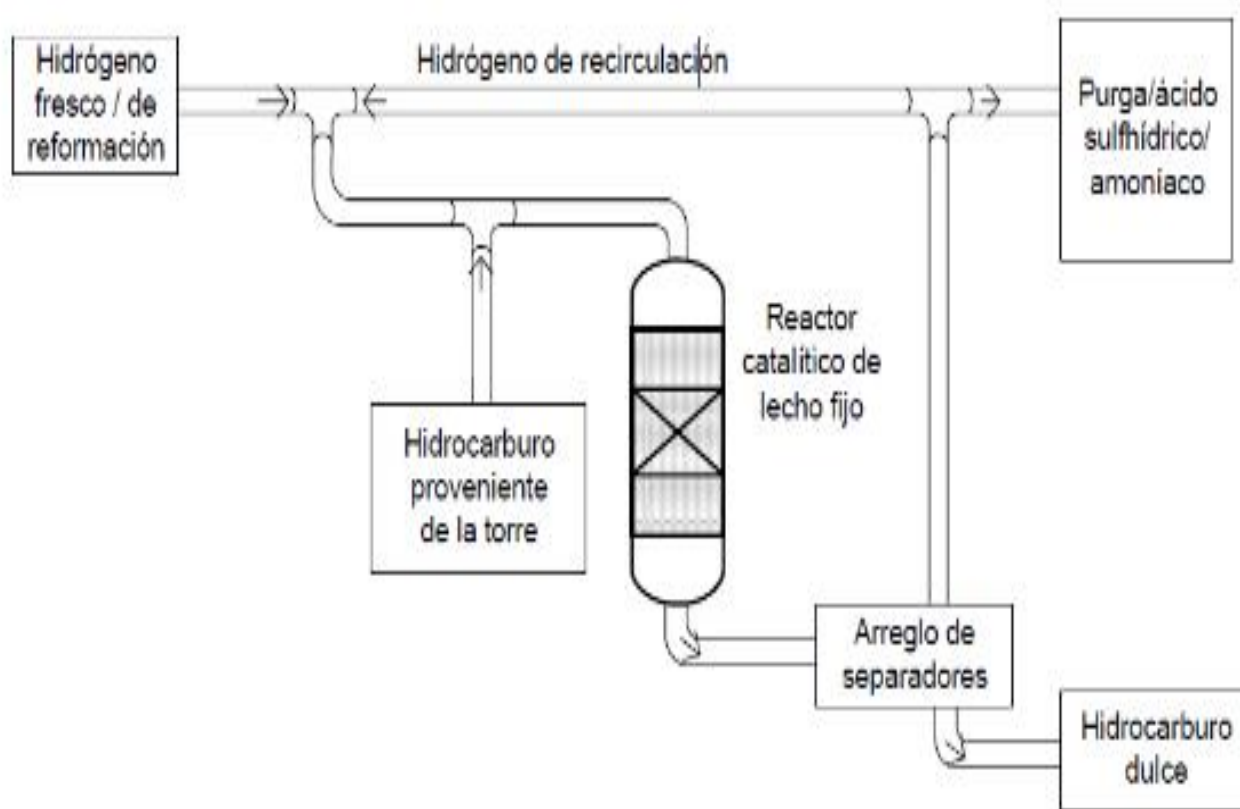
DIÉSEL

- Es considerado como diésel N° 2 (NTE-INEN 1489-2012)
- Punto de ebullición es de aproximadamente 180–380°C.
- Alto contenido de azufre (3031,4 ppm)
- Generadores eléctricos del distrito, y parque automotor del Activo Lago Agrio.

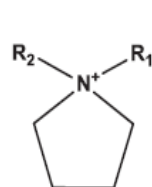




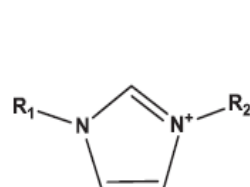
HIDRODESULFURACIÓN (HDS)



