



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y
MECÁNICA**

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

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

**TEMA: 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

LATACUNGA

2019



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

CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de titulación, ***“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”*** fue realizado por la señorita ***Timbila Chugchilán, Sara Elizabeth***, el mismo que ha sido revisado en su totalidad y analizado por la herramienta de verificación de similitud de contenidos; 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, 20 de noviembre del 2019

.....
Ing. Donoso Quimbata, Caterine Isabel, MSc
C.C.: 050250753-6



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD

Yo, *Timbila Chugchilán, Sara Elizabeth*, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de titulación: “*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*”, es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos teóricos, científicos, técnicos, metodológicos y legales establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Consecuentemente el contenido de la investigación mencionada es veraz.

Latacunga, 20 de noviembre del 2019

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Sara Elizabeth Timbila Chugchilán', is written over a horizontal dotted line.

Timbila Chugchilán, Sara Elizabeth

C.C.: 0550058903



DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

AUTORIZACIÓN

Yo, *Timbila Chugchilán, Sara Elizabeth*, autorizo a la Universidad de la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de titulación: *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*, en el Repositorio institucional cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 20 de noviembre del 2019

Timbila Chugchilán, Sara Elizabeth

C.C.: 0550058903

DEDICATORIA

A mi padre Luis Timbila por haberme apoyado siempre, me supo brindar la educación que necesitaba desde la escuela hasta hoy en la Universidad.

A mi madre Rosario, por ser la mejor, escucharme, demostrarme su cariño y ser mi apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, porque nunca se dejó vencer y en los momentos más difíciles me supo apoyar para culminar mis estudios. Gracias por todo tu amor y paciencia.

A mi hermano por ser un buen hombre, acompañarme en todos los momentos felices y tristes de mi vida, por los consejos que me regalaba.

A mi abuelita María Chugchilán, a todos mis tíos y tías que han estado junto a mí y me han apoyado en los momentos más difíciles de mi vida y junto con ellos he logrado salir adelante y cumplir la meta de graduarme.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer a Dios por haberme dado la vida, y me permite llegar a esta etapa de formación profesional. Gracias mi Dios por haberme guiado y siempre darme la fortaleza para vencer cualquier problema que se presentaba.

A toda mi familia, que siempre me dieron buenos consejos, me inculcaron principios, valores, buenas conductas y agradezco que siempre me sigan brindando su apoyo.

A mis amigas y amigos que siempre estuvieron para mí, que junto con ellos siempre dedicamos el tiempo para estudiar, reír, compartir buenos y malos momentos pero siempre con las ganas de seguir y culminar esta carrera universitaria, gracias por todo su apoyo y los ánimos que siempre me brindaron.

A la Ingeniera Caterine Donoso, directora de tesis, por su apoyo, dedicación, paciencia y todo el conocimiento brindado que permitió culminar la tesis. Gracias por estar siempre al pendiente de este proyecto, y animarme en los momentos difíciles.

Al Ingeniero Francisco Mejia, Supervisor de la Refinería en Lago Agrio de la Empresa PETROAMAZONAS, por toda su disposición para darme la apertura necesaria para realizar los ensayos planteados en este proyecto, gracias por todo su apoyo.

A todo el personal de la Refinería de Lago Agrio por su cariño y acogida, por regalarme consejos y guiarme en el desarrollo de los ensayos de laboratorio.

A mi novio Alex Tipantuña por ser una gran persona, un hombre lleno de valores que me apoyo en todo lo que necesitaba. Siempre estuvo presente durante todo este tiempo para culminar mi Tesis.

ÍNDICE DE CONTENIDOS

CARÁTULA

CERTIFICACIÓN	i
AUTORÍA DE RESPONSABILIDAD	ii
AUTORIZACIÓN	iii
DEDICATORIA	iv
AGRADECIMIENTOS	v
ÍNDICE DE CONTENIDOS	vi
ÍNDICE DE TABLAS	xi
ÍNDICE DE FIGURAS	xiii
RESUMEN.....	xvi
ABSTRACT.....	xvii

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1	Antecedentes	1
1.2	Planteamiento del problema.....	4
1.3	Justificación e importancia	6
1.4	Objetivos.....	9
1.4.1	Objetivo General.....	9
1.4.2	Objetivos Específicos.....	9

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1	Planta Topping Lago Agrio/Bloque 56	10
-----	---	----

2.1.1	Aspectos generales	10
2.1.2	Petróleo.....	11
2.2	Refinación del petróleo.....	12
2.2.1	Destilación atmosférica en la planta topping Lago Agrio	13
2.2.2	Productos básicos de la destilación atmosférica	15
2.3	Diésel	15
2.3.1	Propiedades del diésel	17
2.4	Hidrodesulfuración (HDS).....	19
2.5	Procesos alternativos al HDS	21
2.5.1	Adsorción	21
2.5.2	Biodesulfuración (BDS).....	22
2.5.3	Desulfuración oxidativa (ODS)	24
2.6	Extracción Líquida	27
2.6.1	Equilibrio de extracción	28
2.6.2	Arreglos de sistemas de extracción	35
2.7	Líquidos Iónicos.....	41
2.7.1	Generalidades	41
2.7.2	Composición.....	43
2.7.3	Propiedades físico-químicas	45
2.7.4	Reciclado de los LI	47
2.7.5	Aplicaciones	47
2.7.6	Desulfuración oxidativa usando LI	48

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1	Descripción de reactivos, equipos y materiales	53
3.1.1	Reactivos	53
3.1.2	Materiales	53
3.1.3	Equipos.....	54
3.2	Recolección de la muestra de diése.....	55
3.3	Caracterización del diésel	56
3.3.1	Contenido de azufre	57
3.3.2	Corrosión a la lámina de cobre	58
3.3.3	Destilación	60
3.3.4	Viscosidad	60
3.3.5	Índice de cetano	62
3.3.6	Punto de Inflamación	64
3.4	Condiciones de operación para la ODS.....	65
3.4.1	Temperatura.....	65
3.4.2	Cantidad de LI:combustible	66
3.4.3	Relación molar H_2O_2 / S (nO / nS)	67
3.5	Diseño experimental	67
3.6	Procedimiento experimental para la ODS del diésel	69
3.6.1	Regeneración del LI saturado	71
3.6.2	Solubilidad del diésel en LI	72
3.7	Caracterización del LI	73
3.7.1	Contenido de azufre	73

3.7.2	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier	74
-------	---	----

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1	Caracterización inicial del diésel	75
4.1.1	Contenido de azufre	75
4.1.2	Corrosión a lámina de cobre	75
4.1.3	Índice de cetano	76
4.2	Caracterización de [BMIM][HSO ₄]	79
4.2.1	Contenido de azufre en LI	82
4.3	Análisis del diseño experimental	84
4.3.1	Análisis de dispersión y correlación de las variables	87
4.4	Eficiencia de extracción de azufre	90
4.4.1	Resultado del diseño experimental	90
4.4.2	Coeficientes de partición (K_d)	93
4.4.3	Efecto de la relación molar nO/nS	95
4.4.4	Efecto del tiempo de reacción.....	98
4.5	Regeneración del LI	99
4.5.1	Caracterización por FT-IR de la fase del extracto	99
4.5.2	Efecto del LI regenerado	101
4.6	Reúso del LI.....	105
4.7	Solubilidad del LI en el diésel.....	106
4.8	Evaluación de las propiedades del diésel después del proceso ODS con LI.....	110

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones..... 113

5.2 Recomendaciones 114

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 116

ANEXOS.....124

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 <i>Productos básicos de la destilación atmosférica de petróleo</i>	15
Tabla 2 <i>Ventajas y desventajas de la HDS</i>	21
Tabla 3 <i>Ventajas y desventajas de la desulfuración por adsorción</i>	22
Tabla 4 <i>Ventajas y desventajas de la BDS</i>	23
Tabla 5 <i>Ventajas y desventajas de la ODS</i>	24
Tabla 6 <i>Oxidantes comunes y su contenido de oxígeno activo</i>	27
Tabla 7 <i>Estructura y nombre de algunos LI representativos</i>	42
Tabla 8 <i>Requisitos para el diésel</i>	56
Tabla 9 <i>Condiciones para el ensayo de corrosión a lámina de cobre</i>	59
Tabla 10 <i>Valores mínimos y máximos de los factores que influyen en la desulfuración oxidativa con el diseño factorial 3^k</i>	55
Tabla 11 <i>Resultados de destilación ASTM para muestra de diésel</i>	77
Tabla 12 <i>Características de las bandas identificadas del espectro IR para el LI [BMIM][HSO₄]</i>	67
Tabla 13 <i>Preparación de disoluciones y medición de concentración de Azufre</i>	82
Tabla 14 <i>Contenido de azufre en LI puro</i>	83
Tabla 15 <i>Diseño factorial de 3^3 y su correspondiente medición de azufre en la fase del refinado</i>	69
Tabla 16 <i>Análisis de varianza</i>	85
Tabla 17 <i>Parámetros optimizados para la ODS de diésel real con LI [BMIM][HSO₄]</i>	89
Tabla 18 <i>Eficiencias de desulfuración y coeficientes de distribución, K_d</i>	90

Tabla 19 <i>Regeneración del LI saturado</i>	104
Tabla 20 <i>Reúso de LI saturado</i>	105
Tabla 21 <i>Resultados de prueba de solubilidad</i>	107
Tabla 22 <i>Destilación ASTM para diésel después del proceso ODS</i>	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Diagrama de proceso de la Refinería de Lago Agrio	14
Figura 2. Compuestos de azufre refractarios presentes en el diésel.....	16
Figura 3. Dificultad de la HDS frente a la reactividad de los compuestos de azufre presentes en los combustibles.....	16
Figura 4. Reacción de un proceso ODS.....	25
Figura 5. Coordenadas triangulares equiláteras	30
Figura 6. Mezcla ternaria, A y B parcialmente soluble	31
Figura 7. Mezcla ternaria, A-B y B-C parcialmente miscibles.....	32
Figura 8. Efecto de la temperatura en un sistema ternario a) Tipo I; b) Tipo II.	33
Figura 9. Analogía entre diagrama triangular equilátero y rectángulo.....	34
Figura 10. Construcción de diagrama de distribución de equilibrio a partir de un diagrama triangular equilátero.....	28
Figura 11. Extracción en una sola etapa.....	35
Figura 12. Extracción a corriente cruzada con N etapas.	37
Figura 13. Diagrama triangular para la extracción a corriente cruzada	38
Figura 14. Extracción a corriente cruzada con un disolvente insoluble	39
Figura 15. Extracción a contracorriente en varias etapas	40
Figura 16. Diagrama triangular de extracción a contracorriente en varias etapas	40
Figura 17. Cationes más empleados en la formación de LI.....	43
Figura 18. Aniones más empleados en la formación de LI	44
Figura 19. Estructuras de algunos LI ácidos de Lewis y Brønsted usados en un	

proceso de ODS.....	41
Figura 20. Estructura química de LI ácido de Bronsted.....	50
Figura 21. Proceso de desulfuración de DBT de combustible modelo, aplicando el sistema de LI/H ₂ O ₂	43
Figura 22. Representación esquemática del proceso de desulfuración del diésel con LI....	71
Figura 23. (a) Equipo para ensayo de corrosión de lámina de cobre; (b) Comparación con estándares ASTM.....	62
Figura 24. Equipo de destilación semiautomático.	78
Figura 25. (a) Equipo para baño de viscosidad; (b) Hidrómetros medición °API; (c) Equipo para medición de punto de inflamación.....	65
Figura 26. Espectro IR del LI [BMIM][HSO ₄].....	80
Figura 27. Graficas de residuos para el análisis de varianza.	86
Figura 28. Gráfica de probabilidad de residuos	87
Figura 29. Gráfica de dispersión para las tres variables estudiadas	88
Figura 30. Relación de variables respecto a la remoción de azufre.	89
Figura 31. Curva de porcentaje de remoción de S y coeficiente de distribución, K _d . (a) V _{LI} /V _{diésel} =1:3 ; b) V _{LI} /V _{diésel} =1:2 y c) V _{LI} /V _{diésel} =1:1.....	79
Figura 32. Efecto de la cantidad de oxidante nO/nS (Cond: T ambiente, agitación de 2 horas, V _{LI} /V _{diésel} =1:1).....	80
Figura 33. Efecto del oxidante en la eficiencia de remoción de S.(Cond: T ambiente, agitación de 2 horas, V _{LI} /V _{diésel} =1:3)	81
Figura 34. Efecto del oxidante en el porcentaje de remoción de azufre.....	98

Figura 35. Efecto del tiempo en el porcentaje de remoción de S.....	99
Figura 36. Espectro FT-IR de la fase del extracto.....	100
Figura 37. Espectro IR del LI regenerado	103
Figura 38. Regeneración de LI saturado.....	104
Figura 39. Reúso de LI saturado	106
Figura 40. Curva de porcentaje de remoción y solubilidad. a) $V_{LI} / V_{diésel} = 1:3$; b) $V_{LI} / V_{diésel} = 1:2$ y c) $V_{LI} / V_{diésel} = 1:1$	90

RESUMEN

Petroamazonas EP es una empresa líder de la industria de exploración y explotación de hidrocarburos a nivel nacional y regional, trabaja con responsabilidad social y ambiental. Posee una planta topping en Lago Agrio/ Bloque 56, la misma que procesa 1000 bbls diarios de crudo de petróleo de 24 °API, y obtiene como productos combustibles: gasolina base, jet fuel y diésel; este último se utiliza en algunos equipos electrógenos del distrito en la zona norte, y otra parte en el parque automotor del Bloque 56. Esta investigación se realizó con el propósito de disminuir el contenido de azufre en el diésel y evitar la contaminación del aire, debido a la presencia de SOx en las emisiones, a la vez reducir la tasa de corrosión en los equipos, maquinarias o componentes mecánicos de la industria. Se llevó a cabo un proceso de desulfuración oxidativa (ODS) con líquido iónico (sulfato de hidrógeno 1-butil-3-metil imidazolio [BMIM][HSO₄]) que cumple función de solvente y catalizador. Se usó H₂O₂ al 30 % como agente oxidante, debido a que es benigno para el medio ambiente. Se obtuvo como máximo una remoción del 43,14 % a una relación volumétrica $V_{LI}/ V_{diésel}$ (1:1), relación molar H₂O₂/S (5) y tiempo de reacción (2 horas). Se evaluó propiedades físicas de la muestra de diésel antes y después del proceso de ODS. Evidenciándose que las mismas no se ven modificadas significativamente. Además se evaluó al LI después de someterlo a un proceso de regeneración, siendo posible su reciclaje solo una vez hasta que nuevamente se sature.

PALABRAS CLAVE:

- **DESULFURACIÓN OXIDATIVA**
- **LÍQUIDO IÓNICO - REGENERACIÓN**
- **DIÉSEL**
- **PERÓXIDO DE HIDRÓGENO**

ABSTRACT

Petroamazonas EP is a leading company in the hydrocarbon exploration and exploitation industry at national and regional level, working with social and environmental responsibility. It has a topping plant in Lago Agrio / Block 56, the same one that processes 1000 bbls per day of 24° API crude oil, and obtains as fuel products: base gasoline, jet fuel and diesel; The latter is used in some district generating equipment in the northern zone, and another part in the Block 56 automotive park. This investigation was carried out with the purpose of reducing the sulfur content in diesel and avoiding air pollution, due to the presence of SO_x in the emissions, at the same time reducing the corrosion rate in the equipment, machinery or mechanical components of the industry. An oxidative desulphurization (ODS) process was carried out with ionic liquid (1-butyl-3-methyl imidazolium hydrogen sulfate [BMIM] [HSO₄]) that serves as a solvent and catalyst. H₂O₂ (30 % wt)was used as an oxidizing agent, because it is benign to the environment. A maximum of 43.14% removal was obtained at a volumetric ratio $V_{LI}/ V_{diésel}$ (1: 1), molar ratio H₂O₂/ S (5) and reaction time (2 hours). Physical properties of the diesel sample were evaluated before and after the ODS process. Evidence that they are not significantly modified. In addition, the LI was evaluated after subjecting it to a regeneration process, being able to recycle it only once until it is saturated again

KEYWORDS:

- **OXIDATIVE DESULFURATION**
- **IONIC LIQUID - REGENERATION**
- **DIESEL**
- **HYDROGEN PEROXIDE**

CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

1.1 Antecedentes

La desulfuración de aceites combustibles es un proceso importante en el refino de petróleo, y la hidrosulfuración (HDS) es considerada el proceso tradicional empleado de manera amplia en la industria. Sin embargo, las crecientes preocupaciones ambientales, los límites legales impuestos sobre el contenido de azufre en los combustibles, y la ineficacia de la HDS para eliminar la estructura aromática de los compuestos de azufre han llevado a los investigadores a buscar métodos alternativos de desulfuración. Métodos como la oxidación, la adsorción, la extracción y los bioprocesos se han investigado, y se considera a la desulfuración oxidativa (ODS) como la más competitiva (S. Gao et al., 2018).

En la ODS los compuestos de azufre, como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados pueden eliminarse casi por completo del combustible diésel mediante la oxidación a sus correspondientes sulfonas y la posterior extracción de estas por parte de algunos disolventes polares como: N-Metil Pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), Dimetil Sulfóxido (DMSO), metanol (MeOH) y acetonitrilo, en un proceso simple en condiciones menos severas, con bajos costos de equipos y operación (Chen, Song, Asumana, & Yu, 2012).

Mediante el proceso de desulfuración oxidativa convencional, se puede obtener una eficiencia de remoción de azufre mayor al 90 %, al utilizar una solución de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como oxidante, el mismo que se combina con catalizadores del tipo complejos de ácido acético, peroxotungsteno o peroxomolibdeno. Sin embargo, el uso de estos catalizadores plantea algunos problemas como la dificultad en la separación o regeneración de los mismos, así como en la contaminación del combustible (Chen et al., 2012), por lo que se investigan catalizadores alternativos como son los líquidos iónicos (LI) para emplearlos en este proceso.

Los LI son compuestos formados por iones, en cuya estructura presentan al menos un componente orgánico, con puntos de fusión inferiores a los 100 °C (Verdía, 2012), estos han sido reconocidos como nuevos solventes de diseño (es decir, sus propiedades pueden ajustarse al modificar su estructura iónica para satisfacer demandas específicas), son líquidos en un amplio rango de temperatura, incluida la temperatura ambiente (Xuemei et al., 2008). El interés en los LI ha crecido de manera rápida debido a las propiedades físico-químicas únicas, tales como: la no volatilidad, la buena estabilidad térmica y la reciclabilidad (Jiang et al., 2014), estos han atraído una atención considerable para la desulfuración oxidativa de los combustibles, debido a la utilidad de los mismos en la oxidación catalítica y extractiva (Zhao & Baker, 2015).

Los estudios sobre ODS que usan LI se han informado recientemente en literaturas. Se ha observado que en este proceso los LI sirven como solventes y catalizadores, eliminan de manera eficaz los compuestos de azufre cíclicos, que no se pueden eliminar con el proceso de HDS y reducir estos componentes en los aceites combustibles, lo que presenta una buena perspectiva industrial (S. Gao et al., 2018).

Se han hecho estudios sobre la extracción de compuestos de azufre de los combustibles con LI, los cuales muestran una eficiencia menor en la remoción de azufre, solo en el rango de 10 a 40 %. Por ello, para aumentar la eficiencia en la remoción, otros estudios han combinado el proceso de desulfuración oxidativa con LI y extracción con solvente para alcanzar una remoción de azufre de más del 90 % (Gao, Guo, Xing, Zhao, & Liu, 2010).

Chen et al., (2015) describen el proceso de ODS con LI ácidos de Brønsted-Lewis, como por ejemplo, cloruro de zinc N-metilpirrolidonio ([Hnmp] Cl / (ZnCl₂) para combustible modelo y diésel real de craqueo catalítico fluidizado (FCC). El contenido de azufre en el diésel modelo puede reducirse a menos 1 ppm desde 500 ppm con una eliminación de azufre del 99,9 % a 75 °C, relación volumétrica LI:combustible (v/v) igual a 1:3 y relación molar oxidante/azufre (nO/nS) igual a ocho después de solo una etapa. Sin embargo, la eliminación de azufre del combustible diésel real de FCC es inferior al 38 % en una sola etapa y puede alcanzar el 83 % después de cinco etapas, lo que podría atribuirse a especies de azufre más complejas en el diésel de FCC.