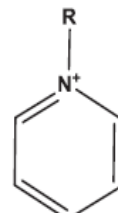
Catión



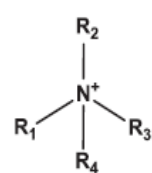
Pirrolidinio



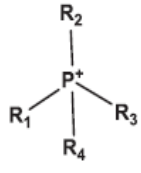
Imidazolio



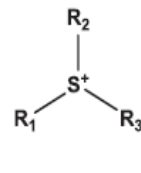
Piridinio



Amonio

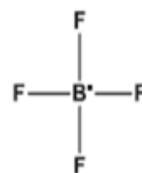


Fosfonio

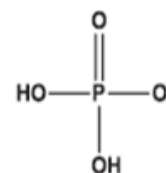


Sulfonio

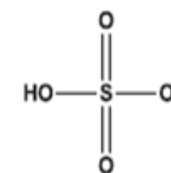
Anión



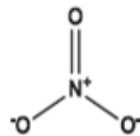
Tetrafluoroborato



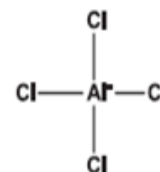
Fosfato de hidrógeno



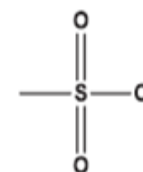
Sulfato de hidrógeno



Nitrato



Tetracloroaluminato



Sulfonato de metano

Alta estabilidad térmica

Bajo punto de fusión

Baja presión de vapor

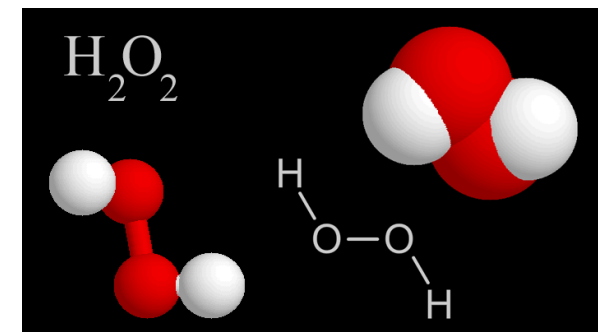
Potentes catalizadores

Elevada densidad y viscosidad

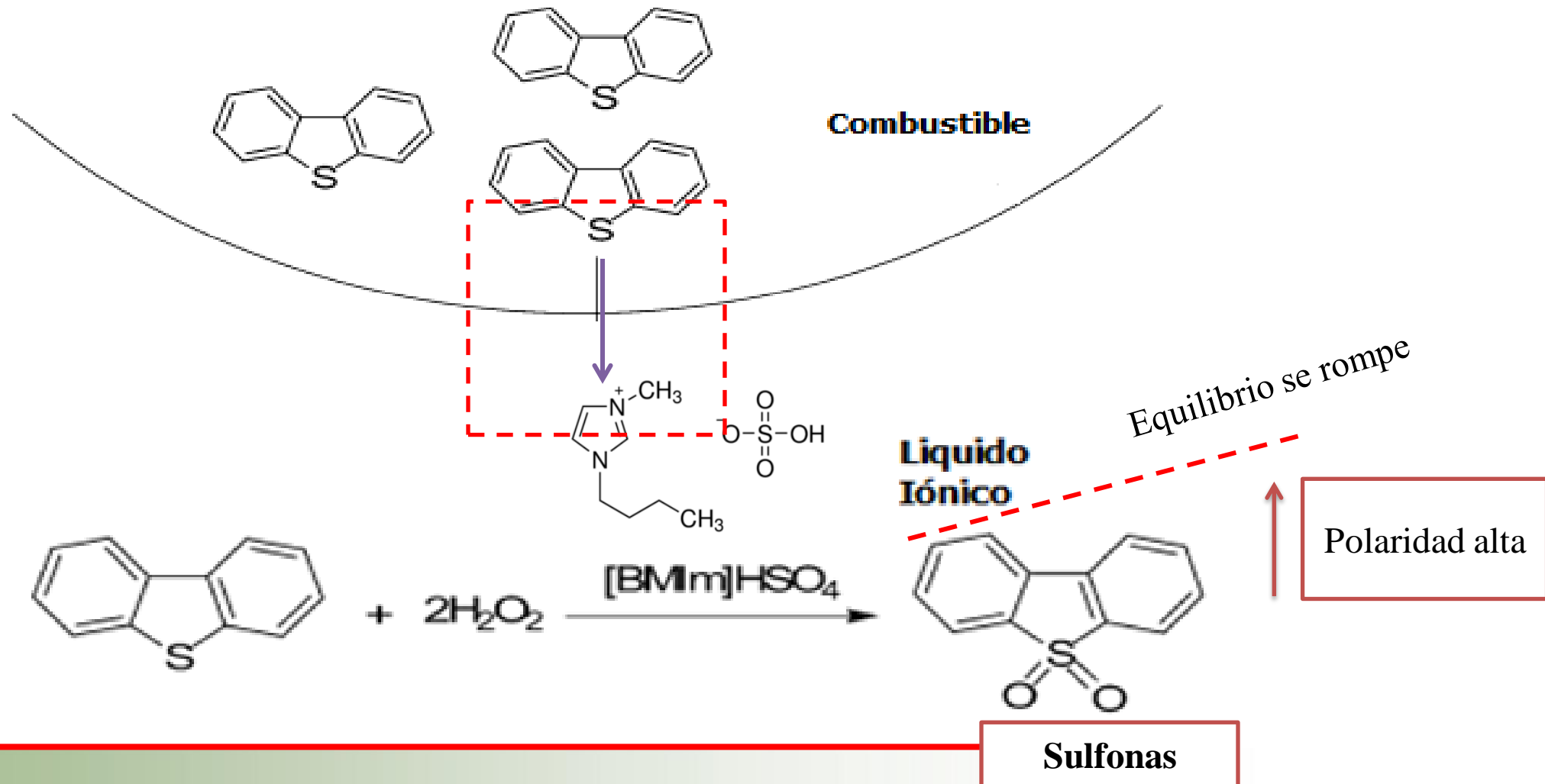


¿Qué agente oxidante seleccionar?

Oxidante	Oxígeno activo (w%)	Subproductos
H_2O_2	47,1	H_2O
t-BuOOH	17,8	t-BuOH
HNO_3	25	NO_x , N_2O , N_2
N_2O	36,4	N_2
NaClO	21,6	NaCl
NaClO_2	35,6	NaCl
NaBrO	13,4	NaBr
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2$	13,7	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}$
KHSO_5	10,5	KHSO_4
NaIO_4	29,9	NaI
PhIO	7,3	PhI



Mecanismo de ODS con LI





INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- Desulfurar el diésel producido en la Planta Topping de Lago Agrio mediante un proceso de oxidación empleando sulfato de hidrógeno de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][HSO₄] como catalizador.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar físicamente la muestra de diésel procedente de la planta topping de Lago Agrio antes de someterla al proceso de desulfuración oxidativa.
- Determinar las condiciones óptimas de tiempo, relación volumétrica LI/combustible, relación molar nO/nS, para obtener una eficiencia aproximada del 60% en remoción de azufre.
- Caracterizar físicamente la muestra de diésel que presente el mejor porcentaje en remoción de azufre.
- Estimar el efecto de utilizar líquido iónico regenerado en el rendimiento del proceso de desulfuración oxidativa del diésel.



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Recolección de la muestra de diésel

Norma ASTM D-4057



Purga



Tomar alícuotas de 200 ml

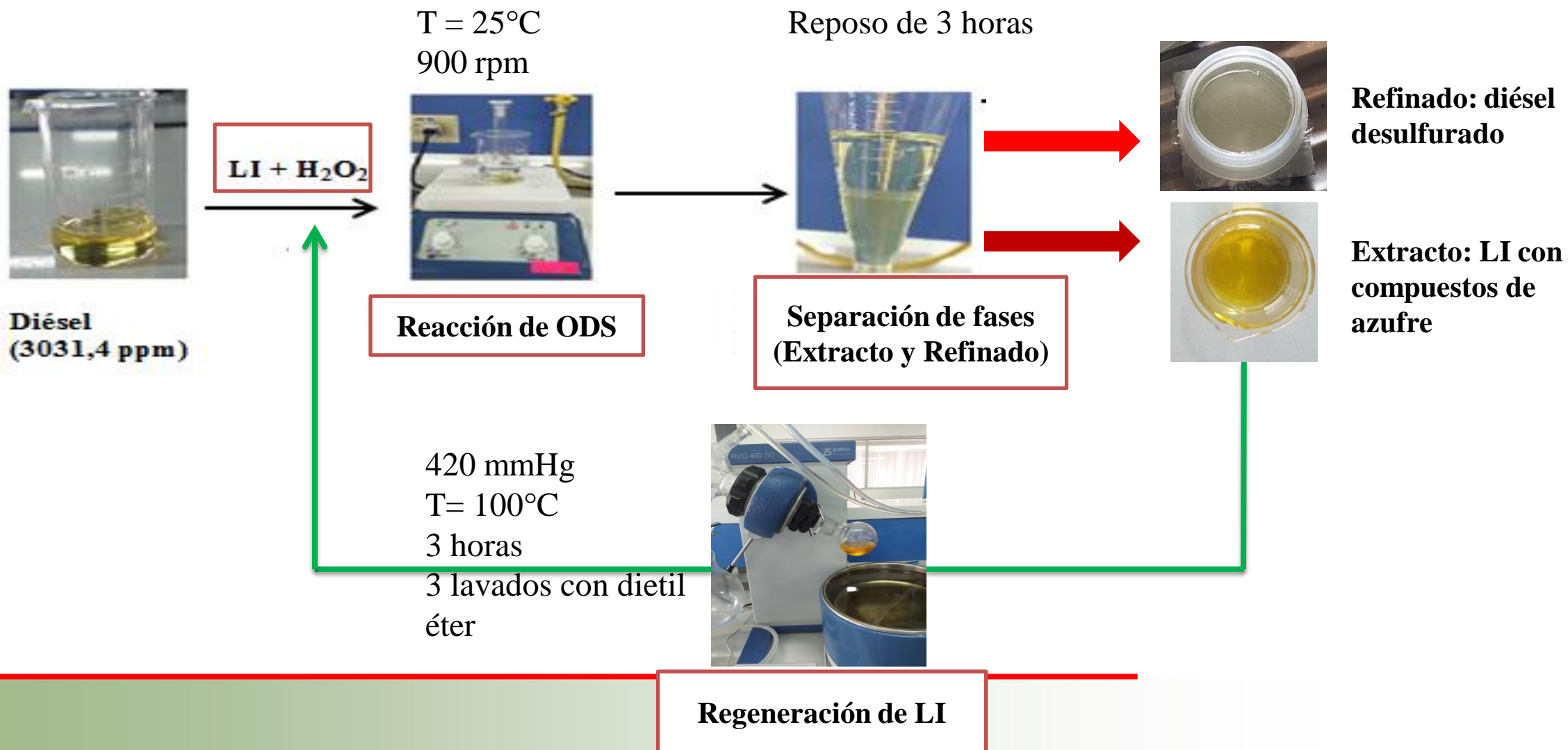


Almacenar en refrigeración

Diseño factorial 3^k para la ODS del diésel

FACTOR	SÍMBOLO	NIVEL		
		BAJO (-)	MEDIO	ALTO (+)
Tiempo de reacción (h)	X1	1	2	3
Relación LI:combustible (v/v)	X2	1:3	1:2	1:1
Relación molar O/S	X3	3	4	5

Desulfuración oxidativa (ODS) mediante LI





INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES



Eficiencias de desulfuración y coeficientes de distribución, K_d



Condiciones:

$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tiempo de reacción = 2 h

Tiempo (h)	$V_{LI} / V_{diésel}$	nO/nS	% Remoción
3	1/3	3	19,24
1	1/3	3	19,39
2	1/3	3	22,55
3	1/3	4	25,80
2	1/3	5	28,85
3	1/3	5	29,86
2	1/3	4	30,00
1	1/3	4	32,74
1	1/3	5	33,34

Tiempo (h)	$V_{LI} / V_{diésel}$	nO/nS	% Remoción
2	1/2	3	29,36
3	1/2	3	31,07
1	1/2	3	31,54
1	1/2	4	32,01
2	1/2	4	32,01
1	1/2	5	32,19
3	1/2	4	32,89
2	1/2	5	35,00
3	1/2	5	36,77