H. Gao et al., (2010) emplearon como LI sulfato de hidrógeno 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][HSO₄] en diésel modelo y real. La remoción de azufre de dibenzotiofeno (DBT) en n-octano fue del 99,6% en 90 minutos a temperatura ambiente, bajo las condiciones de relación LI:combustible (v/v) igual a 1:2 y la relación molar H₂O₂ /DBT (nO/nS) igual a cinco. Para diésel real tuvo una eficiencia en remoción de azufre de 85,8% a temperatura ambiente en 120 minutos de reacción con una relación LI:combustible 1:1, y relación molar nO/nS igual a 5.

C. Zhang, Pan, Wang, & Liu, (2012) realizaron un estudio de ODS con líquidos iónicos ácidos de Brönsted. Los LI sulfato de hidrógeno de N-carboximetilpiridina ($[\text{CH}_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$) y sulfato de hidrógeno de N-carboxietilpiridina ($[(\text{CH}_2)_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$) se sintetizaron y utilizaron como solvente y catalizador para la extracción de compuestos de azufre. El LI $[\text{CH}_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$ mostró una mejor actividad durante la eliminación de DBT en n-octano mediante una combinación de extracción y oxidación, la eliminación de azufre alcanzó el 99,9% en las condiciones de $V_{\text{comb.modelo}}$ igual a 20 ml, V_{LI} igual a 1,2 ml, T igual a 30 °C y relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ (nO/nS) igual a 6. En las mismas condiciones, la eliminación de benzotiofeno (BT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) con el LI $[\text{CH}_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$ alcanzó 82,5% y 89,1%, respectivamente.

En cuanto a las propiedades físico-químicas del diésel que se relacionan con el contenido de azufre, tanto el peso molecular como la temperatura de destilación del diésel serán mayores cuanto mayor sea el contenido de azufre. La densidad del diésel no se ve influenciada por la cantidad de azufre. Sin embargo, un alto contenido de azufre sí influye en el incremento de la viscosidad (Salazar, 2016). Por otro lado, el índice de cetano y temperatura de inflamación del diésel se ven modificados por el tratamiento convencional de HDS, debido a que se producen reacciones secundarias de hidrogenación (Kulkarni & Afonso, 2010).

1.2 Planteamiento del problema

Los óxidos de azufre (SO_x) resultantes de la combustión de compuestos de azufre en los combustibles se han convertido en un problema ambiental grave en todo el mundo, ya que las emisiones de estos óxidos son una de las principales causas de la lluvia ácida y la contaminación atmosférica. Por lo tanto, la industria de los combustibles ha prestado mayor atención hacia el

proceso que se debe tener para una desulfuración profunda de estos productos (gasolina y diésel) debido a las regulaciones ambientales cada vez más estrictas que se imponen para reducir el contenido de azufre a un nivel muy bajo (Nejad & Beigi, 2015). Por ejemplo, la legislación de la Unión Europea estableció el límite superior del contenido de azufre en el combustible diésel en 10 ppm y en 2006 la Agencia de Protección Ambiental de los EE.UU (EPA) redujo el límite del contenido de azufre del combustible diésel a 15 ppm (Kulkarni & Afonso, 2010).

El proceso de HDS se ha utilizado durante los últimos años para eliminar los compuestos de azufre con fines industriales. Sin embargo, este proceso enfrentará un gran desafío para cumplir con los niveles de azufre requeridos en los combustibles. Los inconvenientes de este proceso son: (i) condiciones de operación severas, temperaturas muy altas (300–400 °C) y presiones (20–100 atm de H₂) (ii) afectaciones en el índice de octano para el caso de la gasolina y el índice de cetano en el diésel, y (iii) es menos eficaz para eliminar compuestos de azufre refractarios como benzotiofeno (BT), DBT y sus derivados (Kulkarni & Afonso, 2010).

La HDS requiere no solo un consumo considerable de energía e hidrógeno, sino también una mejora sustancial en reactividad y selectividad del catalizador (Xuemei et al., 2008), por lo que se investiga procesos menos costosos que permitan reducir el contenido de compuestos de azufre en los combustibles.

En general, los problemas en los motores a diésel por el empleo del combustible con exceso de azufre son: disminución de la vida útil de las toberas, dificultad en el arranque, alteración de la combustión, incremento de las emisiones, depósitos y la carbonización. También se produce desgaste corrosivo en las camisas de los cilindros y en los pistones debido a las zonas de baja

temperatura en las cuales se forma ácido sulfúrico (H_2SO_4). Además, se produce corrosión excesiva en las tuberías del combustible, tanques de almacenamiento, bombas y otros (Valderramaa, Floresb, Bejarc, & Quispe, 2009).

Petroamazonas EP busca trabajar de manera responsable con el ambiente y las comunidades cercanas, por lo que al reducir el contenido de azufre en el combustible diésel producido en la planta topping de Lago Agrio, el mismo que se utiliza en algunos equipos electrógenos (generadores principalmente) del distrito en los diferentes campos de la zona norte de Petroamazonas EP, y en el parque automotor del Activo Lago Agrio, se contribuye a la disminución de la contaminación del aire en estas zonas. Del mismo modo, uno de los beneficios económicos más relevantes para la empresa como consecuencia de desulfurar el diésel, es la disminución de la tasa de corrosión en los equipos, maquinarias o componentes mecánicos en la industria; así como pérdidas económicas que se generan cuando ocurre interrupción de la producción por efecto de la corrosión (Díez, 2008). Al considerar todo lo expuesto, se investigó sobre los procesos que se pueden llevar a cabo para la desulfuración del diésel, sin afectar sus propiedades físico-químicas al reducir el contenido de azufre y generar beneficios ambientales para la empresa.

1.3 Justificación e importancia

El azufre en los combustibles fósiles como la gasolina, el diésel y el queroseno es el mayor desafío al que se enfrentan los refinadores de petróleo en la actualidad. Por ello, la industria se ha enfocado en buscar procesos de desulfuración profunda de los combustibles, para cumplir con las regulaciones ambientales impuestas en cada país sobre los límites de azufre (Chen et al., 2015),

reducir problemas ambientales y económicos que se genera por la presencia de estos compuestos en los combustibles.

El diésel como combustible se usa de manera amplia tanto en vehículos de transporte de alta vía (automóviles, autobuses y camiones) así como en sistemas de transporte que no son de carretera (locomotoras, generadores eléctricos, embarcaciones marinas, equipos agrícolas, etc.) y son entre un 25 y 40 % más eficientes en combustión que los motores de gasolina (Stanislaus, Marafi, & Rana, 2010).

En la industria del petróleo, la desulfuración del diésel se lleva a cabo mediante el proceso de HDS, pero los compuestos de azufre que contienen cadenas laterales de alquilo en las posiciones cuatro y seis en la molécula de DBT cerca del átomo de azufre (por ejemplo, 4,6-dimetil dibenzotiofeno; 4-metil-6-etil dibenzotiofeno) son difíciles de desulfurar bajo las condiciones de desulfuración convencional. La eliminación de tales especies de azufre refractario del diésel por parte de la HDS es un desafío difícil y los hidrotratadores convencionales tienen que ser modificados y renovados para la producción de diésel ultra bajo en azufre (ULSD) (Stanislaus et al., 2010).

Por lo tanto, se considera importante investigar y desarrollar nuevas tecnologías de desulfuración para disminuir la contaminación al medio ambiente causadas por los gases de escape de los combustibles, reducir problemas de corrosión en los metales del sistema de inyección de un motor diésel, y generar una disminución en costos por mantenimiento correctivo, por ejemplo, costos por utilizar recubrimientos anticorrosivos o aleaciones, o al usar

aditivos en aceites lubricantes para contrarrestar la acción agresiva que tiene el azufre (Valderramaa et al., 2009).

La desulfuración profunda con LI es una tecnología que presenta ventajas significativas en términos de impacto ambiental y seguridad del proceso. Se han demostrado en varios estudios que los LI tienen el potencial de desempeñar un papel importante en el logro de ULSD. Algunas ventajas de los LI sobre los disolventes orgánicos polares, es el amplio rango de temperatura en el que pueden trabajar, son compatibles con los agentes oxidantes y reductores, no tienen una presión de vapor medible, son térmicamente estables, algunos toleran la humedad y presentan una regeneración exitosa y posterior reciclaje después de la extracción de compuestos de azufre (Kulkarni & Afonso, 2010).

Con base en las problemáticas existentes de los procesos convencionales del tratamiento de combustibles en el país, surge la necesidad de investigar el proceso de ODS para el combustible diésel que se produce en la empresa Petroamazonas EP, en la planta topping de Lago Agrio, donde los LI actúan como catalizadores y solventes del proceso, con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como oxidante, para alcanzar eficiencias de remoción de azufre aproximadas al 60%, y mejorar las propiedades físico-químicas de dicho combustible, sobre todo al disminuir el contenido de azufre que este presenta.

1.4 Objetivos

1.4.1 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.

1.4.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar 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 LI/combustible, relación O/S, para obtener una eficiencia aproximada del 60% en remoción de azufre.
- Caracterizar 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.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

2.1 Planta Topping Lago Agrio/Bloque 56

2.1.1 Aspectos generales

Petroamazonas EP creada en el año 2007 se dedicada a la exploración y explotación de hidrocarburos. Esta empresa se encuentra a cargo de la operación de 21 bloques, de los cuales 18 están ubicados en la región amazónica del Ecuador y 3 en la región litoral. En el Bloque 56, ubicado en la ciudad de Lago Agrio se encuentra en funcionamiento la planta topping, que fue diseñada por la Cía. Howe-Baker, para la compañía Texaco Petroleum, en el año de 1970, y entró en operación a mediados del año de 1972.

La planta cuenta con una unidad de destilación atmosférica diseñada para procesar 1000 barriles diarios de petróleo de 24 °API, donde se obtienen los siguientes productos: gasolina base, diésel, jet fuel y crudo reducido. Los productos obtenidos de la destilación atmosférica se utilizan para el consumo interno de la empresa. La gasolina base se la utilizan como combustible para el horno de calentamiento de crudo y un porcentaje de la misma es enviada al Sistema de Oleoducto Transecuatoriano (SOTE), el jet fuel se envía como combustible para aviación y el diésel es usado en el parque automotor de la empresa (calderas de vapor, motores de generadores de energía).

2.1.2 Petróleo

La palabra petróleo, derivada del latín *petra* (piedra) y *óleum* (aceite), significa literalmente aceite de roca. Se refiere a hidrocarburos que se encuentran en las rocas sedimentarias en forma de gases, líquidos, semisólidos o sólidos. Desde el punto de vista químico, el petróleo es una mezcla extremadamente compleja de compuestos de hidrocarburos, con pequeñas cantidades de compuestos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre, así como cantidades mínimas de compuestos que contienen metales (Speight, 2006).

El petróleo crudo tiene un valor mínimo, pero cuando se produce la refinación se obtiene productos de alto valor, combustibles líquidos, disolventes, lubricantes y muchos otros productos. Los combustibles derivados del petróleo contribuyen aproximadamente de un tercio a la mitad del total de la oferta mundial de energía y se utilizan no sólo para combustibles de transporte (es decir, gasolina, combustible diesel y combustible de aviación, entre otros). Los productos derivados del petróleo tienen múltiples usos. Además, el residuo que se genera en estos procesos, como el asfalto, se considera también como producto de alto valor (Speight, 2006).

Según Hernández, Suárez, & Santana, (2013), menciona que uno de los sistemas más utilizados para clasificar el crudo de petróleo es la gravedad API. Dicha propiedad representa la fracción de compuestos ligeros contenidos en el crudo de petróleo, es decir, a mayor gravedad API mayor fracción de compuestos ligeros contiene el crudo. Con base a esta propiedad, se clasifica al crudo de la siguiente manera:

- Crudos convencionales o ligeros (°API \geq 31)

- Crudos medios ($22 \leq \text{°API} < 31 \text{ °API}$)
- Crudos pesados ($10 \leq \text{°API} < 22 \text{ °API}$).
- Crudos extrapesados ($\text{°API} \leq 10$).

2.2 Refinación del petróleo

La refinación del petróleo implica someter la materia prima (crudo de petróleo) a una serie de procesos físicos y químicos, para obtener variedad de productos que no solo sirven de materia prima para producción de plásticos y otros productos petroquímicos, sino también como combustible para la producción de energía, la industria y el transporte. En algunos de los procesos, como por ejemplo, en la destilación, se separan los constituyentes de la materia prima, mientras que en otros procedimientos, como en el craqueo, se producen cambios considerables en los constituyentes (Speight, 2006).

El proceso de destilación atmosférica está constituido por una unidad de separación, cuyo principio de funcionamiento depende de la volatilidad de los componentes de la mezcla inicial y la temperatura de ebullición de los mismos. Este proceso puede separar compuestos individuales o grupos de compuestos, los cuales pueden ser usados directamente o servir como materia prima para otras unidades de proceso. La destilación es un método común para el fraccionamiento del petróleo que se utiliza en el laboratorio y en las refinerías. Esta técnica se ha practicado durante muchos siglos y sigue siendo el proceso de elección para la refinación de petróleo. El mismo ha evolucionado desde unidades de destilación simples hasta múltiples complejos (Speight, 2006).

2.2.1 Destilación atmosférica en la planta topping Lago Agrio

Antes de enviar el crudo a la torre de fraccionamiento compuesta por 23 platos de burbujeo, este ingresa a dos tanques de almacenamiento que tienen una capacidad aproximada de almacenaje de 1500 bbl. Luego es bombeado por dos bombas hacia los intercambiadores de calor donde se da un precalentamiento del crudo hasta una temperatura de 300-330 °F, después se envía al horno de calentamiento en el cual se alcanza una temperatura del crudo hasta 710 °F y se envía al horno a la torre de fraccionamiento. La separación de las fracciones básicas del crudo se da en la torre de fraccionamiento de acuerdo a los puntos de ebullición, por el fondo de la torre se obtiene crudo reducido, por el plato 8 el diésel, por el plato 14 o 16 el jet fuel y por tope de la torre la gasolina base.

El crudo reducido es bombeado a través de tres bombas verticales hacia los intercambiadores de calor, y luego a dos tanques de almacenamiento con capacidad de 1000 bbl para su envío final al Oleoducto. La gasolina se separa del agua y el gas mediante un separador trifásico. Y las corrientes de diésel y jet fuel son enviados a los despojadores de 5 y 4 platos respectivamente, y se obtiene productos finales para su almacenamiento y posterior despacho (Howe-Baker Enginners., 1970). Dicho proceso se puede observar en la Figura 1.

REFINERIA DE LAGO AGRIO - PETROPRODUCCION

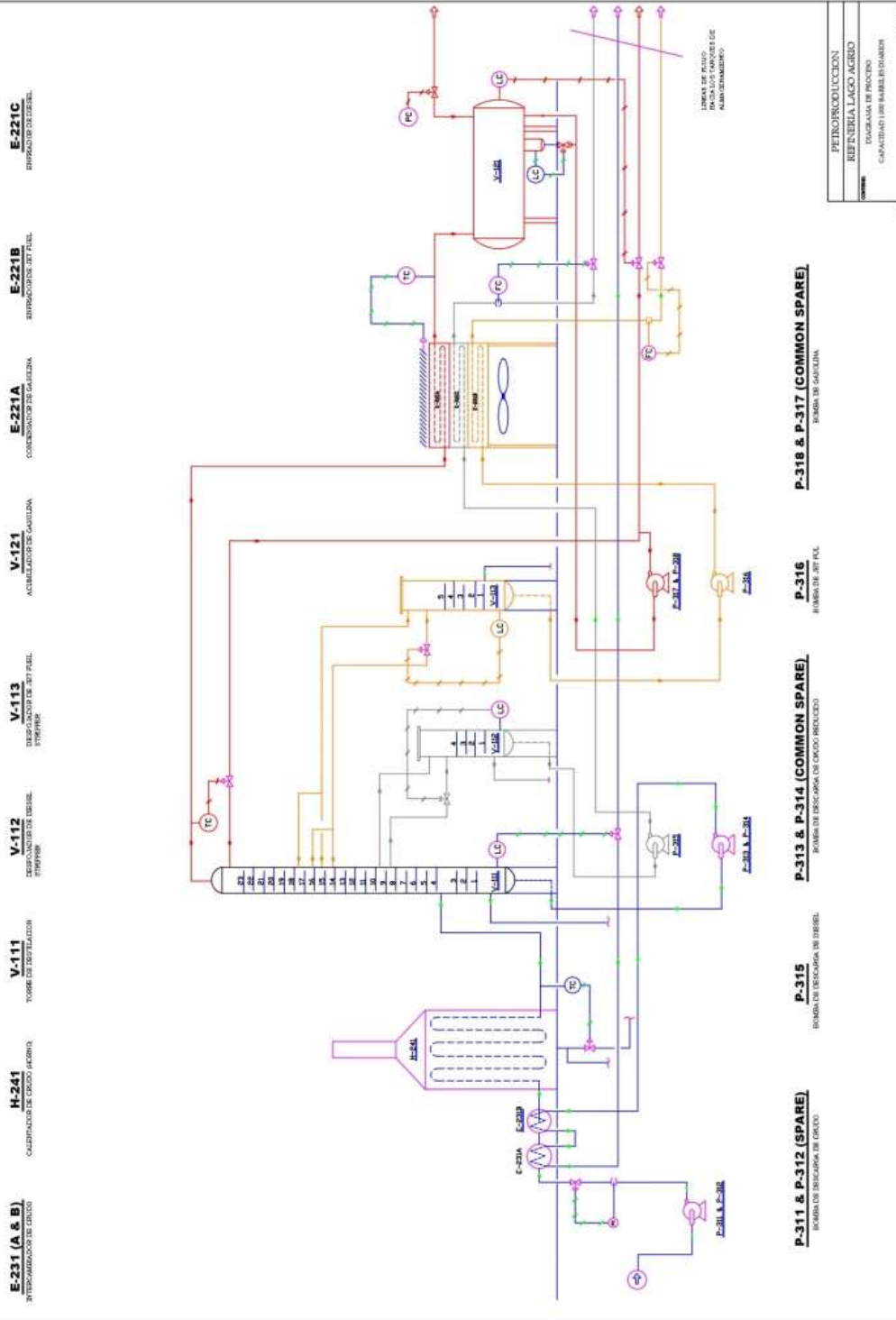


Figura 1. Diagrama de proceso de la Refinería de Lago Agrío
Fuente: PETROAMAZONAS EP

2.2.2 Productos básicos de la destilación atmosférica

Como productos básicos después de someter la carga de crudo a una unidad de destilación atmosférica se obtienen: gasolina base, jet fuel, diésel y crudo reducido.

Tabla 1.

Productos básicos de la destilación atmosférica de petróleo

Producto básico	Descripción
Gasolina base	Es una mezcla de hidrocarburos desde C ₅ a C ₁₁ que se obtiene de los primeros cortes de la destilación. Presenta compuestos con puntos de ebullición que van desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente 205°C. Es altamente volátil e inflamable.
Diésel	Es una fracción intermedia del petróleo. Tienen rangos de punto de ebullición de aproximadamente 200–370°C. Está compuesto por una mezcla compleja de hidrocarburos, compuestos oleofínicos, nafténicos y aromáticos.
Jet fuel (Keroseno)	Es el tercer combustible más importante para el transporte, que se lo obtiene del segundo corte de la destilación atmosférica. Las propiedades varían según el tipo de crudo que provenga. Se usa como combustible para aviones.

2.3 Diésel

El diésel es una fracción intermedia del petróleo que se utiliza como combustible en máquinas de combustión interna. Se lo obtiene en la torre de fraccionamiento principal dentro de las refinerías. En general, la fracción de petróleo crudo utilizada como diésel es la que presenta temperaturas de ebullición en el rango de 250-400°C (Cuautle, 2007).

El diésel es una mezcla de hidrocarburos del petróleo que contiene una variedad de químicos orgánicos, está compuesto aproximadamente de 40 % n-alcanos, 40% iso y cicloalcanos, 20 % de hidrocarburos aromáticos y un porcentaje bajo de compuestos oxigenados, azufrados y de

nitrógeno. La composición específica varía según la fuente de petróleo crudo, del grado de transformación química tal como la fragmentación, reformación y de los métodos de separación (Cuautle, 2007). La Figura 2, muestra algunos de los compuestos de azufre refractarios que se encuentran presentes en el combustible diésel.

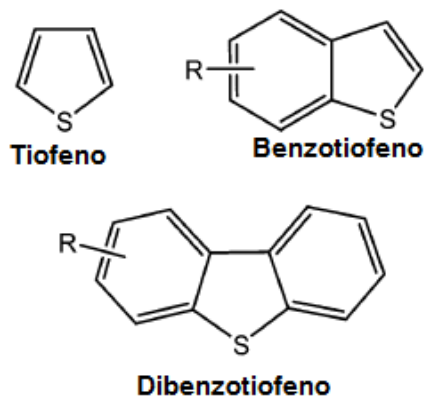


Figura 2. Compuestos de azufre refractarios presentes en el diésel
Fuente: (Abro et al., 2014)

Este combustible se usa principalmente en motores de combustión interna. Según la INEN 1489, (2013) se tiene tres tipos de diésel:

- **Diésel No. 1.** Combustible utilizado en aparatos de combustión externa industriales o domésticos.
- **Diésel No. 2.** Combustible que se utiliza en los siguientes sectores: industrial, pesquero, eléctrico, naviero, entre otros, excepto para uso automotriz.
- **Désel No. 2 de bajo contenido de azufre (Premium).** Es el combustible utilizado en motores de autoignición para la propulsión de vehículos del sector automotriz a nivel nacional.

2.3.1 Propiedades del diésel

Para garantizar el buen funcionamiento de los motores a diésel, es necesario que el combustible cumpla con ciertas propiedades, tales como: índice de cetano, temperatura de inflamación, viscosidad, volatilidad, contenido de azufre.

2.3.1.1 Contenido de azufre

A nivel industrial es necesaria la remoción total o reducción de compuestos de azufre en los combustibles, debido a que estos son contaminantes en la naturaleza, afecta la salud de los seres vivos y provoca daños en los equipos que hacen uso de combustibles con alto contenido de azufre.

La cantidad de azufre en el combustible diésel afecta las emisiones de material particulado (PM) porque parte del combustible se convierte en partículas de sulfato en el escape. La fracción convertida a PM varía de un motor a otro, pero la reducción del azufre disminuye el PM de manera lineal (Chevron Corporation, 2007).

2.3.1.2 Índice de cetano

El índice de cetano es una clasificación relativa de las características de autoignición de un combustible para su uso en motores de encendido por compresión. Se basa en la cantidad de tiempo entre la inyección de combustible y encendido, también conocido como retardo de encendido. Aumentar el índice de cetano mejora la combustión del combustible, reduce el humo blanco en el arranque y tiende a reducir las emisiones de óxidos de nitrógeno (NOx) y PM (Chevron Corporation, 2007).

2.3.1.3 Viscosidad

La viscosidad del combustible diésel es una propiedad importante que afecta el rendimiento de los sistemas de inyección de combustible. Algunas bombas de inyección pueden experimentar un desgaste excesivo y pérdida de energía, debido a fugas en el inyector o la bomba si la viscosidad es demasiado baja. Si la viscosidad del combustible es demasiado alta, puede causar demasiada resistencia a la bomba y dañar el filtro. En general, los combustibles con baja viscosidad tienden a tener propiedades de lubricación más pobres (Reynolds, 2007).

2.3.1.4 Densidad

La densidad de un combustible, junto con otros parámetros, se puede utilizar para indicar ciertos rangos de composición del combustible. Esta información puede proporcionar predicciones direccionales de ahorro de combustible, energía, depósitos, desgaste y humo de escape. Por ejemplo, un combustible diésel con una baja gravedad API (mayor densidad) contiene más energía por galón (valor calorífico). Tal combustible presenta mejoras en su economía. Sin embargo, una gravedad API menor podría resultar en un aumento de los depósitos en el motor y el humo (Reynolds, 2007).

2.3.1.5 Corrosión a lámina de cobre

Se usa un límite de corrosión en lámina de cobre (bajo condiciones de prueba especificadas) para predecir posibles problemas con los componentes del sistema de combustible de cobre, latón o bronce (Reynolds, 2007), esto debido a que en los últimos años se ha vuelto común los problemas de corrosión severa en tanques de almacenamiento, equipos y falla de los motores.

2.4 Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS es el proceso de desulfuración convencional en refinerías de petróleo. Es un proceso maduro y bien estudiado. Las refinerías occidentales típicas tienen al menos tres unidades de HDS para procesar varias alimentaciones diferentes. Raymond Fleck y Paul Nahin, de Union Oil, patentaron el proceso de HDS por primera vez en 1950 y aún se lo considera el método dominante de desulfuración en las refinerías. El proceso implica la reacción de compuestos de azufre con hidrógeno (H_2) para formar hidrocarburos y gas de sulfuro de hidrógeno (H_2S). La corriente de hidrocarburos con H_2S es tratada mediante absorción de gases con aminas para separar el H_2S , seguido se realiza una desorción y se envía el H_2S a una unidad de proceso Claus para recuperar el azufre (Hassan, Hayyan, Ali, & Hayyan, 2016).

En las refinerías de petróleo, el gas sulfuro de hidrógeno se convierte en subproducto azufre elemental o ácido sulfúrico (H_2SO_4). De hecho, la gran mayoría de los sesenta y cuatro millones de toneladas métricas de azufre producidas en todo el mundo en 2005 fue producto de azufre de las refinerías y otras plantas de procesamiento de hidrocarburos. Los contenidos de azufre en el petróleo crudo se presentan en forma de: azufre elemental libre, mercaptanos y tioles ($R-SH$), H_2S , sulfuros, disulfuros ($R-S-S-R'$), poli sulfuros ($R-S_n-R'$) y los tiofenos y sus derivados, como BT y DBT (Kowsari, 2013).

Los catalizadores más comunes utilizados en este proceso son a base de cobalto, molibdeno soportados en alúmina $CoMo / \gamma-Al_2O_3$ y $NiMo / \gamma-Al_2O_3$, los cuales se activan por sulfuración. La HDS puede eliminar de manera eficiente los compuestos de azufre como tioles, sulfuros y tiofenos. Los compuestos de azufre presentes dependen de cada tipo de combustible (gasolina,

diesel y combustibles para reactores), y su reactividad en el proceso de HDS disminuye al aumentar el tamaño de la molécula, como se observa en la Figura 3. Aunque actualmente se considera que la HDS es un método económico de desulfuración, el costo de este es elevado. La adaptación de la HDS para la eliminación total de estos azufres refractarios plantea una serie de problemas, como el aumento de capital y los costos operativos (Hassan et al., 2016).

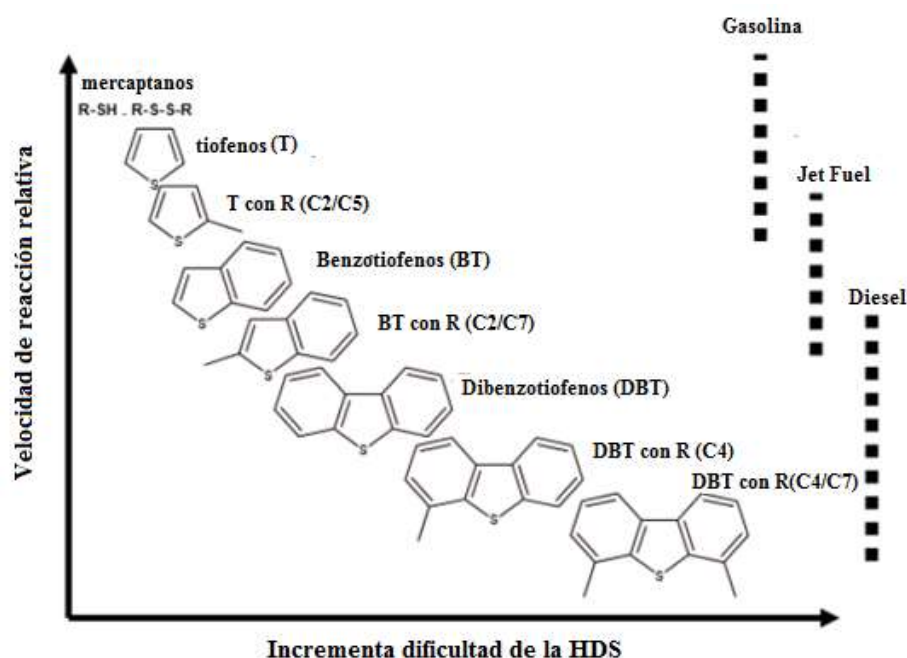


Figura 3. Dificultad de la HDS frente a la reactividad de los compuestos de azufre presentes en los combustibles.

Fuente: (Rodríguez, 2013)

Para aumentar la remoción de azufre se debe aumentar la severidad de las condiciones del proceso de HDS. Si se aumenta la presión en este proceso, puede conducir a un aumento en la saturación de olefinas (alquenos) y con ello una disminución en el índice de octano de la gasolina. Temperaturas más altas pueden conducir a un aumento en la formación de coque, el mismo que provocaría la desactivación del catalizador. Además, la gravedad del proceso está limitada por el diseño de la unidad de HDS (Hassan et al., 2016).

Para mejorar la tecnología de HDS se han investigado métodos para obtener catalizadores más efectivos y una mejora en el diseño del reactor. También se han sugerido alternativas como la eliminación de compuestos nitrogenados antes de la HDS, ya que estos desactivan el catalizador en el proceso (Hassan et al., 2016). La Tabla 2 resume las ventajas y desventajas de HDS.

Tabla 2.

Ventajas y desventajas de la HDS

Ventajas	Desventajas
Tecnología bien establecida	Requiere de temperatura y presión elevadas.
Eficaz para la eliminación de tioles, sulfuros y tiofenos	Reduce el octanaje de la gasolina y el cetano en el diésel.
	No puede eliminar eficientemente los compuestos de azufre refractarios.

Fuente: (Hassan et al., 2016)

2.5 Procesos alternativos al HDS

En la actualidad se ha buscado tecnologías alternativas al proceso de HDS, entre las más importantes se encuentran la adsorción, biodesulfuración y oxidación, las cuales presentan ventajas significativas en cuanto a rendimiento, requerimiento energético y rentabilidad.

2.5.1 Adsorción

Una opción alternativa para eliminar el azufre del combustible es la adsorción. En este proceso, el adsorbente adsorbe de manera selectiva los compuestos de azufre sin ninguna reacción.. La adsorción se ha estudiado sobre los adsorbentes como el óxido de zinc, las zeolitas, la alúmina, los aluminosilicatos, el carbón activado, entre otros. Pocos estudios han encontrado adsorbentes que sean eficientes para compuestos de azufre refractarios, como el 4,6-dimetildibenzotiofeno (Abro et al., 2014).

Uno de los beneficios que presenta este método, es que trabaja a temperatura de operación moderada. Se puede tener bajos niveles de azufre si se adquiere un adsorbente capaz de eliminar los compuestos de azufre refractarios. Un desafío importante que tiene este proceso, es considerar un adsorbente que sea selectivo para los compuestos aromáticos de azufre sin adsorber los otros hidrocarburos aromáticos en el combustible. Aunque la adsorción puede ser muy eficiente, la regeneración de los adsorbentes es una etapa limitante donde los adsorbentes requieren a menudo lavado con solvente o calcinaciones. Se informó que muchos adsorbentes tienen una baja capacidad de adsorción. Para estos casos, se necesitarían lechos adsorbentes grandes y múltiples para minimizar el reemplazo y mantener el proceso continuo (Hassan et al., 2016). La Tabla 3 resume las ventajas y desventajas de la adsorción.

Tabla 3.

Ventajas y desventajas de la desulfuración por adsorción

Ventajas	Desventajas
Requiere baja temperatura	Pocos adsorbentes reportados con alta selectividad para la adsorción de moléculas de azufre refractarias
No requiere hidrógeno	Baja selectividad de compuestos de azufre
No produce gas H ₂ S	Muchos adsorbentes tienen una baja capacidad de adsorción, por lo que requieren múltiples lechos adsorbentes grandes

Fuente: (Hassan et al., 2016)

2.5.2 BIODESULFURACIÓN (BDS)

Otro método alternativo de desulfuración de combustibles fósiles es la BDS. Este método emplea microorganismos para eliminar el azufre en los combustibles. La BDS ha llamado la atención al considerarse un método potencialmente verde. Se han identificado varias especies bacterianas que pueden desulfurar el combustible, incluidas *Pseudomonas*, *Rhodococcus spp*, *Brevibacterium*, *Gordona* y *Arthrobacter*. Los beneficios potenciales de la BDS incluyen

menores costos de capital y de operación, menor emisión de gases de efecto invernadero, especificidad de la enzima, en particular para el DBT y sus derivados de alquilo (Hassan et al., 2016).

Sin embargo, la BDS tiene varios inconvenientes que impiden su comercialización. Por ejemplo, la velocidad de proceso de la BDS es muy lenta en comparación con las reacciones químicas, la biomasa se requiere en grandes cantidades (generalmente 2,5 g de biomasa / g de azufre), y los microorganismos sensibles deben seguir viviendo bajo las diferentes y, a veces, severas condiciones de entrada encontradas en las refinerías (Abro et al., 2014). La Tabla 4 indica las ventajas y desventajas de los BDS.

Tabla 4.
Ventajas y desventajas de la BDS

Ventajas	Desventajas
Produce menos lluvias ácidas	Microorganismos sensibles
Menor capital y costos operativos	Coste de los medios de cultivo para cultivar los microorganismos
Compuestos refractarios de azufre eliminados bajo presiones y temperaturas moderadas.	Velocidad de proceso muy lenta
	Desulfuración no muy profunda lograda hasta ahora (hasta 10–100 ppm de azufre)

Fuente: (Hassan et al., 2016)

Además, la velocidad de desulfuración depende en gran medida de la temperatura, el pH y la concentración de oxígeno (O₂) disuelto, y estos factores deben ser controlados de manera cuidadosa. Una de las razones principales para no implementar la BDS en la actualidad es que muchas de las rutas bioquímicas utilizadas por los microorganismos para la eliminación de azufre también son vías que degrada a los hidrocarburos, lo que conduce a una reducción inaceptable del

contenido energético de los combustibles. Además, el proceso de separación del combustible, la biomasa microbiana y la fase acuosa aún no está bien establecido, lo que genera una incertidumbre en la calidad y cantidad del combustible recuperado (Hassan et al., 2016).

2.5.3 Desulfuración oxidativa (ODS)

La ODS es un proceso que trabaja en condiciones de operación menos severas y elimina los compuestos de azufre presentes en los combustibles. Trabaja a presión atmosférica y temperaturas hasta 100 °C, genera una mayor reactividad de los compuestos aromáticos. Este proceso no requiere uso de hidrógeno a diferencia de la HDS (Joskić, Margeta, & Sertić-Bionda, 2014). La Tabla 5 muestra las ventajas y desventajas de la ODS.

Tabla 5.

Ventajas y desventajas de la ODS

Ventajas	Desventajas
Presión y temperatura moderadas	Gestión difícil de residuos de productos compuestos de sulfona.
Química complementaria a la HDS.	Los sistemas catalíticos informados son en su mayoría tóxicos y caros.
Compuestos refractarios de azufre fácilmente convertidos	
No utiliza hidrógeno	

Fuente: (Hassan et al., 2016)

La ODS se ha considerado como un método prometedor para la desulfuración profunda de los combustibles. Como se muestra en las siguientes reacciones (ver Figura 4), en la ODS, los compuestos de S se oxidan a sulfonas por acción de un oxidante.

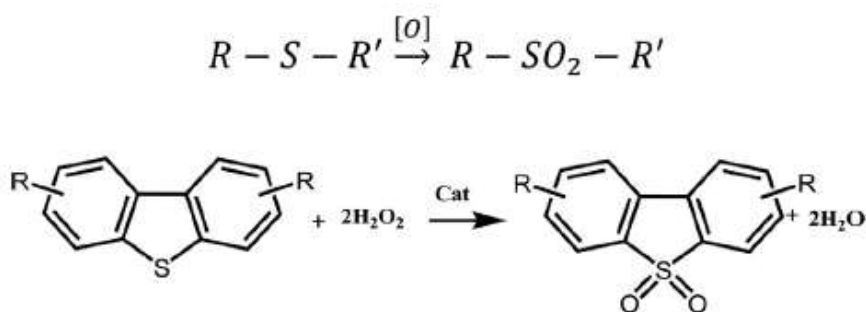


Figura 4. Reacción de un proceso ODS

Fuente: (Bhutto et al., 2016)

El proceso incluye dos fases. Durante la primera fase, los sulfuros se oxidan en sulfonas o sulfóxidos mediante un agente oxidante. Después, estas sulfonas o sulfóxidos se extraen del combustible mediante extracción con disolvente en función de su mayor polaridad. El solvente usado se recupera por destilación (Abro et al., 2014).

La ODS presenta una química complementaria a la HDS (es decir, la HDS implica la reducción con hidrógeno, la ODS implica la oxidación con un oxidante). Para el proceso se usa equipos de refinería convencionales utilizados para la reacción y la separación. Es importante considerar la regeneración del extractor o adsorbente utilizado y el tratamiento de residuos de los compuestos de sulfona producidos. Algunas de las mejoras que deben realizarse para que esta tecnología sea competitiva incluye: (i) reducción de la relación H_2O_2 / azufre; (ii) La transferencia de masa entre la fase polar y el petróleo debería incrementarse; y (iii) el método de postratamiento para las sulfonas producidas debería mejorarse (Hassan et al., 2016).

- **Catalizadores en el proceso ODS**

Se define como catalizador aquella sustancia que tiene la capacidad de afectar la velocidad de una reacción dada, al promover un mecanismo distinto para la misma y permanecer sin cambio en su composición al final del proceso. Los catalizadores más comunes que se usan en este proceso son ácidos orgánicos e inorgánicos, como el ácido acético ($\text{CH}_3\text{-COOH}$), ácido fórmico (H-COOH) y per fórmico (CH_2O_3), pentóxido de vanadio (V_2O_5), decatungstato, peroxotungsteno y complejos de peroxomolibdeno. Entre estos compuestos, la mayoría de los estudios se centraron en el catalizador heterogéneo basado en molibdeno (Mo). Se encontró que el catalizador Mo soportado en Al_2O_3 mostraba una fuerte actividad catalítica en comparación con el catalizador Mo soportado en compuestos de TiO_2 y SiO_2 (Bhutto et al., 2016).

- **Oxidantes en el proceso ODS**

En un inicio se estudió el uso de dióxido de nitrógeno (NO_2) como oxidante y metanol como disolvente. Después se consideró el estudio de otros compuestos como oxidantes. La Tabla 6 proporciona la lista de algunos oxidantes comunes y su contenido de oxígeno activo. Durante la reacción que ocurre en la ODS, el oxidante dona un átomo de oxígeno a los compuestos de azufre en sulfuros, disulfuros, tioles y sus derivados para formar sulfonas o sulfóxidos. Entre todos estos oxidantes, el H_2O_2 ha sido probado como el mejor oxidante, tal como se observa en la Tabla 6, este proporciona el mayor porcentaje de oxígeno activo y presenta ventajas como la disponibilidad comercial, es de bajo costo, no muy corrosivo y no contaminante (Bhutto et al., 2016).

Tabla 6.*Oxidantes comunes y su contenido de oxígeno activo*

Oxidante	Oxígeno activo (w%)	Subproductos
H ₂ O ₂	47,1	H ₂ O
t-BuOOH	17,8	t-BuOH
HNO ₃	25	NO _x , N ₂ O, N ₂
N ₂ O	36,4	N ₂
NaClO	21,6	NaCl
NaClO ₂	35,6	NaCl
NaBrO	13,4	NaBr
C ₅ H ₁₁ NO ₂	13,7	C ₅ H ₁₁ NO
KHSO ₅	10,5	KHSO ₄
NaIO ₄	29,9	NaI
PhIO	7,3	PhI

Fuente: (Bhutto et al., 2016)

Elegir de manera adecuada el solvente de extracción y el agente oxidante es importante para el proceso de ODS, debido a que un solvente equivocado puede causar la eliminación de compuestos de hidrocarburos, como las olefinas y los compuestos aromáticos del combustible (Abro et al., 2014).