Eficiencias de desulfuración y coeficientes de distribución, K_d

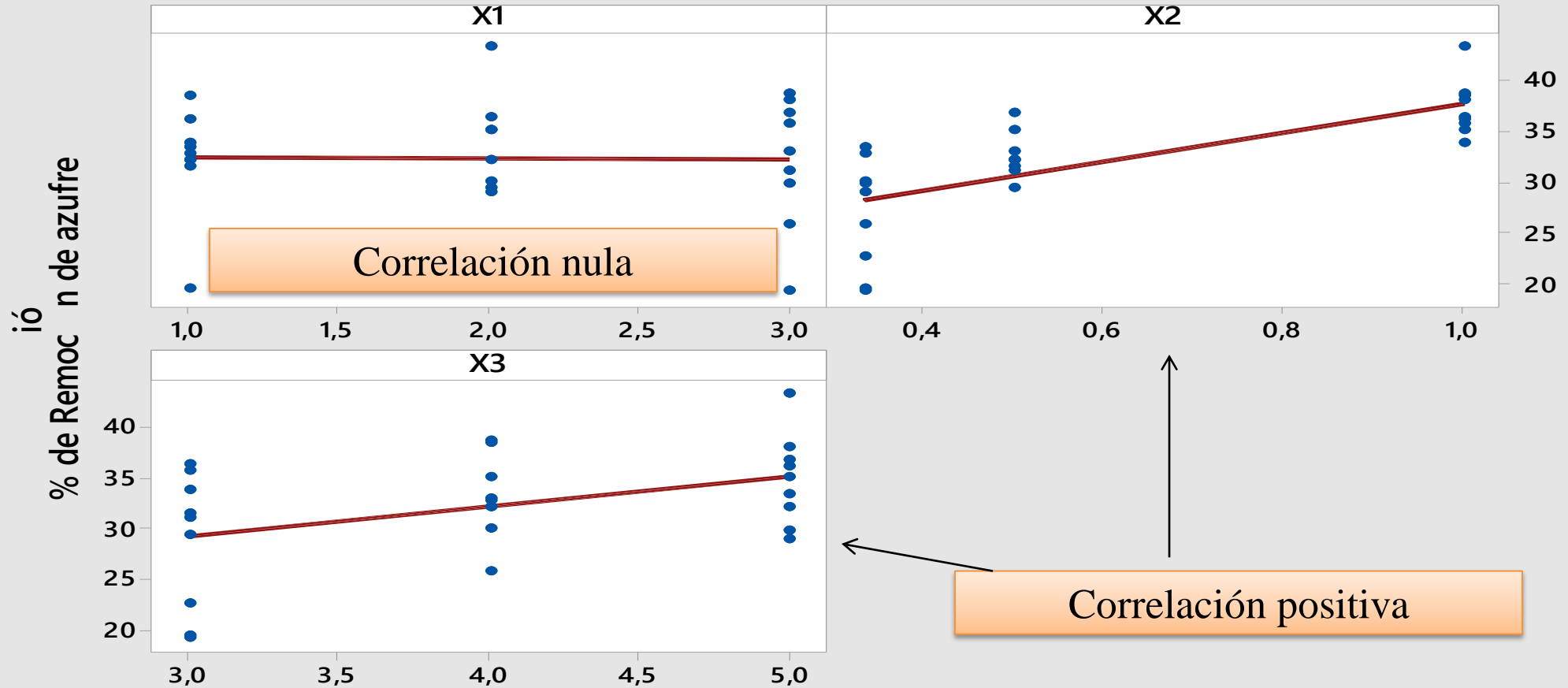


Tiempo (h)	$V_{LI} / V_{diésel}$	nO/nS	% Remoción
1	1	3	33,82
2	1	4	35,01
3	1	3	35,62
1	1	5	36,11
2	1	3	36,22
3	1	5	38,08
1	1	4	38,44
3	1	4	38,57
2	1	5	43,14

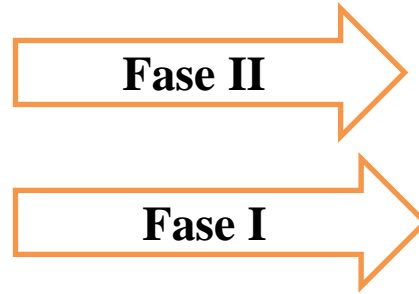


ANÁLISIS DE DISPERSIÓN Y CORRELACIÓN DE LAS VARIABLES

Gráfica de dispersión de Remoción vs. X1; X2; X3



Coeficiente de distribución, K_d .



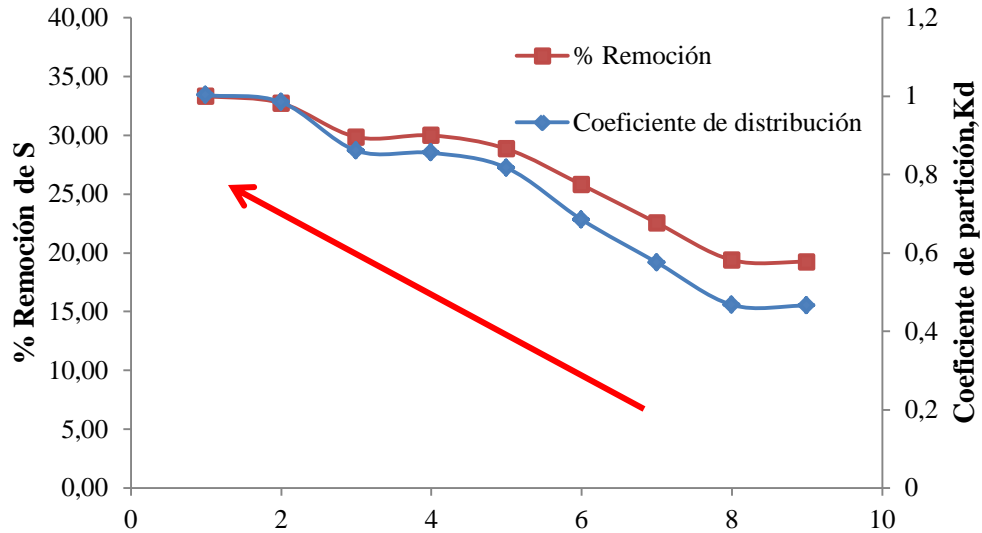
$$K_d = \frac{S_o - S_f}{S_o} * \frac{m_{ref}}{m_{ext}}$$



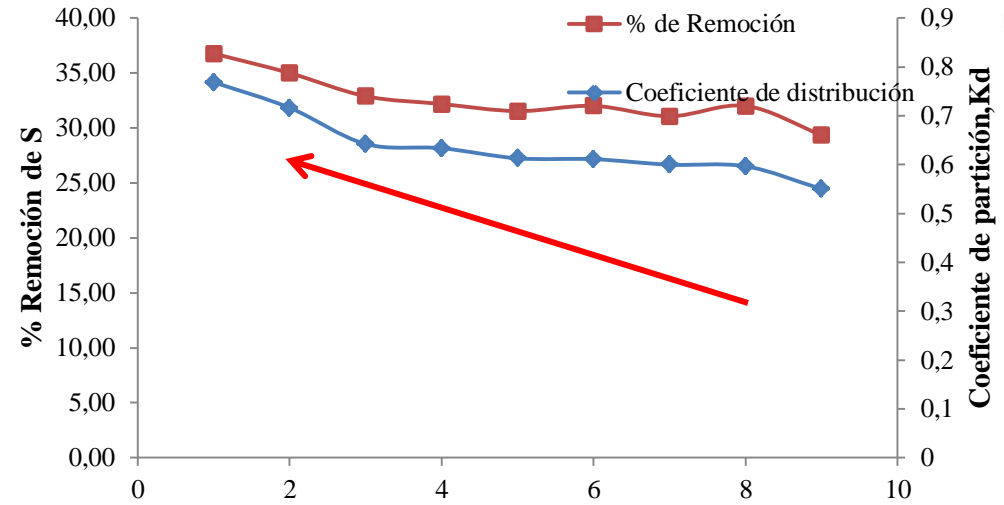
Curva de porcentaje de remoción de S y coeficiente de distribución, K_d .