2.6 Extracción Líquida

La extracción con disolventes es una operación unitaria básica que tienen como fundamento la difusión de materia (Vian & Ocón, 1967; Valenzuela, 2018). La extracción líquido-líquido conlleva la separación de los componentes de una solución líquida al ponerla en contacto con otro líquido inmiscible que se disuelve en uno de los constituyentes de la disolución original, dando lugar a la aparición de dos capas líquidas inmiscibles de diferentes densidades (Ocón & Tojo, 1970).

La disolución a tratar se denomina alimentación, recibiendo el nombre de disolvente el líquido que se pone en contacto con ella. Después del contacto entre la solución a separar

(alimentación) y el disolvente se obtienen dos fases líquidas denominadas, extracto (fase rica en el soluto de interés) y refinado (fase pobre en el soluto de interés) (Ocón & Tojo, 1970).

En cualquier proceso de extracción se necesita:

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

2.6.1 Equilibrio de extracción

En el caso más sencillo, esta operación cuenta con por lo menos tres componentes (solute a extraer (C), diluyente (A) y solvente de extracción (B)) que presenta cierta concentración en dos fases (extracto (E) y refinado (R)). La relación más sencilla, aplicable en el caso de dos líquidos inmiscibles entre los que se distribuye un soluto, es la bien conocida ley de Nernst (Ecuación 1).

$$y = Kx \quad (1)$$

Donde, x e y son la concentración del soluto en el refinado y el extracto respectivamente y K una constante llamada coeficiente de distribución o de reparto (Wankat, 2008), este coeficiente depende del disolvente empleado, de la composición de la mezcla y de la temperatura de operación (Ocón & Tojo, 1970).

La selección del solvente es crítica para el desarrollo de un sistema económico de extracción. Este debe ser muy selectivo hacia el soluto a extraer y no muy selectivo hacia los contaminantes. Tanto la selectividad β (Ecuación 2), como el K_{deseado} deben ser grandes. El solvente seleccionado debe ser fácil de separar del diluyente sea en un sistema totalmente inmiscible como en un sistema parcialmente miscible. A la vez, el solvente no debe ser tóxico, ni corrosivo, fácil de adquirir, químicamente estable, no dañino con el ambiente y poco costoso (Wankat, 2008).

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

En la mayoría de las operaciones de extracción los componentes son mezclas miscibles entre sí, por ende la ecuación de Nernst no es aplicable en estos casos. Para estos casos se hace uso de diagramas triangulares equiláteros o rectangulares, en la que, para mayor sencillez se ha supuesto constantes de presión y temperatura, esta última se la suele representar por diversas isotermas en lugar de emplear otra coordenada (Vian & Ocón, 1967).

2.6.1.1 Coordenadas triangulares equiláteras

En este diagrama los vértices del triángulo representan los componentes puros, es decir, el 100 % de A, B y C, los lados representan las mezclas binarias correspondientes de los componentes que se encuentran en los vértices de ese lado, y cualquier punto en el interior representa una mezcla ternaria, como se puede observar en la Figura 5.

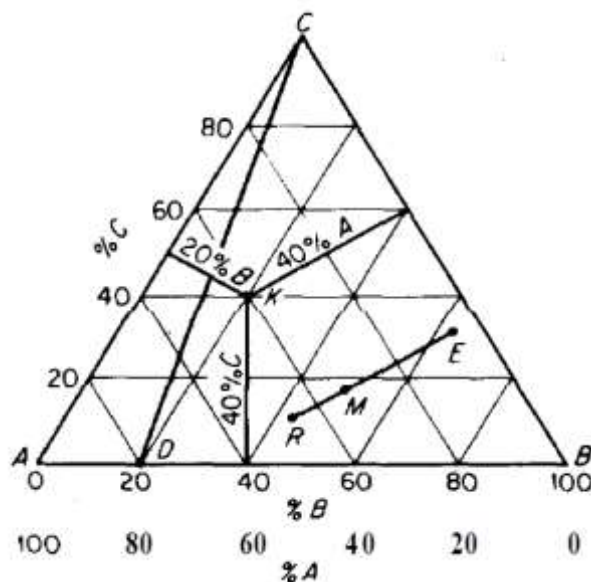


Figura 5. Coordenadas triangulares equiláteras
Fuente: (Treybal, 1998)

Este diagrama presenta una propiedad interesante, sea al agregar o sustraer un componente u otra mezcla de una mezcla inicial, el punto representativo de la composición final está en línea recta con los puntos representativos de los otros dos (Vian & Ocón, 1967). En este caso se cumple la llamada regla de la palanca (Ecuación 3).

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

Este tipo de diagrama aparece para una gran cantidad de sistemas, el siguiente análisis se limitara para aquellos que aparecen con mayor frecuencia.

a) Sistema Tipo I: Mezcla ternaria con un par parcialmente soluble

Es un tipo de sistema común en las operaciones de extracción, ejemplos típicos son: agua (A)-cloroformo (B)-acetona (C); benceno(A)-agua (B)- ácido acético(C). El líquido C se disuelve

completamente en A y B, pero A y B solo se disuelven entre sí, hasta cierto grado, cuanto más insolubles son los líquidos A y B, más cerca de los vértices del triángulo se encontrarán L y K (Treybal, 1998), tal como se puede observar en la Figura 6.

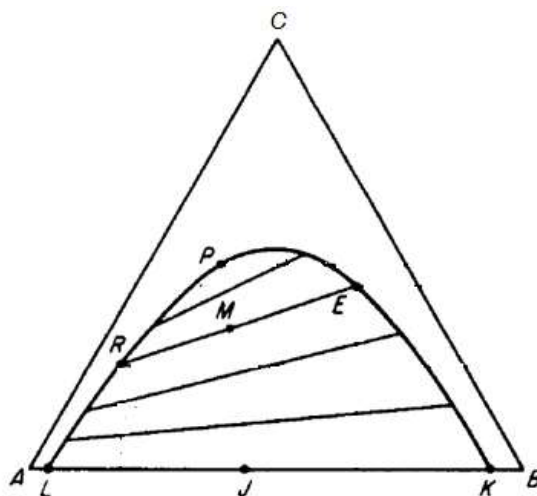


Figura 6. Mezcla ternaria, A y B parcialmente soluble
Fuente: (Treybal, 1998)

La curva LRPEK es la denominada *curva binodal* o *isoterma de saturación*, bajo la cual se encuentra la zona de dos fases líquidas insolubles saturadas (M) de ciertas composiciones en el equilibrio, se pueden observar por R (fase rica en A) y E (fase rica en B). La recta RME y demás rectas bajo la curva binodal son conocidas como *rectas de reparto*.

b) Sistema Tipo II: Mezcla ternaria con dos pares parcialmente solubles

Este tipo de sistema es menos común en operaciones de extracción, como ejemplo se tiene la mezcla ternaria clorobenceno(A)- agua(B)-metil-etil-acetona(C), en donde A y C son completamente solubles, mientras que los pares A-B y B-C presentan una solubilidad limitada, como se puede observar en la Figura 7, dicho sistema presenta dos curvas de solubilidad

ternarias, mezclas dentro de estas curvas forman dos fases líquidas en el equilibrio en E y R, unidas en el diagrama mediante una línea de unión. Mezclas fuera de estas curvas forman soluciones líquidas homogéneas de una sola fase (Treybal, 1998).

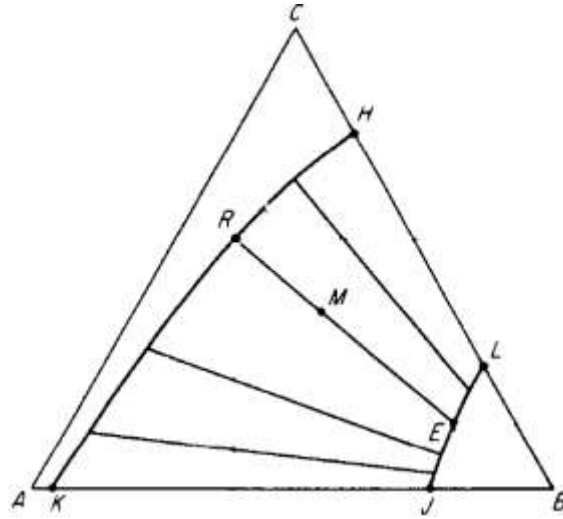


Figura 7. Mezcla ternaria, A-B y B-C parcialmente miscibles.
Fuente: (Treybal, 1998)

En este tipo de sistemas la temperatura ejerce un efecto apreciable sobre la forma de estos diagramas, para el caso de los dos sistemas ya mencionados ocurre que al aumentar la temperatura la solubilidad mutua de los componentes a tratar aumenta, el área de heterogeneidad decrece y las pendientes de la línea de unión cambian, como se observa en la Figura 8.

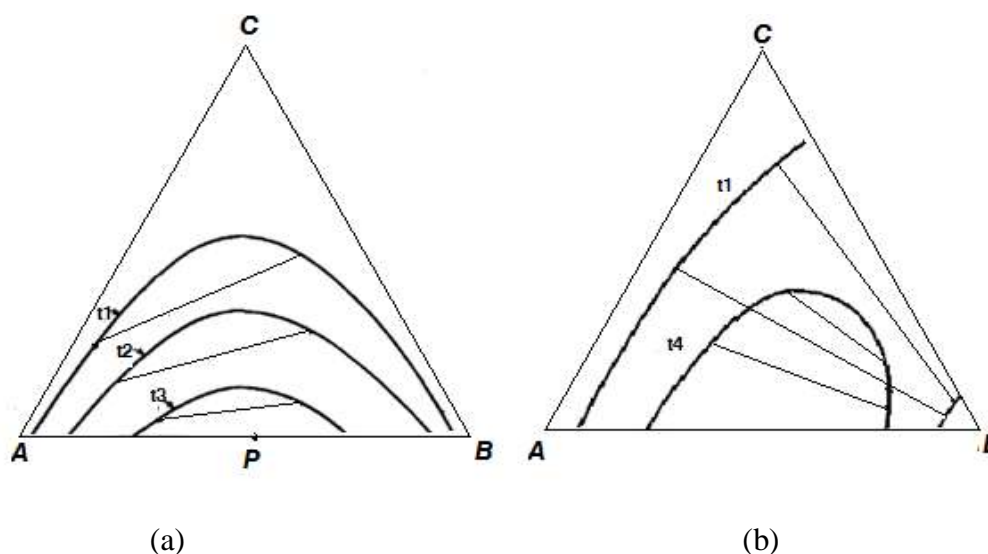


Figura 8. Efecto de la temperatura en un sistema ternario a) Tipo I; b) Tipo II.
Fuente: (Treybal, 1998)

Por otra parte, el efecto de la presión sobre el equilibrio líquido es tan pequeño que puede ser despreciado. Por lo tanto debe considerarse dichos diagramas como si se hubiesen graficado a presiones elevadas como para mantener un sistema por completo condensado, es decir, arriba de las presiones de vapor de las soluciones (Treybal, 1998).

2.6.1.2 Coordenadas triángulo rectángulo

Este tipo de diagrama también permite realizar los cálculos de extracción de mezclas ternarias, presenta propiedades análogas al diagrama de triángulo equilátero, dicha analogía puede observarse en la Figura 9, se puede construir un diagrama a partir de otro. Una ventaja que considerar es el cambio de escala del eje de las abscisas y las ordenadas, que resulta muy conveniente cuando se busca trabajar con una escala amplia o reducida en uno de los lados. Este tipo de diagrama presenta la composición (fracción molar o porcentaje en peso) de solo 2 de los 3 componentes, a diferencia de los diagramas de triángulo equilátero.

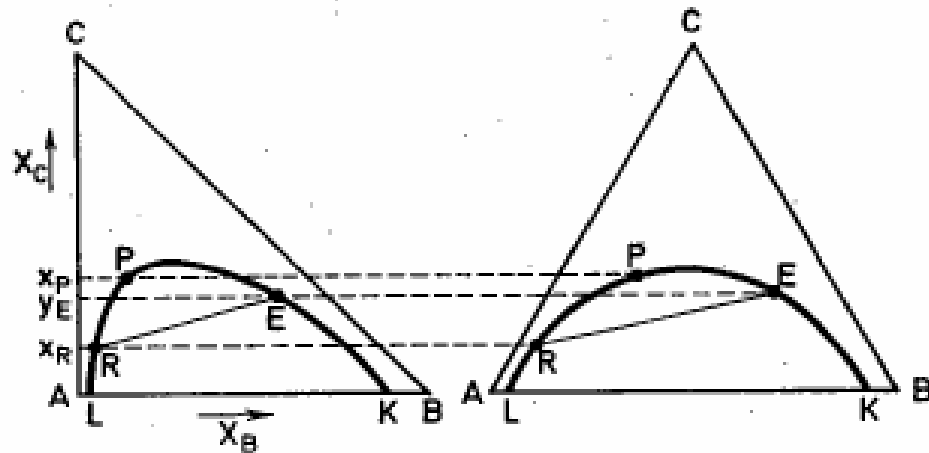


Figura 9. Analogía entre diagrama triangular equilátero y rectángulo.
Fuente: (Ocón & Tojo, 1970)

2.6.1.3 Diagrama de distribución de equilibrio

En este diagrama se colocan las composiciones porcentuales de soluto en el extracto (eje de las ordenadas) y en el refinado (eje de abscisas). Dichas composiciones son tomadas de las rectas de reparto del diagrama triangular equilátero, como se observa en la Figura 10.

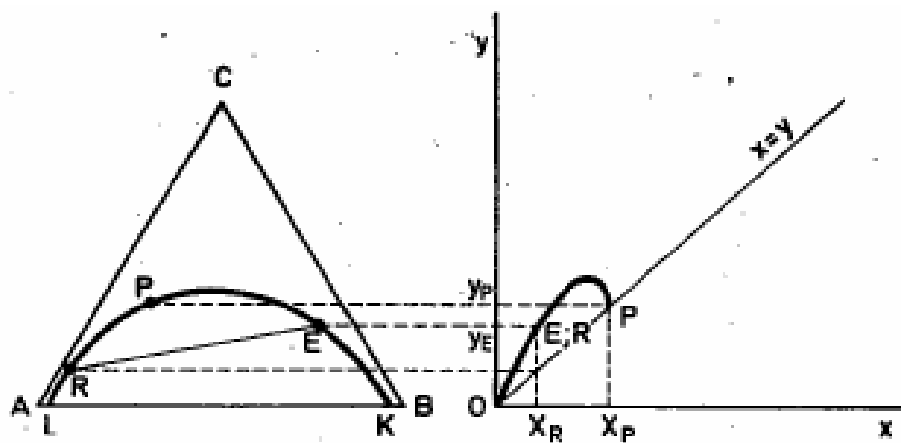


Figura 10. Construcción de diagrama de distribución de equilibrio a partir de un diagrama triangular equilátero
Fuente: (Ocón & Tojo, 1970)

Este diagrama resulta muy útil para estudiar distintos disolventes para el proceso de extracción, ya que indica la distribución del soluto en el extracto y en el refinado para todas las concentraciones. En el caso de que el coeficiente de distribución del componente C respecto al extracto y al refinado sea mayor a la unidad, la curva está por encima de la diagonal (lo que indica que el soluto C se distribuye en mayor proporción en el extracto que en el refinado), en caso contrario, la curva está por debajo de la diagonal (Ocón & Tojo, 1970).

2.6.2 Arreglos de sistemas de extracción

2.6.2.1 Extracción en una sola etapa

Esta operación se lleva a cabo en una sola unidad de extracción. Puede ser llevada a cabo en un proceso por lotes o continuo. Tanto el disolvente (B) y la alimentación (F) se pondrá en contacto en las cantidades convenientes a fin de separar las dos fases formadas y obtener el extracto en el equilibrio (E) y el refinado (R). Este sistema de extracción se lo puede observar en la Figura 11.

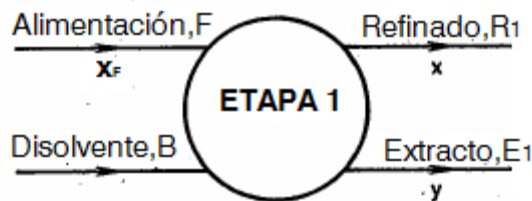


Figura 11. Extracción en una sola etapa

Fuente: (Ocón & Tojo, 1970)

La alimentación a tratar (F) a una concentración x_F , entra a la unidad de extracción junto con el disolvente (B) (si es puro; $y_B = 0$), sin embargo cuando es recuperado de otro proceso de extracción contiene trazas de A y C. Cuando a la alimentación F se agrega el disolvente B se produce una mezcla M_1 que, al asentarse, forma las fases en el equilibrio E_1 y R_1 , unidas por la línea de unión a través de M_1 (Treybal, 1998). Un balance total de masa es el siguiente:

$$F + B_1 = M_1 = E_1 + R_1$$

La cantidad de disolvente B, que ha de añadirse a la alimentación F, es calculada mediante un balance de materia referida al componente C o soluto, resultando:

$$Fx_F + By_s = M_1x_{M1}$$

Para determinar las cantidades de extracto E_1 (Ecuación 4) y refinado R_1 (Ecuación 5), se realiza un balance de materia, una vez leídas en los diagramas antes mencionados las composiciones x_1 e y_1 . Las ecuaciones resultantes son:

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

$$R_1 = F + B_1 - E_1 = M_1 \frac{y_1 - x_{M1}}{y_1 - x_1} \quad (5)$$

2.6.2.2 Contacto múltiple a corriente cruzada

Este método hace uso de tantas etapas de extracción como se deseen. Es un proceso que puede ser por lotes o continuo, en el cual el refinado se pone en contacto con el disolvente fresco.

Se obtiene un único refinado final, los extractos de cada etapa se pueden combinar para obtener un extracto compuesto. El diagrama correspondiente a este arreglo se muestra en la Figura 12.

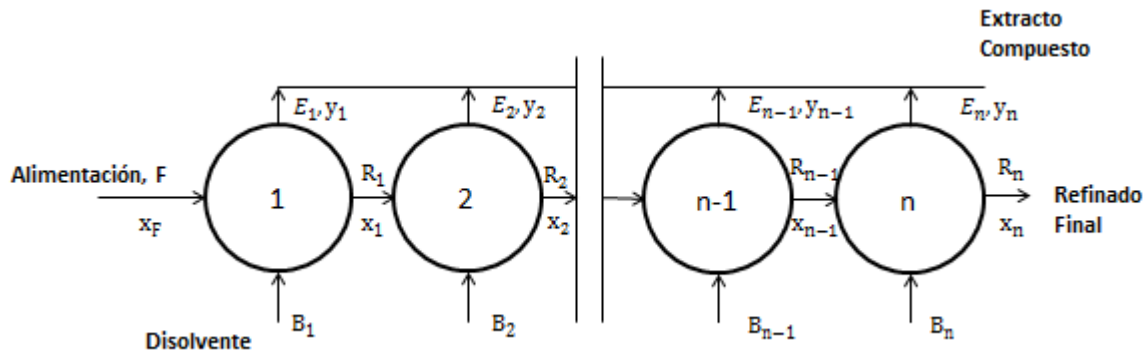


Figura 12. Extracción a corriente cruzada con N etapas.

Fuente: (Ocón & Tojo, 1970)

La representación en el diagrama triangular, como se muestra en la Figura 13, se hace de forma análoga que para una etapa, siendo aplicables las ecuaciones ya deducidas anteriormente, excepto que la alimentación para cualquier etapa corresponde al refinado de la etapa anterior, resultando en las siguientes ecuaciones:

$$\text{Balance total : } R_{n-1} + B_n = M_n = E_n + R_n$$

$$\text{Balance de C: } R_{n-1}x_{n-1} + B_n y_B = M_n x_{Mn} = E_n y_n + R_n x_n$$

La cantidad y composición para el extracto compuesto E, se calcula por balances de materia y una vez conocido este, el producto extraído se localiza en la intersección de la recta BE con la recta AC. El refinado correspondiente a la última etapa, y el producto refinado se localizan por la

intersección del lado AC de la recta que pasa por B y por el punto representativo del último refinado (Ocón & Tojo, 1970).