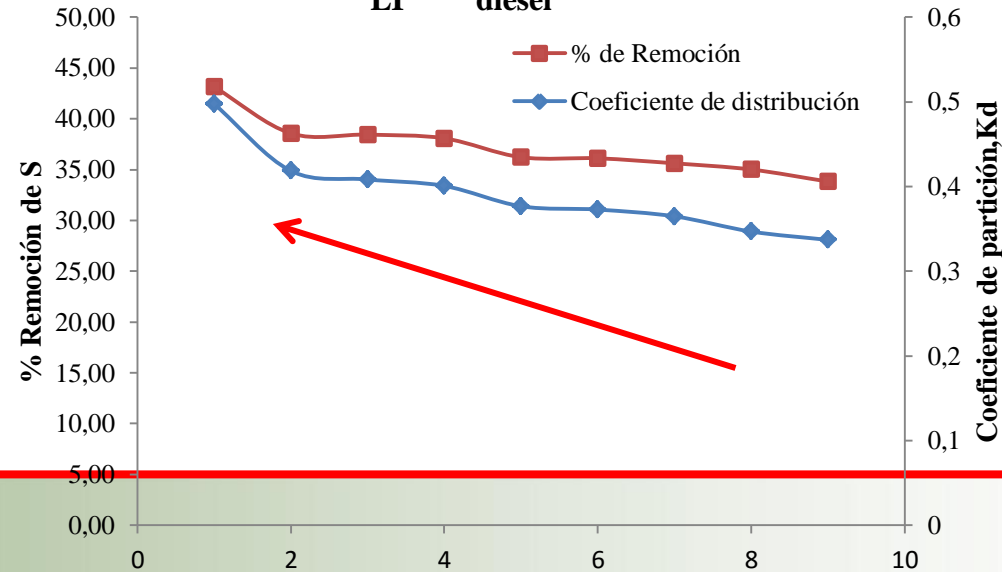
$V_{LI} / V_{diésel} = 1:3$



$V_{LI} / V_{diésel} = 1:2$



$V_{LI} / V_{diésel} = 1:1$

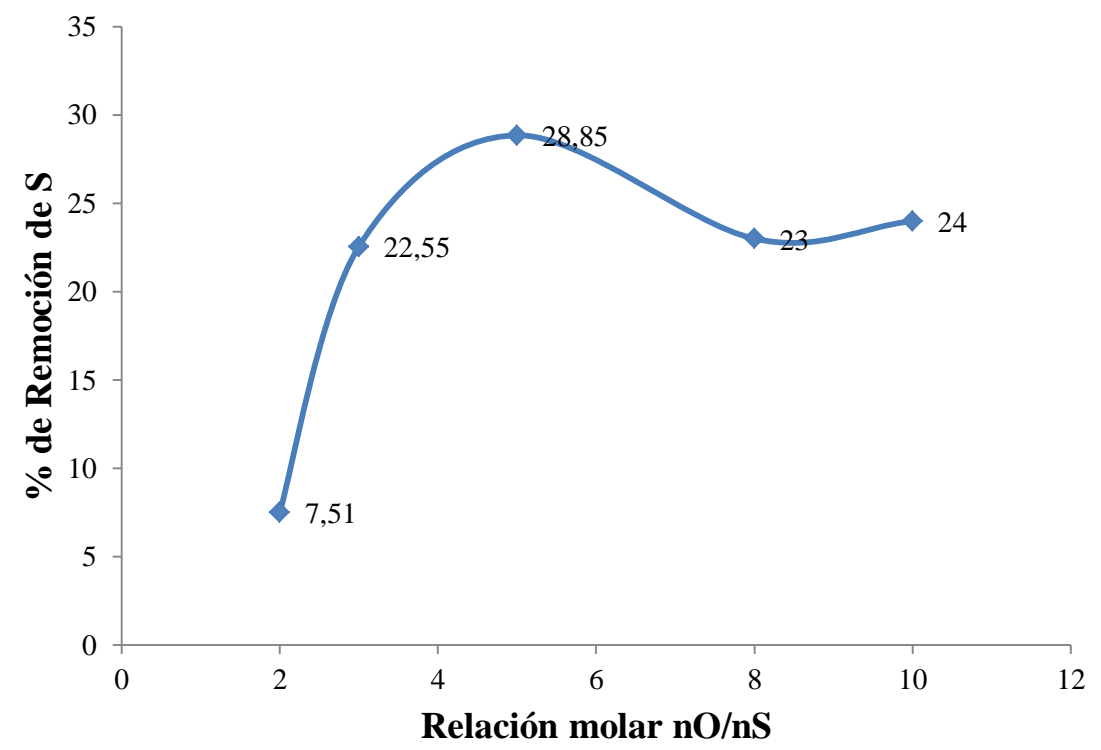
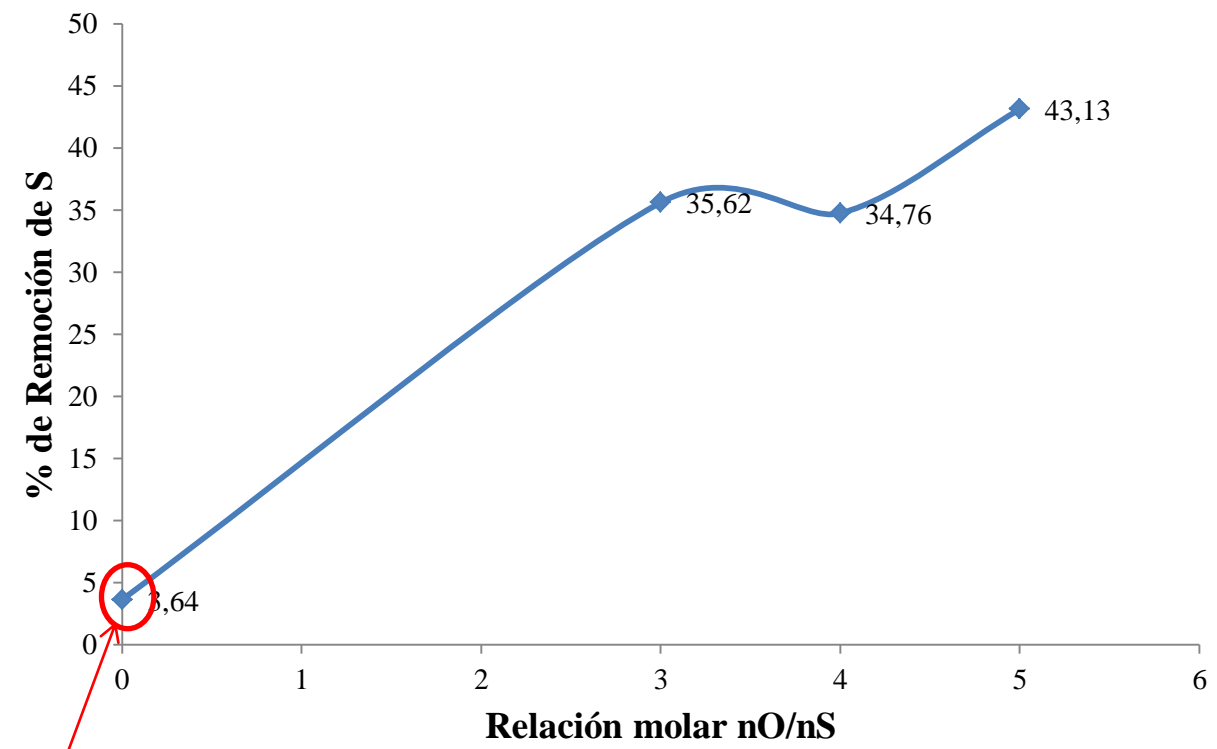


Efecto de la relación molar nO/nS

Condiciones:
T= 25 °C
Tiempo de reacción= 2 h

$V_{LI}/V_{diésel}=1:1$

$V_{LI}/V_{diésel}=1:3$



Sin oxidante

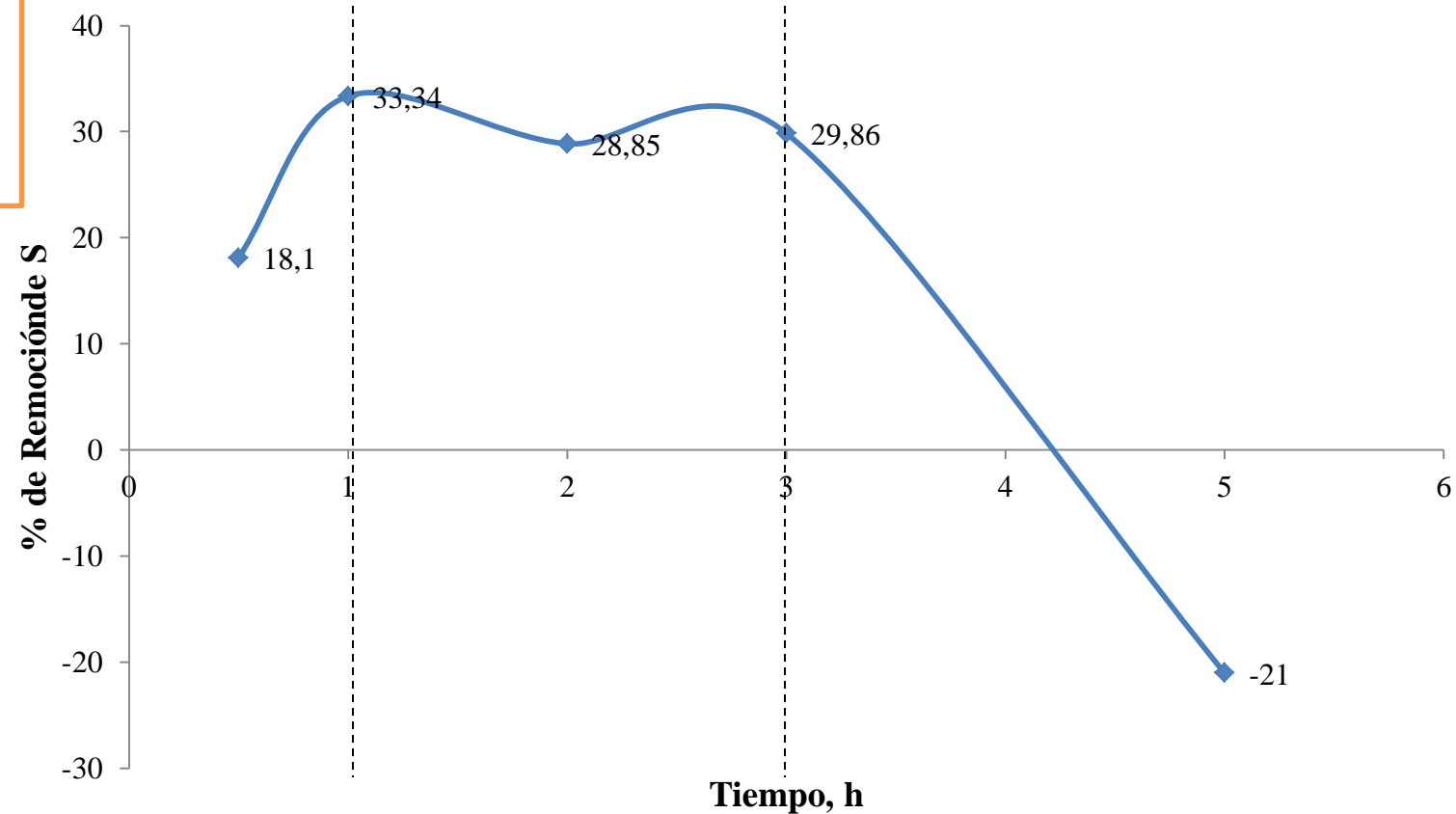
Efecto del tiempo de reacción

Condiciones:

$T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

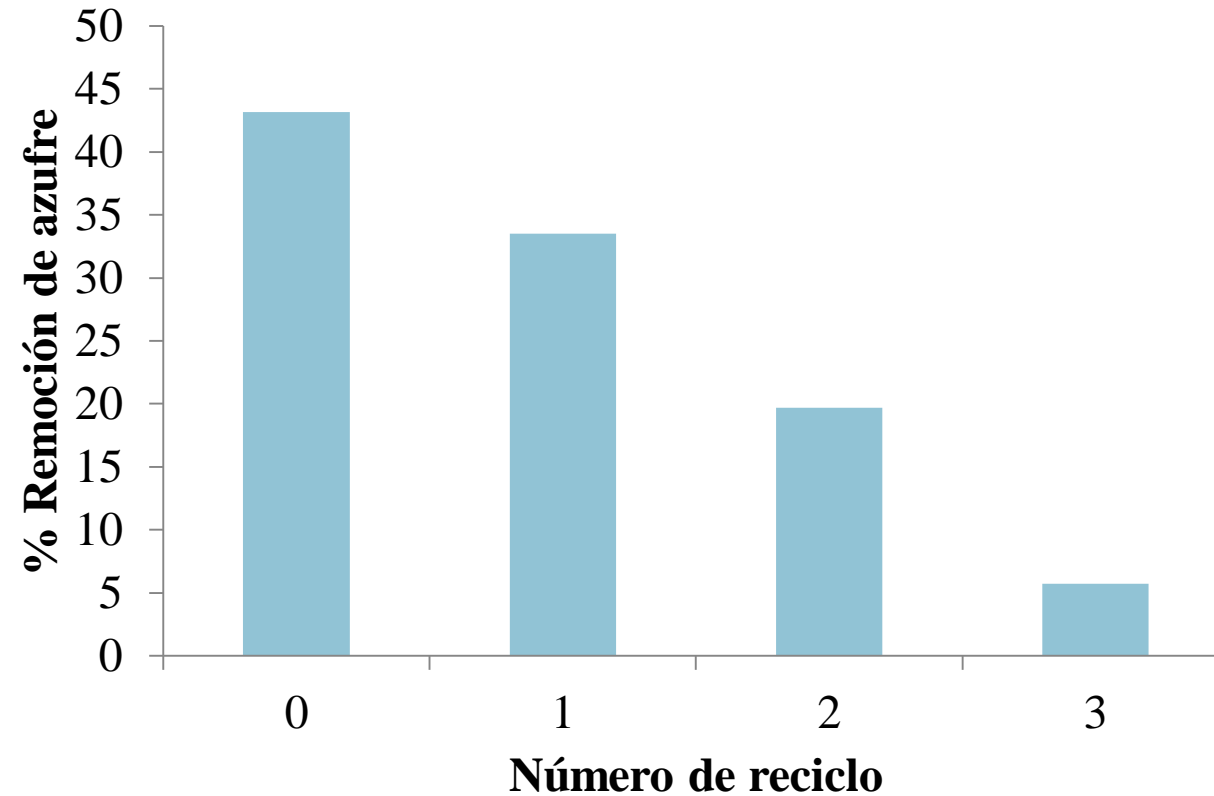
$V_{LI}/V_{diésel} = 1:3$

$nO/nS = 5$

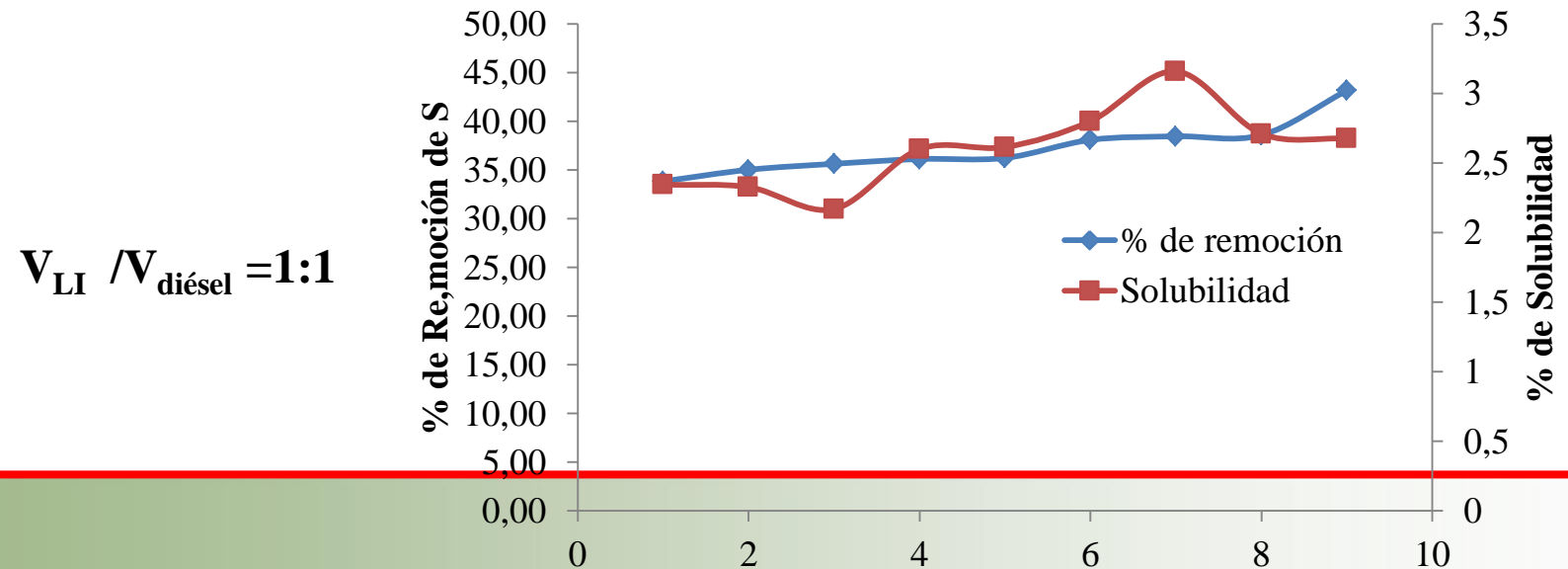
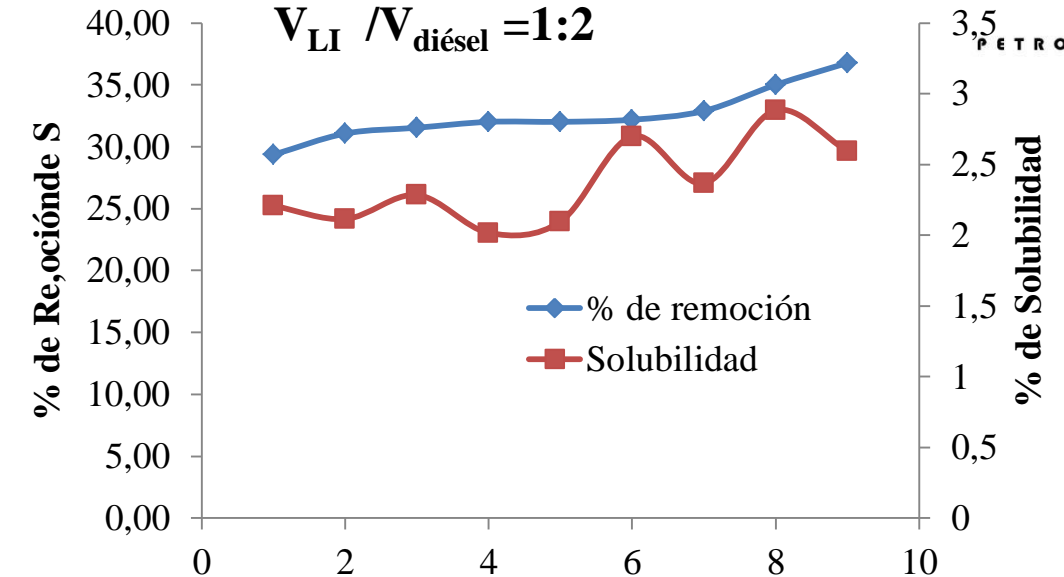
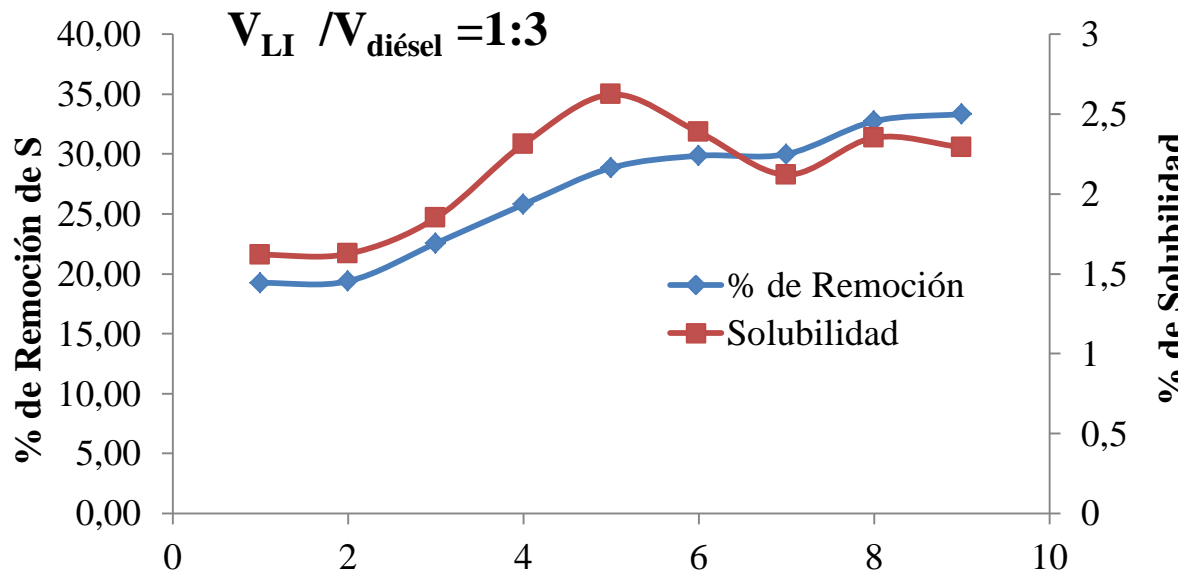
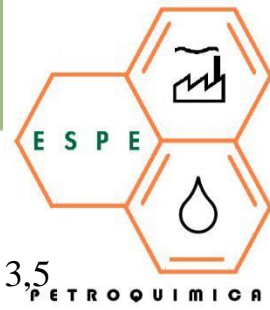