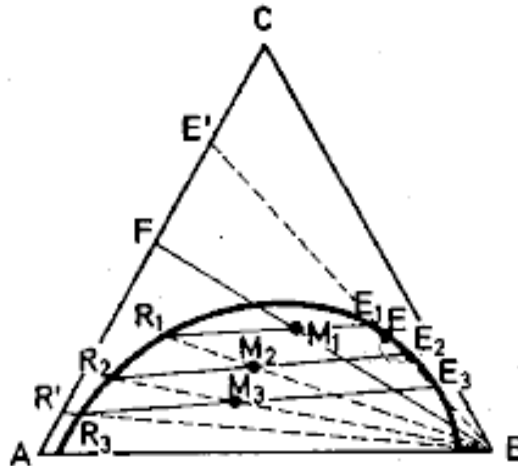


Figura 13. Diagrama triangular para la extracción a corriente cruzada
Fuente: (Ocón & Tojo, 1970)

Cuando la alimentación y el solvente de extracción son insolubles, las concentraciones en el equilibrio se grafican como se muestra en la Figura 14, $x' = x/(1 - x)$ contra $y' = y/(1 - y)$, puesto que los líquidos A y B son insolubles habrá cierta cantidad de A en todos los refinados, y el extracto tendrá todo el disolvente B que se alimentó en esa etapa (Treybal, 1998). Un balance de C en cualquier etapa n es:

$$Ax'_{n-1} + B_n y'_B = B_n y'_n + Ax'_n$$

Para cada uno de las etapas presentes en el proceso de extracción se tendrá una línea de operación con pendiente $-A/B_n$ (Ecuación 6).

$$-\frac{A}{B_n} = \frac{y'_B - y'_n}{x'_{n-1} - x'_n} \quad (6)$$

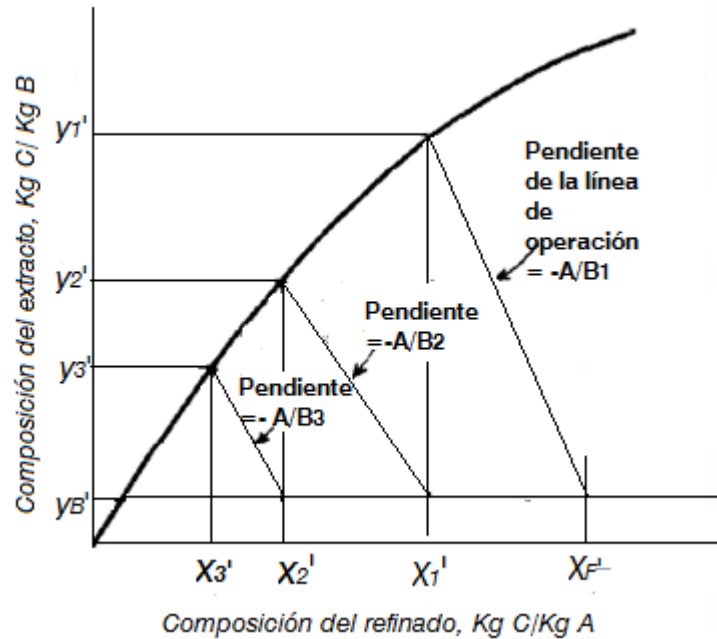


Figura 14. Extracción a corriente cruzada con un disolvente insoluble
Fuente: (Treybal, 1998)

2.6.2.3 Contacto múltiple a contracorriente continua

En este sistema de extracción, la alimentación (F) y el solvente ingresan por los extremos contrarios del sistema extractor, de modo que la alimentación en la primera etapa se pone en contacto con disolvente ya concentrado en soluto, mientras que los refinados procedentes de cada etapa se tratan con disolvente cada vez menos concentrado en soluto. De esta manera, la fase de refinado pierde soluto desde la primera a la última etapa, por el contrario en la fase de extracto se concentra el soluto desde la última a la primera etapa, por ende se emplea menor cantidad de disolvente que en el método de extracción a corriente cruzada (Ocón & Tojo, 1970). El esquema de flujo para este sistema es el presentado en la Figura 15.

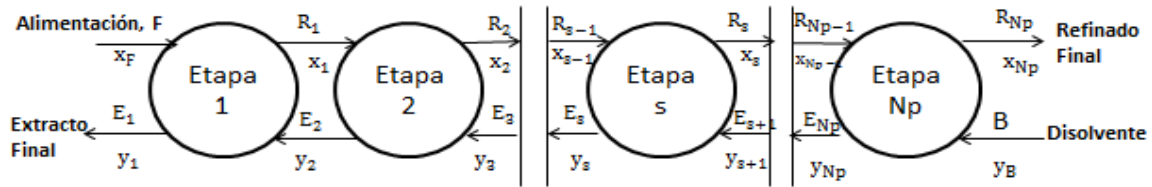


Figura 15. Extracción a contracorriente en varias etapas
Fuente: (Treybal, 1998)

El método de cálculo será analizado a partir del diagrama triangular que se muestra en la Figura 16.

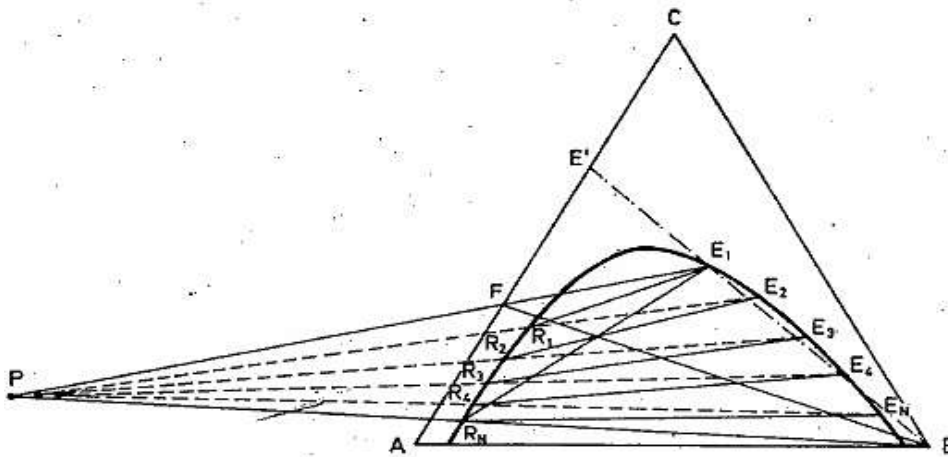


Figura 16. Diagrama triangular de extracción a contracorriente en varias etapas
Fuente: (Ocón & Tojo, 1970)

La siguiente expresión corresponde para un balance de masa aplicado a todo el sistema:

$$F + B = E_1 + R_{Np} = M$$

El punto M sobre la recta FB se localiza teniendo en cuenta que:

$$x_M = \frac{Fx_F}{M} = \frac{Fx_F}{F + B}$$

El punto P que se encuentra en el diagrama triangular es conocido como *polo o punto común de operación*, a este punto llegan las rectas que unen F con E₁ y R_n con B. Una vez fijado el punto P, F, E₁, R_n y M se puede determinar gráficamente el número de etapas necesarias para la extracción. A partir de un balance de masa se puede calcular las cantidades de extracto E₁ (Ecuación 7) y refinado R_n para este sistema.

$$E_1 y_1 + (M - E_1) x_n = M x_M$$

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

$$R_n = F + B - E_1 = M - E_1$$

2.7 Líquidos Iónicos

2.7.1 Generalidades

Los líquidos iónicos son conocidos por varios nombres diferentes como solventes neotéricos, solventes de diseño, fluidos iónicos y sales fundidas, cuyo punto de fusión está por debajo del punto de ebullición del agua. La mayoría de estos LI están compuestos por cationes orgánicos y aniones inorgánicos. Para ser líquido a temperatura ambiente, el catión debe ser preferentemente asimétrico; es decir, los grupos alquilo deben ser diferentes. La polaridad y la hidrofiliicidad / hidrofobicidad de los LI pueden ajustarse mediante una combinación adecuada del catión y anión (Franco-Vega, Palou, Ramírez-Corona, & López-Malo, 2014). Debido a la composición de los LI y por su naturaleza iónica, estos tiene la capacidad de disolver compuestos polares, no polares,

orgánicos, inorgánicos y materiales poliméricos. Algunas de las ventajas de los líquidos iónicos es que no reaccionan o se alteran en presencia de los reactivos, productos o catalizadores de una reacción (Castillo, 2015). La Tabla 7 muestra algunos 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- hidrocinnamato	
Cloruro de 1-butil-3- metilimidazolio	
N,N-dimetilepedrinio bis(trifluorometilsulfonil) amida	

Fuente: (Franco-Vega, Palou, Ramírez-Corona, & López-Malo, 2014)

2.7.2 Composición

Como ya se mencionó en el punto anterior e la mayoría de los LI están formados por un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Propiedades como la estabilidad térmica y la miscibilidad dependen del anión, mientras que la viscosidad, tensión superficial y densidad dependen de la longitud del grupo alquilo del catión y/o su forma y simetría (Castillo, 2015).

La gran mayoría de los cationes del LI tiene naturaleza aromática, por ejemplo, heterociclos nitrogenados, se incluyen cationes basados en imidazolio, pirrolidinio, piridinio, amonio, fosfonio o sulfonio (Hassan et al., 2016). Algunos cationes se muestran en la Figura 17.

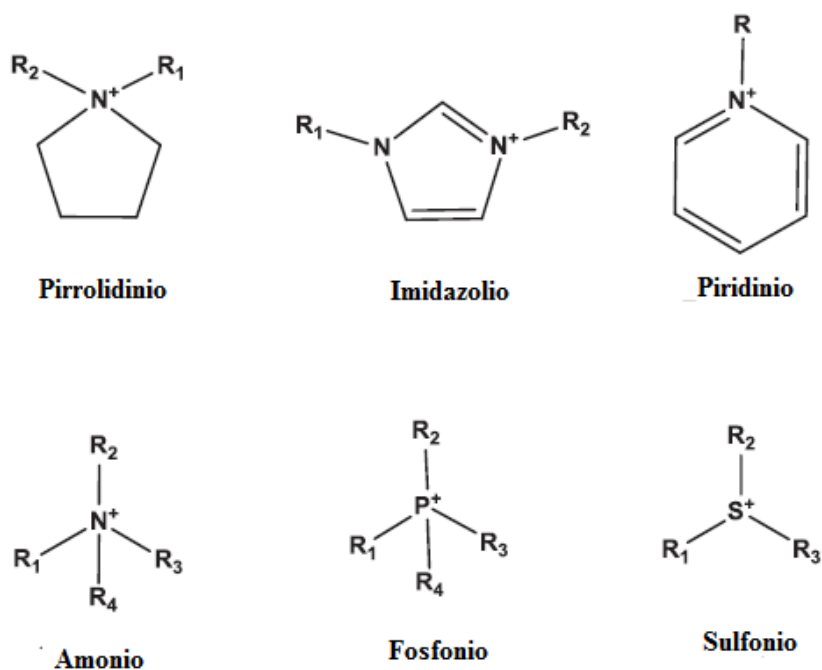


Figura 17. Cationes más empleados en la formación de LI

Fuente: (Hassan et al., 2016)

Los aniones suelen estar constituido por diferentes elementos químicos. Entre los más estudiados se tiene a los mostrados en la Figura 18.

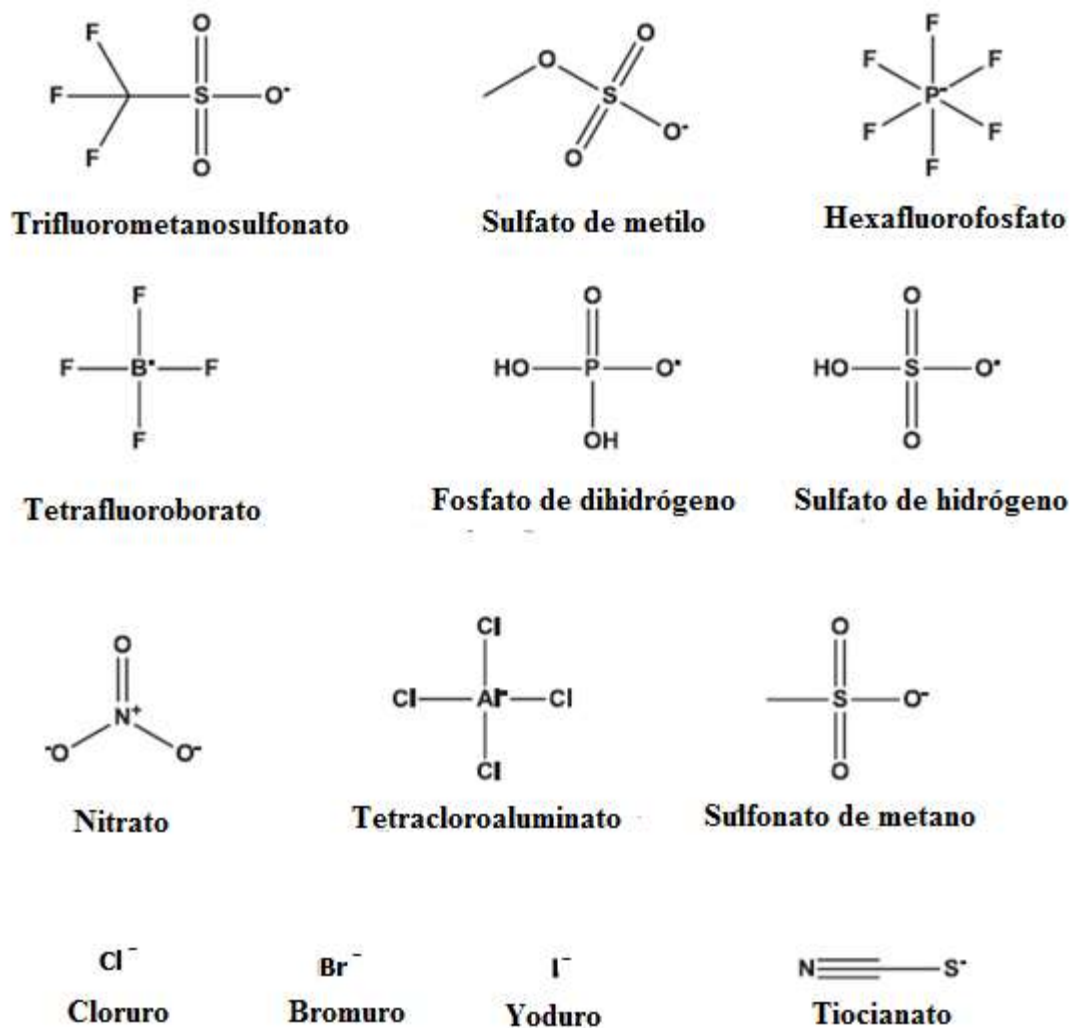


Figura 18. Aniones más empleados en la formación de LI
Fuente:(Hassan et al., 2016)

Según la aplicación que se desee dar al LI, se puede optar por la combinación más adecuada de los aniones y cationes que se dispone, para que el LI se adapte a las exigencias de dicha aplicación. El diseñador del LI dispone de dos componentes, el anión, que contribuye en la mayor

parte de las propiedades físicas del LI, y el catión, que es el principal encargado del comportamiento químico (Salvador, 2008).

2.7.3 Propiedades físico-químicas

Una de las propiedades que hace atractivos a los LI es su baja presión de vapor, por lo que se les considera disolventes no volátiles. Desde el punto de vista de las aplicaciones, los convierte en compuestos valiosos, debido a que presentan una serie de propiedades que los hacen muy interesantes.

Rodríguez, (2017) menciona algunas de las propiedades de los LI, los cuales se exponen a continuación:

- **Densidad:** es importante destacar que la densidad es la propiedad física menos sensible a la variación de la temperatura. Se ha medido esta propiedad física para la mayor parte de los líquidos iónicos, se encuentra en un rango desde $1,12 \text{ g/cm}^3$ a $2,24 \text{ g/cm}^3$, en general todos tienen mayor densidad que el agua.
- **Viscosidad:** en general, los LI por su propia naturaleza iónica, presentan una viscosidad mayor que la de los disolventes moleculares convencionales, presenta valores entre 10 y 500 cP.
- **Punto de Fusión:** los LI tienen un menor punto de fusión que otros solventes, está por debajo de la temperatura ambiente, y en algunos casos valores menores a $-100 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta propiedad depende en gran medida del tamaño de LI, de la carga y distribución del mismo.

- **Presión de Vapor:** Los LI muestran una presión de vapor mínima y a veces no detectable, debido a que las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que en las sales convencionales.
- **Estabilidad térmica:** se encuentran en estado líquido en un intervalo de temperaturas mayor que los disolventes moleculares convencionales. El límite superior está determinado por la temperatura de descomposición térmica, que se encuentra entre 350 y 400 °C en los LI que contienen cationes inorgánicos.
- **Solubilidad:** son considerados como disolventes polares. Dicha polaridad suele ser intermedia entre la del agua y la de los disolventes orgánicos clorados y varía dependiendo de la naturaleza del LI.
- **Hidrofilicidad/Hidrofobicidad:** la solubilidad de los LI con agua depende en gran parte de la naturaleza del anión, debido a la fuerte interacción por puentes de hidrógeno que se produce entre dicho anión y el agua; el catión tiene un efecto secundario en esta propiedad.
- **Toxicidad y biodegradabilidad:** algunos autores han realizado revisiones de los estudios de biodegradabilidad de los LI, aunque no es posible efectuar una generalización, se han encontrado que algunos son más biodegradables cuando presentan un grupo éster, amida, hidroxilo o aldehído.
- **Conductividad eléctrica:** la conductividad eléctrica de los líquidos iónicos es baja a temperatura ambiente, pero aumenta al aumentar la temperatura. Esta propiedad está relacionada con la movilidad iónica, por lo tanto, con la viscosidad.
- **pH:** la acidez varía de unos LI a otros, se encuentran LI ácidos, neutros o básicos.

2.7.4 Reciclado de los LI

Comparados con los disolventes orgánicos convencionales claramente los LI son más caros. Por ello, para destinar estos compuestos a aplicaciones industriales es necesario desarrollar procesos de reciclado eficientes. La técnica que se emplea en la actualidad, está basada en la solubilidad mínima que presentan los LI en disolventes orgánicos, esta consideración permite separar productos y residuos orgánicos del crudo de reacción y retener los restos salinos en el LI. Si el LI es inmiscible en agua, se realizara sucesivos lavados con agua para eliminar las sales inorgánicas (en el caso de que el LI sea miscible en agua, la eliminación es más difícil y en ocasiones se requiere de otras técnicas). Si los productos finales e impurezas son suficientemente volátiles, se puede optar por un proceso de destilación fraccionada, ya que con toda seguridad el LI no se verá afectado por la destilación (Montón, 2011).

2.7.5 Aplicaciones

Durante los últimos años, los LI se han utilizado en casi todos los campos de la química. Han tenido un éxito considerable en un gran número de aplicaciones en distintas áreas. Las primeras aplicaciones fueron con fines electroquímicos, debido a sus propiedades características. El conocimiento cada vez mayor de estas propiedades, y sus posibles modificaciones han llevado a un creciente interés en las aplicaciones que pueden tener. Además, sus procesos se suelen describir como más “verdes” que los procesos químicos basados en los disolventes tradicionales (Rodríguez, 2017).

Los LI tienen amplia gama de aplicaciones, esto debido a la facultad que tiene de modular sus propiedades físico-químicas. Los LI actúan como catalizadores en procesos como la

biocatalisis, en síntesis orgánica como inorgánica y en reacciones de polimerización, en este último proceso los LI sirven como iniciadores, monómeros y catalizadores. Algunas de las ventajas que se han observado al usar LI en las reacciones de polimerización son: mayor velocidad de propagación, disminución en la velocidad de terminación en la polimerización por radicales libres, condiciones de reacción moderadas, reutilización del sistema catalítico sin disminución de su actividad, mayores rendimientos y polimerizaciones en ausencia de catalizador (Castillo, 2015).

Otras aplicaciones de los LI se dan en los métodos de electroforesis capilar, cromatografía de gases y líquidos, utilizándose como fase móvil o como modificadores de la fase estacionaria. Se han empleado los LI con éxito en la extracción de iones metálicos como el zinc, cromo VI y contaminantes orgánicos como furfural, fenoles y clorobencenos en agua o suelos. Como disolventes en reacciones de hidrogenación, hidroformilación y oxidación. También se han usado como catalizadores en reacciones de Friedel-Crafts o del tipo Diels-Alder y se han aplicado con éxito en membranas líquidas soportadas (Castillo, 2015).

2.7.6 Desulfuración oxidativa usando LI

En el proceso de ODS convencional, se oxidan a los compuestos de azufre a sus respectivas sulfonas, las cuales pueden ser removidas por polaridad mediante solventes de extracción particulares. Los catalizadores comunes que se usan en este proceso son tóxicos y resulta difícil su recuperación, por lo que se ha investigado el uso de LI que cumplan la función de catalizadores y solventes a la vez. Los LI tienen la capacidad de extraer compuestos de azufre

aromáticos, y evita el empleo de grandes cantidades de solventes orgánicos (Ruíz, Navas, Gómez, & García, 2016).

Los LI basados en aniones de haluros metálicos, LI ácidos de Brønsted y otros LI no solo sirven como solventes y medios de reacción, sino que también actúan como catalizadores en los procesos combinados de extracción y oxidación. No se necesitan catalizadores adicionales, por lo que se evita el problema de la separación y regeneración de catalizadores (Dai, Zhang, Huang, & Lei, 2017). La Figura 19 muestra algunos de los LI ácidos de Lewis y Brønsted que se han usado en proceso de ODS para combustibles modelo. Diferentes grupos ácidos como H, COOH y SO₃H se añaden a los cationes. Tanto los LI ácidos de Brønsted como los de Lewis son capaces de eliminar efectivamente el DBT de combustibles diesel modelo, donde se obtiene una eliminación del 100% de azufre para [C₄mim] Cl / 2ZnCl₂ y [SO₃HC₄mim] [HSO₄] (Kowsari, 2013).

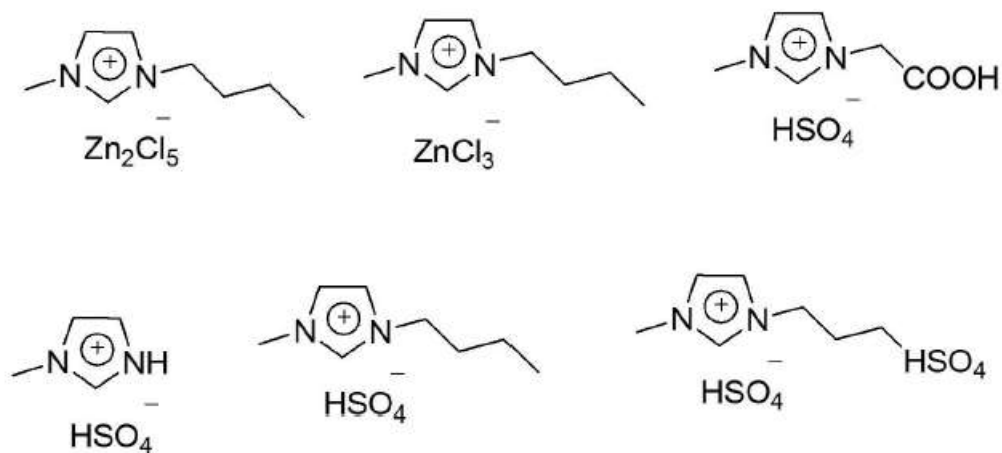


Figura 19. Estructuras de algunos LI ácidos de Lewis y Brønsted usados en proceso de ODS.

Fuente: (Kowsari, 2013)

Dai et al., (2017) realizaron investigaciones del rendimiento de tres LI redox basadas en cloruro férrico (FeCl_3) en un proceso de extracción y desulfuración oxidativa para la eliminación de BT, DBT y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en combustible modelo (n-octano) con H_2O_2 como oxidante. Los resultados mostraron que la proporción de eliminación de azufre puede alcanzar el 99,2 % para $[\text{BMIM}]\text{Cl} / \text{FeCl}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ en condiciones de reacción moderadas.

H. Gao et al. (2010) utilizaron LI ácidos de Brønsted $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ y $[\text{BPy}][\text{HSO}_4]$ en su estudio de la desulfuración del combustible diésel. Los LI se usaron como solvente y catalizador para el proceso de ODS. En los LI ácidos tanto el anión como el catión juegan un papel importante en la capacidad extractiva y catalítica, La Figura 20 muestra las estructuras químicas correspondientes a estos LI.



Figura 20. Estructura química de LI ácido de Bronsted

Fuente: (H. Gao et al., 2010)

Los resultados al realizar la desulfuración oxidativa mostraron que $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ era mejor que $[\text{BPy}][\text{HSO}_4]$. La eliminación de DBT con $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ en el combustible modelo podría alcanzar el 99,6 % en 90 minutos. Para el combustible diésel, el contenido de azufre podría reducirse de 97 a 13,8 ppm a temperatura ambiente. También se probó la actividad de

[BMIM][HSO₄] para la desulfuración de DBT y encontraron que en condiciones óptimas, el DBT podría eliminarse al 100 % en el combustible modelo (Dai et al., 2017).

Hace poco, los investigadores han considerado a los LI como disolventes en la ODS, así también han estudiado el uso de estos como catalizadores y solventes en un proceso acoplado de desulfuración extractiva-oxidativa. Tales LI muestran resultados muy positivos al usarlos como catalizador y solvente en la ODS, con esta consideración se elimina la pérdida y contaminación que producían algunos solventes volátiles. La ODS con LI garantiza una fácil regeneración y una buena estabilidad. Además, también ayuda que los compuestos de S heterocíclicos que no reaccionan con HDS se eliminen de manera eficiente en una sola etapa para obtener aceites combustibles limpios (Bhutto et al., 2016).

Bhutto et al. (2016) mencionan que la extracción simultánea con la oxidación de los compuestos de azufre de los combustibles con LI aumenta el rendimiento de la desulfuración comparada con una simple extracción con LI. Estos actúan como medios de extracción para los compuestos de azufre y proporcionan las condiciones de oxidación para la transformación de estos en sulfonas u óxidos de azufre.

2.7.6.1 Mecanismo de reacción.

Los compuestos de azufre aromático se extraen primero en la fase de LI a través de una interacción π - π entre los compuestos de azufre aromáticos y el anillo de imidazolio del catión del LI. Al mismo tiempo, el LI ácido de Brønsted se oxida a perácido con peróxido de hidrógeno. Los compuestos de azufre extraídos se oxidan luego a los compuestos de sulfona

correspondientes en la reacción con perácido. Dado que los compuestos de sulfona tienen polaridades más altas que los compuestos de azufre, el equilibrio se rompe y los compuestos de azufre se extraen en la fase del LI hasta que esta se satura (Safa, Mokhtarani, Mortaheb, & Tabar Heidar, 2016).

Como se ve en la Figura 21, en la extracción combinada con el proceso de oxidación catalítica, se extrajo DBT en la fase del LI, y a la vez se oxida a la correspondiente sulfona mediante H_2O_2 (oxidante fuerte en el medio ácido) catalizada por el LI [BMIM][HSO₄].

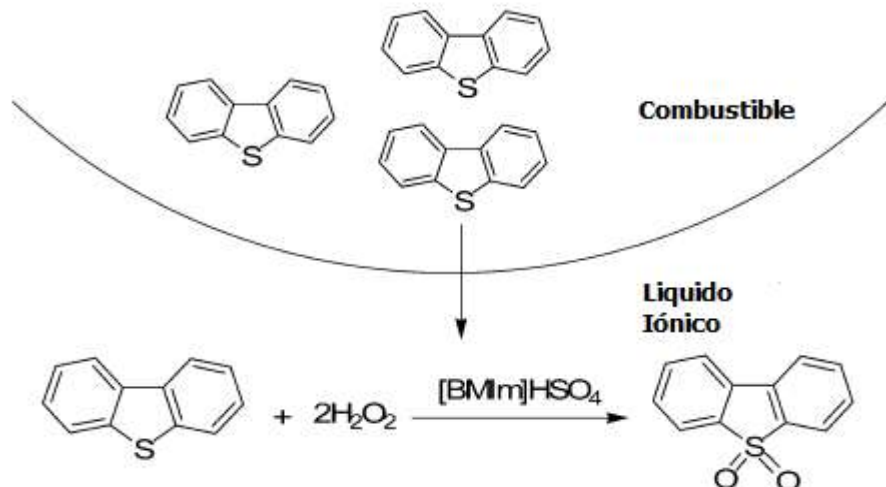


Figura 21. Proceso de desulfuración de DBT de combustible modelo, aplicando el sistema de LI / H₂O₂
Fuente: (W. Zhang et al., 2010)

De la misma manera que en la ODS convencional, el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) es el agente oxidante preferible para este proceso, ya que presenta una elevada cantidad de oxígeno activo por unidad de masa, es un producto comercial que se emplea a escala industrial, y produce agua como subproducto de la reacción (Campos-Martin, Capel-Sanchez, Perez-Presas, & Fierro, 2016).

CAPÍTULO III

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Este capítulo tendrá tres partes importantes en las cuales se detallará como parte inicial el proceso de muestreo del diésel procedente de la planta topping de Lago Agrio, luego se dará a conocer las condiciones óptimas para el proceso de ODS y el diseño experimental que se llevará a cabo; después se describirá el procedimiento experimental realizado antes y durante la ODS del diésel, también se describe cada uno de los ensayos que se llevó a cabo para determinar las diferentes propiedades físico-químicas del diésel. Antes de describir lo mencionado anteriormente se detallara los reactivos, materiales y equipos que se usó para este trabajo.

3.1 Descripción de reactivos, equipos y materiales

3.1.1 Reactivos

- Sulfato de hidrógeno de 1-butil-3-metil imidazolio, pureza $\geq 95\%$ importado y suministrado por SIGMA-ALDRICH
- Peróxido de hidrógeno al 30 %.
- Dietil Éter al 99,7 % de pureza
- Agua destilada

3.1.2 Materiales

- Pipetas pasteur de 1 ml
- Pipetas graduadas de 5 y 10 ml

- Agitadores magnéticos
- Tubos de ensayo
- Vasos de precipitación de 25, 50 y 400 ml
- Embudos de separación de 50 ml
- Matraz aforado de 50 ml
- Termómetro de mercurio de -20 a 110 °C
- Frascos de vidrio ámbar de 20 y 30 ml.
- Viscosímetro capilar de vidrio. Tamaño número 300.
- Balón de destilación
- Probeta de 100 ml

3.1.3 Equipos

- *Placa calefactora con agitadores magnéticos*, marca BOECO, rango de velocidad de 60-1100 rpm, temperatura máxima de 450 °C.
- *Balanza analítica digital*, marca BOECO, modelo BPS 40 plus. Máximo 750 gr y mínimo 20 mg. Precisión de 0,001 g.
- *Rotavapor*, marca BOECO, modelo RVO 400 SD, acoplado una bomba de vacío, marca BOECO, modelo R-400.
- *Espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X*, marca HORIBA, modelo: SLFA-20 / SLFA-2100 / SLFA- 2800. Resolución de 0,0001% (SLFA-20) y 0,00001% (SLFA-2100 / SLFA- 2800) .Temperatura de funcionamiento: 5 °C a 35 °C, perteneciente al Laboratorio de coordinación y tratamiento químico del Bloque 56/ Petroamazonas EP.

- *Espectrofotometro FTIR*, marca PerkinElmer, modelo: spectrum two perteneciente al laboratorio de Química de la Universidad Central del Ecuador.

Equipos pertenecientes al Laboratorio de la Refinería de Bloque 56/ Petroamazonas EP.

- *Baño para ensayo de corrosión a la lámina de cobre*, marca Koehler Instrument Company, temperatura máxima del baño de 190 °C .
- *Equipo de destilación semiautomático*, marca OptiDist con precisión de 0,1 °C. Rango de temperatura de 0-1000 °C.
- *Hidrómetro graduado*, marca Kessler ASTM 51H , rango de 29 – 41°API y 30-180°F.
- *Baño para medición de viscosidad*, marca Koehler Instrumente Company, modelo K23700

3.2 Recolección de la muestra de diésel

La alimentación al proceso de ODS fue el combustible diésel procedente de la planta topping de Lago Agrio, el cual cumple con los estándares ecuatorianos para Diésel No.2 que señala la Norma INEN 1489-2012, utilizado para uso industrial, eléctrico, naviero, entre otros, excepto para uso automotriz.

La toma de muestra de diésel se realizó con base a la Norma ASTM D 4057. Esta proporciona procedimientos para obtener de manera manual muestras de petróleo y productos derivados del petróleo de un estado líquido, semilíquido o sólido de: tanques, tuberías, tambores, barriles, latas, tubos, bolsas, hervidores y corrientes de descarga abierta. Aborda, en detalle, los diversos factores que deben considerarse para obtener una muestra representativa.

La muestra de diésel procedente de Lago Agrio, fue una muestra compuesta por alícuotas de 200 ml que se tomaron durante 4 días de la línea de producción de diésel. Se tomó un volumen de 3 litros y se transportó con el cuidado debido en una botella de vidrio color ámbar y se lo mantuvo en refrigeración para llevar a cabo los experimentos correspondientes.

3.3 Caracterización del diésel

Para conocer las propiedades físico-químicas del diésel antes y después de someterlos al proceso de ODS, se llevó a cabo diferentes pruebas para determinar, el porcentaje en peso de azufre, viscosidad, índice de cetano, corrosión y temperatura de destilación. Se siguió los métodos de ensayo que se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8.

Requisitos para el diésel

REQUISITOS	UNIDAD	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉTODO DE ENSAYO
Punto de Inflamación	°C	51	-	ASTM D-93
Temperatura de destilación del 90 %	°C	-	360	ASTM D-86
Viscosidad Cinemática a 37,8 °C	CSt	2,5	6	ASTM-445
Azufre	% en peso		0,7	ASTM D-4294
Corrosión a la lámina de cobre	-	-	No. 3	NTE-INEN 927
Índice de cetano calculado	-	45	-	ASTM D-976

Fuente: (INEN, 2012)

Estos ensayos permiten evaluar el efecto del proceso ODS en las propiedades del diésel.

3.3.1 Contenido de azufre

Para determinar el contenido de azufre en la muestra de combustibles se empleó un Espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X cuyo funcionamiento se basa en la norma ASTM 4294-16. El procedimiento a seguir es el siguiente.

- La temperatura del laboratorio debe estar de acuerdo a los requerimientos del equipo para el buen funcionamiento del mismo. Temperatura de operación de 5 °C- 35 °C.
- El equipo se debe precalentar unos 30 min máximo hasta 35 °C, para que las operaciones normales sean posibles.
- Para la preparación de la muestra se debe limpiar el interior del porta-muestra o la celda desechable.
- Verter la muestra hasta el nivel indicado (4-10 ml) en el marco interior de la celda y cubrir con un film. No debe existir burbujas de aire entre la muestra y el film.
- Identificar la celda con nombre y fecha de realización.
- La muestra es colocada en el equipo y se ingresa al menú de calibración. Se escogerá el tiempo de medición (100 s), el número de repeticiones (3) para obtener el resultado final de concentración de azufre y el número de curva seleccionada (N° 3).
- Se trabajó con una curva de calibración N° 3, la misma que es asignada para combustible diésel que se analiza en los laboratorios de coordinación y tratamiento químico de PETROAMAZONAS EP. El equipo calcula automáticamente el contenido de azufre de acuerdo a la curva de calibración designada.
- Al finalizar la corrida se imprimirán los resultados de la curva de calibración, el promedio de las tres repeticiones y su desviación estándar.

3.3.2 Corrosión a la lámina de cobre

La norma ecuatoriana NTE-INEN 927 (ver Anexo A) establece el método para determinar la corrosión sobre la lámina de cobre, producida por productos derivados del petróleo: gasolina de aviación, combustibles para turbinas de aviación, gasolina para motores de combustión interna, gasolina natural, kerosene, diésel, aceites combustibles destilados, aceites lubricantes, solventes y otros, con excepción de ciertos productos, como aceites aislantes eléctricos y grasas. Este método permite detectar los efectos corrosivos de un compuesto petrolífero en el cobre o sus aleaciones, pero no es efectivo en componentes y partes de hierro o aleaciones ferrosas. Se debe considerar lo siguiente para llevar a cabo este ensayo:

- Utilizar láminas de cobre de 75 mm de longitud, 13 mm de ancho y 1,5 a 3 mm de espesor, templado y trabajado en frío, de un 99,9 % de pureza.
- Las muestras tomadas para este ensayo se guardan en botellas limpias y oscuras. Los productos deben protegerse contra la luz directa y aun contra la luz diaria difusa durante el muestreo.

El procedimiento que se llevó a cabo para el ensayo es el descrito a continuación:

- Se limpió toda la superficie de la lámina (lados y bordes) con un papel de carburo de silicio o partículas de alúmina; primero pulir los extremos y los bordes de la lámina.
- Cuando la lámina esté pulida, eliminar el polvo con almohadillas de algodón nuevas, hasta que quede absolutamente limpia.
- Introducir 30 cm³ de la muestra limpia y libre de agua, en un tubo de ensayo limpio y seco de 25 mm de diámetro y 150 mm de altura.

- Trasladar la lámina de cobre al tubo de ensayo, dentro de un período máximo de un minuto después del pulido final.
- Tapar el tubo de ensayo con un corcho perforado y colocarlo en el baño calentador, a la temperatura de 50 °C, por un tiempo de 3 horas, de acuerdo a las condiciones de la Tabla 9.

Tabla 9.

Condiciones para el ensayo de corrosión a lámina de cobre

Condiciones de ensayo	Clase de producto
3 horas en un baño de 50°C	Gasolina (excepto gasolinas de aviación), keroseno, diésel, aceite de petróleo, petróleo crudo y petróleo combustible
3 horas en un baño a 100°C	Solventes y aceites lubricantes
2 horas en un baño a 100 °C	Gasolinas de aviación y combustibles para tubo reacciones

Fuente: NTE-INEN 927

- Sacar el cilindro del baño calentador y sumergirlo durante algunos minutos en agua fría.
- Abrir el cilindro, sacar el tubo de ensayo y examinar la lámina de cobre.

Para la examinación e interpretación de los resultados del ensayo expuesto se debe realizar lo siguiente:

- Una vez retirado el tubo de ensayo del baño, se debe transferir la muestra a un vaso de precipitación de 150 cm³.
- Se retira la lámina de cobre con una pinza de acero inoxidable y se la coloca con cuidado en otro vaso que contenga el disolvente de lavado.
- La lámina se extrae de manera inmediata, se procede a secarla con papel filtro, maniobrando por presión y no por deslizamiento, e inspeccionar las evidencias de corrosión comparándola con las láminas de referencia.

- Tomar la lámina de referencia y la de ensayo, colocándolas de tal manera que reciban la luz reflejada con un ángulo aproximado de 45°.
- Se debe evitar el peligro de manchado o rayado de la lámina de ensayo, de lo contrario se debe repetir el ensayo.

3.3.3 Destilación

Para el desarrollo de esta prueba, se utilizó un analizador de destilación automático OptiDist, que ofrece un alto nivel de precisión y facilidad de uso. El equipo está basado según la Norma ASTM D-86 (ver Anexo B). El procedimiento que se sigue es el siguiente:

- Se configura en el panel digital las condiciones de operación con una presión ambiente de laboratorio de 99,6 KPa y se especifica el combustible que va a destilar, en este caso, diésel.
- Lavar la probeta y el balón de destilación.
- Colocar un volumen de 100 ml de muestra de diésel en el balón de destilación.
- Poner los corchos y el termómetro en su lugar (el bulbo del termómetro debe estar a la altura de la salida de los vapores del balón de destilación)
- Una vez ensamblado el equipo se inicia el proceso de destilación.
- Se espera aproximadamente 30 minutos para que el equipo realice la destilación y muestre los resultados. Durante ese período se puede verificar en el diagrama de la pantalla digital el volumen de destilado junto a sus temperaturas de ebullición.

3.3.4 Viscosidad

Con base a la norma ASTM -D445 (ver Anexo C), que permite determina la viscosidad cinemática de productos líquidos del petróleo, transparentes u opacos, al medir el tiempo de un

volumen de líquido que fluye por gravedad a través de un viscosímetro capilar de vidrio calibrado (ASTM, 1993).