Efecto de la Regeneración del LI saturado

Nº de ciclo	Eficiencia de extracción
0	43,13
1	34,51
2	19,67
3	5,70



Efecto de la solubilidad del LI en diésel





Evaluación de las propiedades del diésel

Parámetro	Diésel antes de ODS.	Diésel después de ODS
°API a 15°C	35,04	35,54
Densidad a 15 °C	0,8494	0,8471
Punto de Inflamación	66,33	72,42
Temperatura de destilación del 90 %	344,3	343,5
Viscosidad Cinemática a 37,8 °C	3,311	3,28
Azufre	0,3031	0,1346
Corrosión a la lámina de cobre	No. 1	No. 1
Índice de cetano calculado	49,6	51,3



ESPE

UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS

INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA



INTRODUCCIÓN

OBJETIVOS

METODOLOGÍA

ANÁLISIS DE RESULTADOS

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- El contenido inicial de azufre para el diesel procedente de la Planta topping de Lago Agrio, determinado bajo el método de ensayo ASTM D-4294, tuvo un valor de 0,3031 % en peso, el cual está por debajo del valor máximo exigido en la Norma ecuatoriana para la clasificación de diésel N°2, para uso industrial.
- Las condiciones de operación con las que se obtuvo el mayor porcentaje de remoción de azufre (43,14 %), fueron: temperatura ambiente, con relación volumétrica $V_{LI} / V_{diésel}$ igual a 1:1, relación molar nO/nS igual a 5 a un tiempo de reacción de 2 horas; obtenidas a partir del diseño experimental propuesto.
- Todas las propiedades fisico-químicas del diésel evaluadas en la presente investigación, entre ellas el Índice de cetano calculado y la viscosidad, no fueron modificadas significativamente después del proceso de ODS con LI, por lo que la calidad del mismo mejora debido a la disminución de compuestos sulfurados.

- No fue posible la regeneración del LI [BMIM][HSO₄] saturado con compuestos sulfurados, ya que durante el primer ciclo de reuso el porcentaje de remoción disminuyó en un 9 %, es decir, el LI no recuperó por completo su actividad catalítica y de solvente. Sin embargo, a diferencia de otros LI no se observó formación de HF durante el proceso de regeneración, debido a que es un LI libre de halógenos.
- La ODS de una carga real de combustible sin ser sometido a un proceso previo de HDS limita el porcentaje de remoción de azufre
- Una de las variables que influye significativamente en la solubilidad del LI en combustible durante el proceso de ODS es la relación volumétrica $V_{LI} / V_{diésel}$, siendo la relación 1:1 la que genera los valores más elevados, de hasta 3,15.



Recomendaciones



- Considerar parámetros importantes como estructura de catión y anión para seleccionar un LI correcto para el proceso ODS con combustibles reales.
- Se recomienda realizar estudios con otros LI como [OMIM][HSO₄], [C₆nmp][H₂PO₄], [BMIM][DBP], [CH₂COOHPy][HSO₄], [EMIM][DEP] para combustible diésel real con solución de H₂O₂ como agente oxidante.
- A pesar de que se obtuvo una disminución a casi 1300 ppm, el porcentaje de remoción fue de solo 43%, por lo que se debe estudiar combustibles con tratamientos previos de HDS.
- Realizar un estudio sobre la gestión de residuos de LI saturado que se produce después del proceso ODS, ya que no existe un tratamiento adecuado para estos solventes una vez usados.

- Para que el proceso de ODS sea factible a escala industrial, el combustible debe ser sometido a un proceso complementario previo de HDS.
- Se sugiere realizar siempre un análisis discriminativo de azufre a la muestra de diésel para conocer la capacidad máxima de remoción del LI.
- Trabajar a temperatura ambiente para garantizar que las operaciones unitarias tengan un bajo consumo energético, que no exista descomposición del peróxido de hidrógeno y que la solubilidad de LI en combustible sea la adecuada, a fin de favorecer la remoción de azufre.

GRACIAS POR SU ATENCIÓN