El procedimiento que se sigue es el siguiente:

- Cargar el viscosímetro de la manera que se describe en el diseño del instrumento, si la muestra contiene partículas sólidas utilizar un filtro de 75 μm .
- Cuando se tiene ciertos productos que exhiben un comportamiento “similar a un gel”, tenga cuidado de que las mediciones se realicen a temperaturas muy altas para que dichos materiales fluyan libremente, de modo que se obtengan resultados similares de viscosímetros de diferentes diámetros capilares.
- Permitir que el viscosímetro cargado permanezca en el baño de agua el tiempo suficiente para alcanzar la temperatura de prueba, se recomienda que sea de 30 minutos.
- Usar succión (si la muestra contiene constituyentes no volátiles) o presión para ajustar el nivel de la cabeza de la muestra de prueba a una posición en el brazo capilar del instrumento, unos 5 mm por delante de la primera marca de sincronización. Cuando la muestra fluya de manera libre mida en segundos, hasta 0,2 s, el tiempo requerido para que el menisco pase de la primera a la segunda marca de tiempo. Si el tiempo de flujo es menor que el especificado, seleccione el viscosímetro con un capilar de menor diámetro y repita la operación.
- Se repite el procedimiento descrito para hacer una segunda medición del tiempo de flujo.
- Una vez tomado el tiempo de flujo, para el cálculo de la viscosidad cinemática se aplica la Ecuación 8:

$$v = Ct \quad (8)$$

Dónde:

v = viscosidad cinemática, cSt (mm^2/s)

C = constante de calibración del viscosímetro cSt/s, y

t = tiempo de flujo, s.

El valor de C se lo puede encontrar en la norma ASTM D-446, para el tamaño del capilar utilizado, en este caso, el valor corresponde a 0,25.

3.3.5 Índice de cetano

Es una herramienta apropiada que permite determinar el ICC para el diésel mediante las Ecuaciones 9 o 10, cuando no se dispone del equipo para calcular esta propiedad. Se lo determina a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{ICC} = -420,34 + 0,016 + 0,192G \log M + 65,01(\log M)^2 + 0,0001809M^2 \quad (9)$$

ó

$$\text{ICC} = 454,74 + 1641,416D + 774,74D^2 - 0,554B + 97,803(\log B)^2 \quad (10)$$

Dónde:

G = gravedad API determinada mediante el método de ensayo ASTM D-287, D-1298 o D-4052.

M = temperatura media de ebullición en °F, determinado mediante el método de ensayo ASTM D-86 y corregido a presión barométrica estándar.

D = densidad a 15 °C, g/ml, determinado mediante el método de ensayo D-1298 o D-4052

B = Temperatura media de ebullición en °C, determinado mediante el método de ensayo ASTM D-86 y corregido a presión barométrica estándar.

Para obtener el valor de °API según la norma ASTM D-287:

Se realiza el siguiente procedimiento:

- Tomar un volumen (500 cm³) de la muestra a analizar, y mantener la superficie libre de burbujas.
- Sumergir el hidrómetro adecuado para el combustible diésel y dejar que flote a unos 25 mm del fondo, sin que toque las paredes de la probeta.
- Después de unos 7 min se da lectura en el hidrómetro tanto de los °API y la temperatura de la muestra.
- Para corregir los °API a 60°F, se introduce los valores observados en el software API VCF Calculation Applet.
- Para obtener la gravedad específica (ge) de la muestra combustible se aplica la Ecuación 11 que relaciona °API con ge.

$$ge = \frac{141,5}{\text{°API} + 131,5} \quad \text{a } 60^{\circ}\text{F} \quad (11)$$

Para corrección de la densidad a 15°C se aplica la Ecuación 12.

$$d\left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right) = ge + 0,00065 * (T - 15) \quad (12)$$

Donde T es la temperatura observada en el hidrómetro en °C.

Para calcular el índice de cetano se corrigen los valores de la temperatura del 50 % en volumen de destilado y los °API a 60 °F, con los datos ya corregidos se utiliza la ecuación antes descrita (Ecuación 9) o el nomograma para el ICC que se encuentra en la norma ASTM D-976.

3.3.6 Punto de Inflamación

Para obtener la temperatura correspondiente al punto de inflamación del diésel (temperatura a la que se logra la ignición de los vapores), se realizó el ensayo basándose en la norma ASTM D-93 (ver Anexo D). Norma que se aplica a muestras de hidrocarburos livianos, diésel, biodiésel y otros. El procedimiento a seguir es el siguiente:

- Limpiar y secar la copa antes de introducir la muestra
- Cargar la copa con la muestra de diésel a analizar.
- Iniciar el calentamiento y activar la llama a 4 mm.
- Cuando la muestra llegue a una temperatura de 50 °C, hacer pasar la llama cada 2 °C, hasta provocar la primera inflamación con una pequeña explosión.
- Realizar la corrección respectiva con la Ecuación 13, si se conoce que la presión del ambiente en el laboratorio es de 99,6 KPa.

$$\text{Punto de inflamación corregido (Pic)} = C + 0,25(101,3 - p) \quad (13)$$

Donde, C es el punto de inflamación observado y p es la presión barométrica del ambiente en KPa.

3.4 Condiciones de operación para la ODS

En el presente trabajo, se aplica el proceso de ODS con un LI basado en sulfato de hidrógeno (HSO_4^-). Safa et al., (2016) mencionan que la razón para elegir este LI es que en estudios anteriores se ha demostrado la capacidad de este anión para el proceso de ODS. Se observó que las capacidades de desulfuración de los LI con catión imidazolio que tiene diferentes aniones disminuyeron en el siguiente orden: Ácido trifluoroacético (TFA^-) > sulfato de hidrógeno (HSO_4^-) > grupo carboxilato (COO^-) > Tetracloroaluminato (AlCl_4^-) > grupo acetoxi (AcO^-). Esto implica que los LI con una acidez más fuerte tienen mejores rendimientos de desulfuración.

Mediante la búsqueda en bibliografía correspondiente se seleccionó como agente oxidante el peróxido de hidrógeno al 30 %. Según Safa et al. (2016) estudiaron que existen dos vías de reacción paralelas: descomposición no productiva de H_2O_2 y reacción de desulfuración oxidativa. La descomposición del oxidante (H_2O_2) conlleva introducir más agua en el sistema de reacción y reduce su concentración lo que es desfavorable para la desulfuración. El aumento del contenido de oxidante y la temperatura puede resultar en la oxidación de más compuestos de azufre, mientras que una cantidad excesiva de H_2O_2 y una temperatura de reacción alta pueden acelerar la descomposición de H_2O_2 . Por lo tanto, seleccionar la cantidad óptima de H_2O_2 y la temperatura de operación adecuada para el mismo tiene gran importancia en el proceso de ODS.

3.4.1 Temperatura

Según el estudio de ODS realizado por H. Gao et al., (2010) a temperaturas de 25 °C, 40 °C y 60 °C, se consideró a la temperatura ambiente como la más óptima, debido a que una elevada temperatura disminuye la viscosidad del LI, lo cual es favorable al permitir una mezcla completa

entre este y el combustible, pero existe la descomposición rápida del H_2O_2 , lo que provoca que la eliminación del azufre siga el orden de $40\text{ }^\circ\text{C} > 60\text{ }^\circ\text{C} > 25\text{ }^\circ\text{C}$. Después de 15 minutos, debido a que la descomposición del H_2O_2 se produce más rápido, la eliminación del azufre siguió un nuevo orden de $25\text{ }^\circ\text{C} > 40\text{ }^\circ\text{C} > 60\text{ }^\circ\text{C}$. Cuando la temperatura de reacción aumentó de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$, la eliminación de azufre de DBT disminuyó considerablemente de $99,6\%$ a $64,6\%$. Por lo tanto, la temperatura de reacción óptima se ajustó a temperatura ambiente.

3.4.2 Cantidad de LI:combustible

Safa et al., (2016) estudiaron el efecto de la relación másica de combustible modelo/ LI. La remoción de azufre aumenta de $17,6\%$ a 100% al aumentar la relación másica de LI:combustible de 1:20 a 1:2, de la misma manera según los estudios realizados por Chen, Guan, et al., (2015) consideran que al aumentar la relación másica combustible/ LI, la eficiencia de remoción de azufre aumenta de $15,5\%$ a $40,1\%$ para el LI ácido $[(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{-HMIm}] [\text{Tos}]$. Para ambos casos sucede lo mismo debido a que se usa más LI, se extraen más compuestos de S del combustible diesel y se puede obtener una mayor eficiencia del proceso

Cuando Chen et al., (2012) realizaron sus estudios sobre ODS, con LI ácidos de Lewis notaron que la eficiencia de remoción de S aumenta de $49,1\%$ a $99,9\%$ cuando la relación másica de LI : combustible aumenta de 1:5 a 1:2. Sin embargo, esta eficiencia de eliminación de S disminuye a $87,8\%$ cuando la relación de masa de LI: combustible aumenta a 1:1, dicho resultado se debe a que la relación molar $n\text{O}/n\text{S}$ se reduce con el aumento de la relación de masa de LI: combustible; es decir, la cantidad de H_2O_2 se mantiene constante en este experimento.

3.4.3 Relación molar H_2O_2 / S (nO/nS)

En el estudio realizado por Zhang et al., (2010) mencionan que de acuerdo con la reacción estequiometrica, se consumen 2 mol de H_2O_2 para la oxidación de 1 mol de compuesto que contiene azufre para producir las correspondientes sulfonas. Se ejecutó la oxidación de DBT en un sistema de H_2O_2 - [BMIM] $[\text{HSO}_4]$ en varias relaciones molares nO/nS. La remoción de DBT aumentó del 86 % a una relación molar nO/nS igual a 2 al 97 % para nO/nS igual a 3 en 30 min a una temperatura de 60 °C y alcanzó el 99 % a una relación nO/nS igual a 4.

H. Gao et al., (2010) trabajaron con distintas relaciones nO/nS. La eliminación de azufre fue de 84,6 % cuando la relación molar nO/nS fue de 2 en 90 min a temperatura ambiente. Cuando se trabajó a relaciones nO/nS de 3, 4, 5 y 6, la remoción de azufre correspondiente fue de 92; 93,1; 99,6 y 99,7 % en 90 minutos respectivamente, que fue superior a sistemas de desulfuración ya estudiados H_2O_2 / CH_3COOH / [BMIM] $[\text{PF}_6]$ y H_2O_2 / [HMIM] $[\text{BF}_4]$. Se notó una competencia entre la descomposición del H_2O_2 y la reacción de oxidación de DBT. Cuando se trabaja a la relación molar nO/nS menor a 4, debido a la descomposición del H_2O_2 , este no se puede usar por completo para oxidar el DBT. Sin embargo, a una relación molar nO/nS mayor a 5, hay suficiente H_2O_2 para oxidar por completo el azufre del DBT. Por ello, dado que no es económicamente significativo el uso de cantidades mayores de H_2O_2 , se realizará ensayos a la relación molar de nO/nS de 3, 4 y 5.

3.5 Diseño experimental

El diseño experimental que se llevará a cabo es del tipo de diseño factorial 3^k . Este tipo de diseño permite obtener tratamientos en función de factores y niveles que cada uno de estos tiene.

Para el presente trabajo, se utilizará tres factores: tiempo de reacción (X1), relación volumétrica LI:combustible (X2), relación molar H₂O₂/Azufre (nO/nS) (X3), cada variable con tres niveles, los mismos que se pueden observar en la Tabla 10. Los niveles para cada factor se eligieron de acuerdo a la bibliografía expuesta en el apartado anterior.

Tabla 10.

Valores mínimos y máximos de los factores que influyen en la desulfuración oxidativa con el diseño factorial fraccional 3^k

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 nO/Ns	X3	3	4	5

El diseño factorial fraccional de 3³ consta de 27 ejecuciones factoriales, se podrá estimar todas las interacciones entre los factores, a fin de seleccionar bajo qué condiciones se obtiene el mejor porcentaje de remoción de azufre en el combustible diésel. El cual se evaluara mediante la Ecuación 14, y además se realizará el cálculo de los respectivos coeficientes de partición K_d (Ecuación 15).

$$\% \text{ Remoción de S} = \frac{S_o - S_f}{S_o} * 100 \% \quad (14)$$

$$K_d = \frac{S_o - S_f}{S_o} * \frac{m_{\text{ref}}}{m_{\text{ext}}} \quad (15)$$

Donde, S_o es la concentración de azufre en muestra inicial, S_f es la concentración de azufre en la muestra del refinado (Thuy, Nguyen, Ho, Nguyen, & Ngoc, 2017), m_{ref} y m_{ext} son las masas en gramos de la fase de refinado y extracto, respectivamente (Valenzuela, 2018).

3.6 Procedimiento experimental para la ODS del diésel

En el proceso de ODS acoplado con extracción, el líquido iónico ácido de Bronsted sulfato de hidrógeno 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM] [HSO₄], actúa como catalizador y solvente de extracción en el mismo sistema. El LI se almacenó en un desecador para evitar el contacto de este con la humedad del ambiente, debido a la capacidad altamente higroscópica del mismo. Dicho reactivo no tuvo ningún tratamiento previo a su uso en el proceso de ODS.

La muestra de diésel que se usó para desulfurar, fue caracterizada previamente de acuerdo al apartado 3.3. El contenido inicial de azufre fue necesario para calcular el volumen de oxidante que se utilizará para la reacción. Una vez conocido esos datos, para cada prueba de oxidación fue necesario agregar la cantidad necesaria de diésel, LI y oxidante, a las relaciones volumétricas y molares correspondientes mostradas en la Tabla 11.

Para cumplir con las proporciones volumétricas de LI:combustible se empleó la técnica gravimétrica, esto debido a la dificultad que se tenía para tomar volúmenes fijos de LI por su alta viscosidad. En dicha técnica se usó la balanza analítica para determinar la masa del matraz vacío con un agitador, seguido se añadió una cantidad en masa correspondiente al volumen requerido de LI, y se determina la masa total del sistema. Una vez determinado la cantidad de LI medida,

para completar la relación volumétrica LI:diésel, se añadió el volumen de diésel correspondiente. El oxidante se añade en las proporciones molares 3, 4 y 5 para que dé lugar a la reacción de ODS. Para calcular el volumen de oxidante correspondiente a las relaciones molares a experimentar, se realizó el siguiente cálculo:

$$\frac{n_{\text{H}_2\text{O}_2}}{n_s} = a \quad (16)$$

Donde a corresponde al número de moles de oxidante que se va emplear.

La masa de peróxido de hidrógeno y azufre está dado por:

$$m_s = n_s * M_s \quad (17)$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}_2} = n_{\text{H}_2\text{O}_2} * M_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (18)$$

Al despejar $n_{\text{H}_2\text{O}_2}$ de la ecuación 16, n_s de la ecuación 17 y remplazar en la ecuación 18 se obtiene la cantidad en masa de oxidante, si se conoce que la solución está al 30 % y la densidad es de 1,11 g/ cm³, se puede obtener el volumen que se requiere para cada uno de los ensayos.

Mediante un baño maría acoplado a una placa calefactora se mantiene la temperatura constante (25 °C) a una velocidad de agitación de 900 rpm. Estos dos parámetros se mantuvieron constantes durante todos los ensayos. Una vez terminado el tiempo de agitación, la mezcla se vertió en un embudo de separación y se dejó reposar por 3 horas para asegurar la separación de las fases. La fase de refinado se recogió en viales de vidrio para su posterior análisis. Un esquema resumido de lo que se realizó en laboratorio se puede observar en la Figura 22.

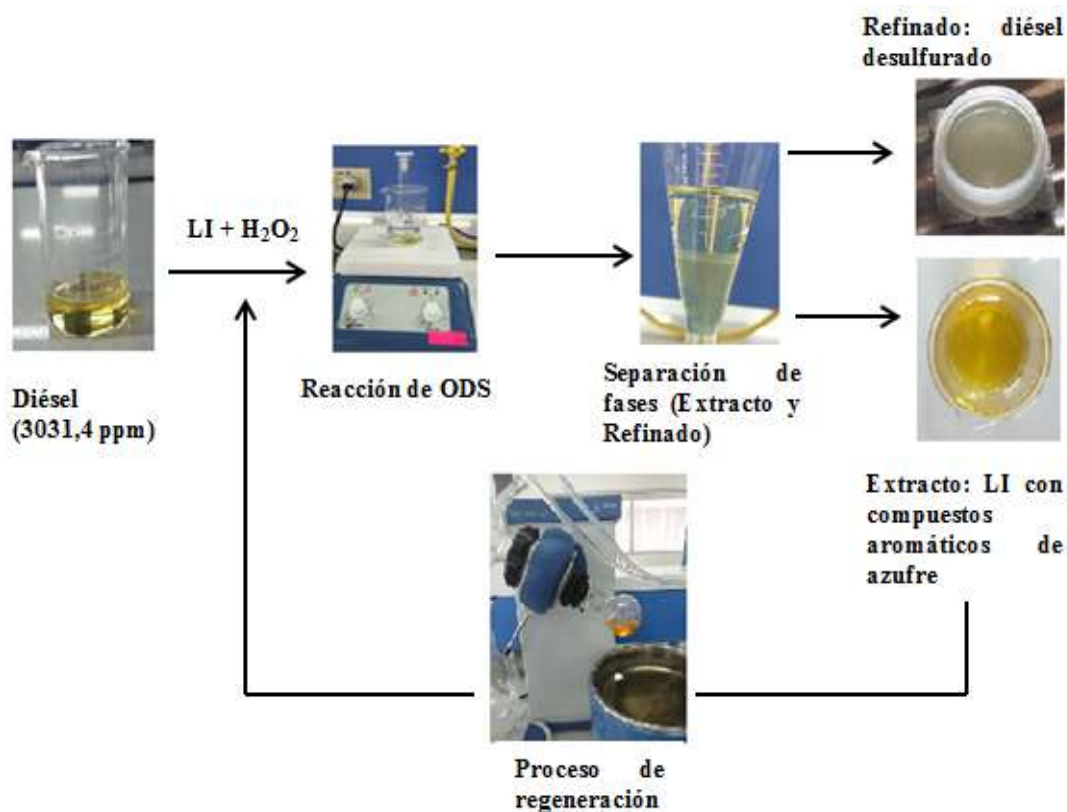


Figura 22. Representación esquemática del proceso de desulfuración del diésel con LI.

3.6.1 Regeneración del LI saturado

Para aplicaciones a escala industrial, la regeneración del LI es necesario debido al alto costo que tiene este solvente.

Una vez que se obtiene la fase del extracto se añade agua destilada en una relación volumétrica 1:1, como resultado de la mezcla se obtuvo un precipitado blanco que debe ser filtrado. El agua y el oxidante presentes se los eliminó mediante evaporación rotativa a 105 °C y un vacío de 420 mbar, durante 3 horas. Para obtener LI regenerado, se hizo tres lavados con dietil éter. Se añadió volúmenes iguales de LI libre de agua y dietil éter, la mezcla se agitó por 10 min a 1000 rpm, luego se dejó decantar y se separó el LI, de la misma manera se hizo dos lavados más.

A fin de separar todo el dietil éter de la fase del LI se sometió nuevamente la muestra a una evaporación rotativa durante 1 hora a 45°C y vacío de 420 mbar.

Después de regenerar el LI, se empleó la metodología descrita en el apartado 3.6 a las condiciones óptimas según el diseño factorial.

3.6.2 Solubilidad del diésel en LI

La solubilidad es la capacidad de una sustancia de disolverse en otra llamada disolvente. Para el presente trabajo, la solubilidad mutua de LI y diésel no es deseable porque esta puede resultar en la pérdida de LI y la contaminación del combustible, mientras que la solubilidad de diésel en LI requerirá la recuperación del combustible disuelto y aumentará el costo de separación. Por lo tanto, un LI ideal para emplear en la desulfuración debe tener poca o ninguna solubilidad mutua con el combustible a tratar.

Para determinar la solubilidad del diésel en LI se empleó la técnica gravimétrica, considerando que al añadir un compuesto más al sistema, la solubilidad se ve afectada, el ensayo se realizó tal como se describe en el apartado 3.6, se trabajó a temperatura ambiente, a una relación volumétrica LI: combustible de 1:1, 1:2 y 1:3 , con relación molar de nO/nS de 3,4 y 5, se agitó la mezcla durante dos horas y se dejó decantar durante 3 horas para asegurar la separación de fases.

Luego, la fase de diésel refinado se separó de la fase del extracto con una jeringa de 5 ml y se pesó en una balanza analítica de precisión de 0,001 g, de igual manera se pesó a la fase del

extracto correspondiente al LI saturado. La solubilidad del diésel en el LI se calculó en porcentaje en masa, registrando la diferencia de masa entre el LI antes y después del proceso de ODS.

3.7 Caracterización del LI

3.7.1 Contenido de azufre

Se consideró necesario conocer la cantidad de azufre que contenía el LI por lo que se empleó la misma técnica para medición de azufre que el diésel. Se hizo uso de un espectrofotómetro de fluorescencia de rayos X, sin embargo como el contenido de azufre estaba en cantidades elevadas, se hizo una dilución en Isopropanol, solvente en el cual el LI se disuelve por completo asegurando una solución completamente homogénea.

Primero se realizó la medición de azufre en el Isopropanol, para garantizar que sea un solvente adecuado para realizar la medición. Una vez, analizado el blanco, se optó por emplear el método gravimétrico para realizar las relaciones en peso para obtener una concentración que se encuentre entre 100 a 1000 ppm (mg/Kg). Para determinar el contenido de azufre en la muestra original, es decir, LI puro se realizó el siguiente cálculo:

$$\begin{aligned} \text{Concentración medida} & \frac{\text{mg S}}{\text{kg dilución}} * \frac{1 \text{ kg dilución}}{10^3 \text{ g dilución}} * \frac{\text{peso dilución(g)}}{\text{peso LI (g LI)}} * \frac{10^3 \text{ g LI}}{1 \text{ kg LI}} \\ & = \text{concentración original} \frac{\text{mg S}}{\text{kg LI}} \end{aligned}$$

Se procedió de la misma manera, para obtener la concentración de azufre en la fase del extracto.

3.7.2 Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier

Esta técnica analítica proporciona información sobre los grupos funcionales que definen la composición química de una sustancia determinada. A través de esta técnica se caracterizó el LI puro, el extracto y el LI regenerado. Con el propósito de verificar que durante el proceso ODS existen interacciones débiles entre el LI y los compuestos aromáticos presentes en el diésel.

Previo al análisis en el espectrofotómetro FT-IR, la muestra correspondiente a LI saturado de compuestos de azufre se trató en un evaporador rotativo a un vacío de 420 mbar y 100°C por tres horas para eliminar el agua producida durante el proceso. El LI regenerado no tuvo ningún proceso adicional al mencionado en el apartado 3.6.1.

Con ayuda del software spectrum, se obtuvieron los espectros correspondientes al LI antes y después del proceso de ODS.

- Se realiza una limpieza con algodón y alcohol del área en donde se deposita la muestra.
- Se realiza un barrido con las ventanas de bromuro de potasio (KBr).
- Se agrega una gota de muestra en la ventana de KBr y se coloca la otra ventana.
- En el software se realiza un escaneo para obtener el espectro correspondiente.
- De la misma manera se procede para las otras muestras.

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS E INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS

4.1 Caracterización inicial del diésel

Algunas de las propiedades caracterizadas del diésel procedente de la planta topping de Lago Agrio, fueron las ya descritas en la Tabla 8.

4.1.1 Contenido de azufre

Según la norma ecuatoriana NTE-INEN 1489-2012, el diésel que se produce en la planta topping de Lago Agrio es un diésel No.2, utilizado para uso industrial, eléctrico, naviero, entre otros, excepto para uso automotriz. Con base en esta norma, en la cual se menciona que este tipo de diésel debe tener como máximo un contenido de azufre igual al 0,7 % en peso. Para el presente trabajo de investigación, el contenido de azufre total determinado bajo la norma ASTM 4294 fue de 0,30314 % en peso, valor que se encuentra por debajo del máximo exigido.

4.1.2 Corrosión a lámina de cobre

Se realizó el ensayo correspondiente según el apartado 3.3.4, del presente trabajo de investigación. De acuerdo a la escala numérica de corrosión sobre lámina de cobre (estándares de corrosión ASTM), se considera que la respuesta corresponde a 1A. La lámina de cobre fue ligeramente descolorida, casi no se nota cambios respecto a una lámina recién pulida, es decir, que el combustible diésel de la planta topping no es corrosivo para el cobre o sus aleaciones. Con base a la norma ASTM D-130, la muestra cumple con las especificaciones establecidas para los distintos tipos de diésel, ya que al realizar este procedimiento se debe tener como resultado

máximo de corrosión 1A. El equipo que se utilizó para este ensayo se puede observar en la Figura 23a y la respuesta obtenida en la Figura 23b.

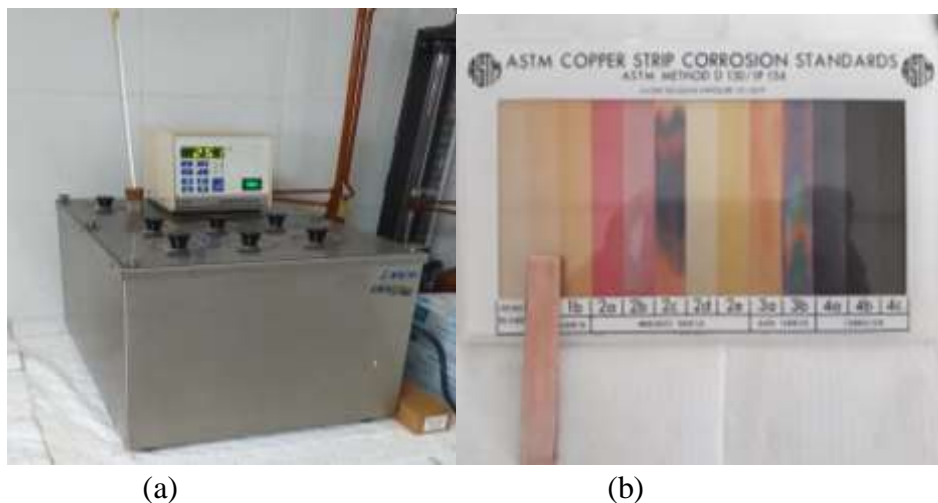


Figura 23. (a) Equipo para ensayo de corrosión de lámina de cobre; (b) Comparación con estándares ASTM.

4.1.3 Índice de cetano

El ICC para el combustible diésel según la norma NTE INEN 1489 no debe ser inferior a 45. La metodología aplicada para medición de este parámetro se realizó según el apartado 3.3.5. Se tuvo una temperatura media de ebullición de 276,3 °C y un valor de 35,04 °API corregido a 15 °C, al remplazar estos valores en la Ecuación 10, se tuvo un valor de ICC igual a 49,6. Por ende, este combustible tiene un valor de ICC dentro del valor exigido por la Norma Ecuatoriana. Según Ortiz (2014), un diésel de óptima calidad tiene un índice de cetano mayor a 55. La prueba de destilación se la realizó a fin de conocer el rango de temperatura de ebullición para la muestra de diésel antes de someterla al proceso de desulfuración. Se empleó la metodología explicada en el apartado 3.3.3, y se obtuvo los resultados mostrados en la Tabla 11.

Tabla 11.
Resultados de destilación ASTM para muestra de diésel.

Volumen	Temperatura de ebullición (°C)
IBP	195,3
5%	223,8
10%	233,5
15%	238,4
20%	244,6
30%	254,2
40%	264,7
50%	276,3
60%	287,2
70%	301,5
80%	318,6
85%	329,4
90%	344,3
5ml 93%	356
95%	366,7
FBP 96,6%	377,6
%Recuperación:	97,90%
Residuo:	1,5 ml
%Total Recuperado:	99,40%
%Perdidas	0,60%

Las siglas IBP y FBP corresponden a los puntos de burbuja inicial y final. El rango de temperaturas de ebullición para esta muestra de diésel fue de 195,3- 377,6 °C, dichos valores se encuentra dentro del rango estimado para este tipo de combustible. Según Ortiz (2014), el punto inicial de destilación está entre 160 a 190 °C, mientras que el punto final máximo es de 370°C, para el caso de un diésel comercial. Para combustible diésel de uso industrial el punto de ebullición inicial y final aproximado es de 170 °C y 390 °C (Ecosmep, 2004), por lo que se

asegura que el diésel producido en la planta es de uso industrial por presencia de fracciones más pesadas debido al tipo de columna de destilación usada para el fraccionamiento.

Tiene una temperatura de ebullición de 344,3 °C para el 90 % de volumen destilado, el cual cumple con el valor máximo exigido por las normas ecuatorianas (Ver Tabla 8). El equipo utilizado para este ensayo es el mostrado en la Figura 24.



Figura 24. Equipo de destilación semiautomático.

En cuanto a propiedades como la densidad, punto de inflamación y viscosidad para la muestra de combustible diésel antes del proceso de ODS, se obtuvo como resultado una densidad de 0,8494 g/cm³ al aplicar la ecuación 11 y 12 mostradas en el apartado 3.3.5. El punto de inflamación se corrigió con la ecuación 13 mostrada en el apartado 3.3.6 y fue igual a 66,35 °C,

se consideró una presión del ambiente igual a 99,6 KPa y temperatura de inflamación observada de 66 °C. La viscosidad cinemática fue de 3,311 cSt. Dichos resultados son aceptables para este tipo de diésel, ya que según Ecosmep (2004), el diésel industrial tiene una densidad máxima de 0,9 g/cm³, punto de inflamación mayor a 60°C y una viscosidad cinemática entre 2 -11 cSt.

Los equipos utilizados para cada uno de estos ensayos se los puede observar en la Figura 25.

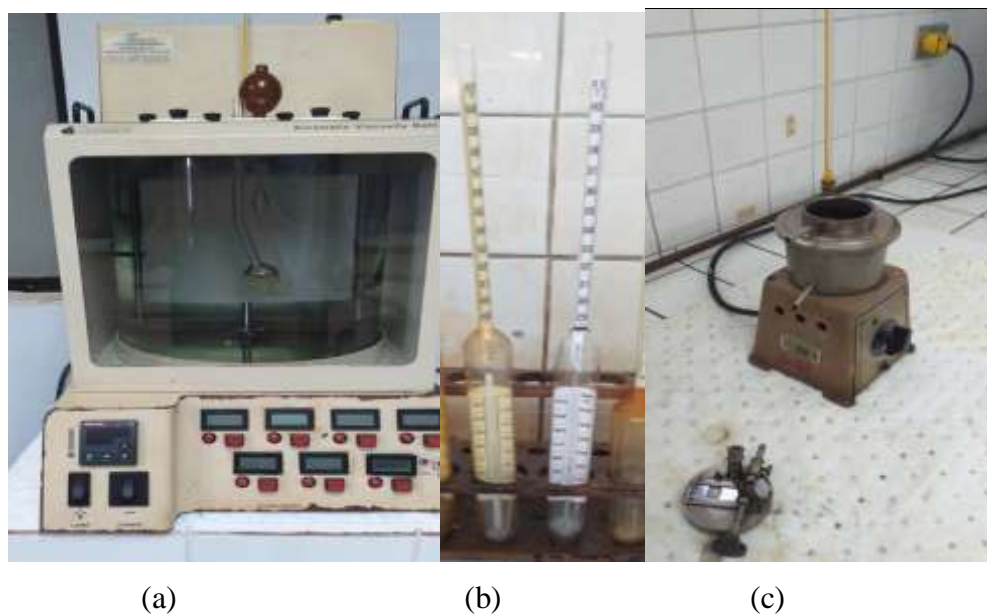


Figura 25. (a) Equipo para baño de viscosidad; (b) Hidrómetros medición °API; (c) Equipo para medición de punto de inflamación.

4.2 Caracterización de [BMIM][HSO₄]

Como ya se mencionó anteriormente, se utilizó la técnica de espectroscopia infrarroja FT-IR, para caracterizar los grupos funcionales mayoritarios que caracterizan al LI empleado como solvente en el proceso de ODS, como se muestra en la Tabla 12. Del mismo modo en la Figura 26 muestra el espectro correspondiente al LI [BMIM][HSO₄] puro.

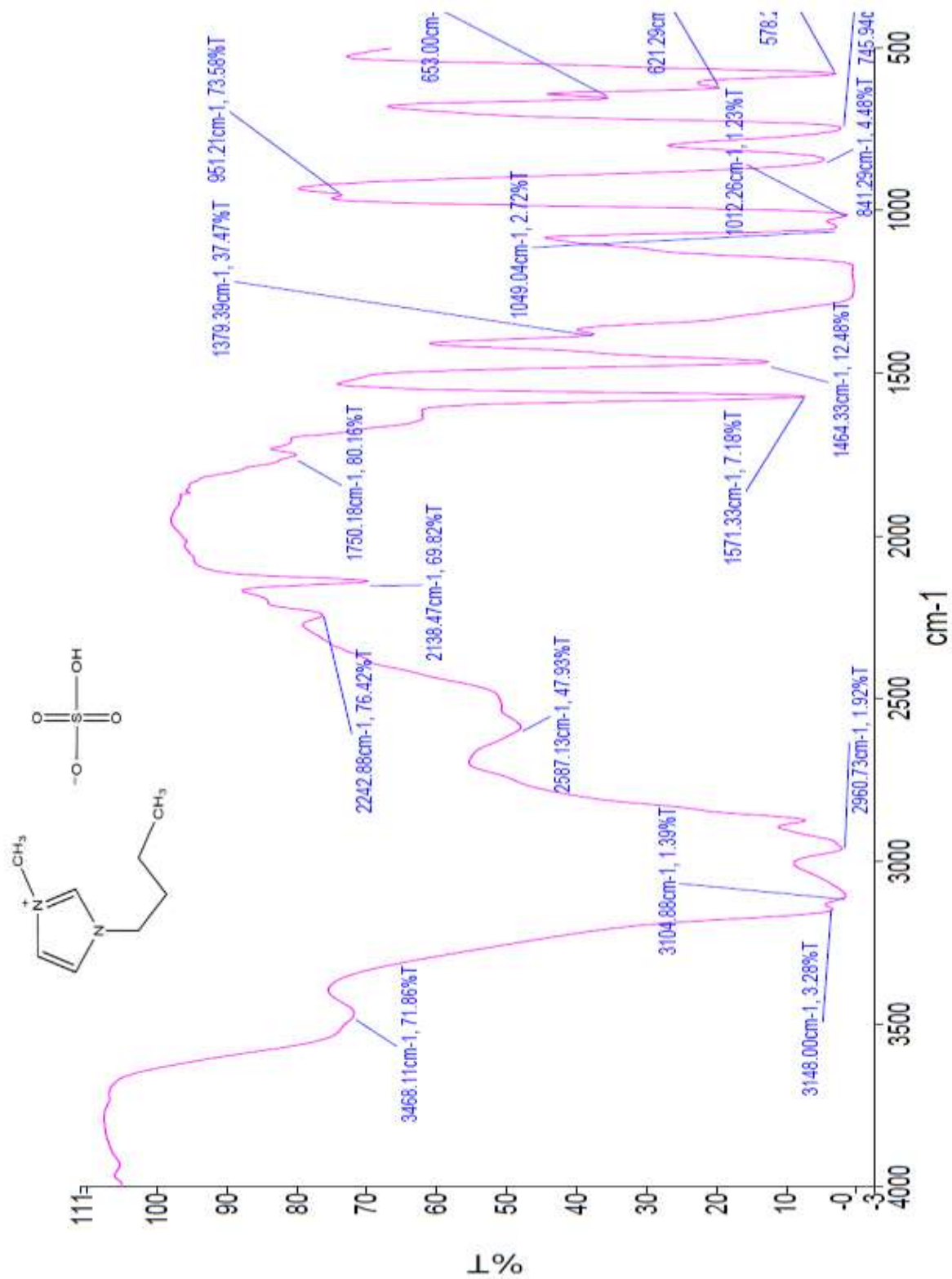


Figura 26. Espectro IR del LI [BMIM][HSO₄]

Tabla 12.*Características de las bandas identificadas del espectro IR para el LI [BMIM][HSO₄]*

Enlace	Frecuencia(cm ⁻¹)	Modo de vibración
=C-H	3104,88	Vibración de estiramiento simétrico
C-H	2960,73 y 2850	Vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico
C=C del grupo imidazol	1464,33	Estiramiento simétrico
C=N del grupo imidazol	1571,33	Estiramiento simétrico
C-H	745,94 y 841,29	Vibraciones de flexión fuera del plano
C-N	621,59 y 653	Flexión fuera del plano del anillo. Estiramiento simétrico de los enlaces C-N
Anión [HSO ₄]	1158	Estiramiento S-O-H

Mediante revisión bibliográfica, se asignó las bandas presentes en el espectro IR del LI [BMIM][HSO₄] que se observa en la Figura 26. En el espectro obtenido se identificó bandas anchas de intensidad moderada en el rango de 3148 y 3468,11 cm⁻¹, que se las atribuye a la formación de sal de amina cuaternaria con sulfato de hidrógeno.

Un pequeño pico aproximadamente a 3104,88 cm⁻¹, se asigna a la vibración de estiramiento del aromático =C-H. Picos distintos en 2960,73 y 2850 cm⁻¹ están asociados con vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico debido a los grupos metilo de los sustituyentes de alquilo C-H. Los enlaces C=C y C=N correspondientes al grupo imidazol del catión se los identifica en las bandas 1464,33 y 1571,33 cm⁻¹ respectivamente. En las bandas correspondientes a 745,94 y 841,29 cm⁻¹ se encuentran características adicionales, debido a las vibraciones de flexión en los enlaces C-H fuera del plano. Adicional, se puede observar picos de intensidad media a 621,59 y 653 cm⁻¹ que se asigna a una mezcla de vibraciones C-N de flexión fuera del plano del anillo y de estiramiento simétrico de los enlaces, y una banda de intensidad media a 696 cm⁻¹, la cual se

atribuye a un estiramiento asimétrico C-N. Se observa una banda ancha muy intensa a 1158 cm^{-1} que se debe al anión sulfato de hidrógeno (Thuy, Nguyen, Ho, Nguyen, & Ngoc, 2017; Yun, 2016; Zeng, Zhang, & Cheng, 2017; Valenzuela, 2018).

4.2.1 Contenido de azufre en LI

Se consideró importante determinar el contenido de azufre que presentaba el LI ya que el anión está formado por HSO_4^- , es decir el LI tiene azufre en su composición. La medición de esta propiedad se la hizo según la metodología del apartado 3.7.1, con tres diluciones para obtener la media de este, los resultados se observan en la Tabla 13.

Tabla 13.

Preparación de disoluciones y medición de concentración de Azufre

Nº	Peso de isopropanol (g)	Peso del LI (g)	Peso de muestra (g)	Concentración medida (ppm)
1	29,6986	0,1267	29,8253	352
2	31,5336	0,1418	31,6754	371
3	31,2701	0,1030	31,3731	272

Se realizó el cálculo correspondiente y se determinó la concentración de azufre en el LI puro (ver Tabla 14).

Ejemplo del cálculo:

$$352 \frac{\text{mg S}}{\text{kg dilución}} * \frac{1 \text{ kg dilución}}{10^3 \text{ g dilución}} * \frac{29,8253 \text{ g dilución}}{0,1267 \text{ g LI}} * \frac{10^3 \text{ g LI}}{1 \text{ kg LI}} = 82861 \frac{\text{mg S}}{\text{kg LI}}$$

Tabla 14.*Contenido de azufre en LI puro*

Nº Corrida	Azufre (ppm)	Desviación Estándar
1	82861	-
2	82874	-
3	82849	-
Promedio	82862	±12 mg/kg

De las tres diluciones realizadas se obtuvo un promedio igual a 82862 ppm de azufre en LI puro con una desviación estándar de ± 12 ppm. Debido a que no existe referencia bibliográfica sobre la caracterización de esta propiedad, se realizó el mismo procedimiento para medir el azufre con el equipo del Laboratorio de Tratamiento Químico de Petroamazonas EP en Lago Agrio y se obtuvo un resultado similar para una dilución analizada. Se pesó 3,011 g de Isopropanol y 0,022 de LI puro cuya concentración medida fue de 613,9 ppm de azufre. Se realizó el cálculo para obtener la concentración del LI puro siendo este 84634 ppm de azufre, un valor similar al obtenido por el equipo en la Escuela Politécnica Nacional.

El contenido de azufre en el LI es elevado, sin embargo, la bibliografía reporta que este LI presenta buenas eficiencias en cuanto a remoción de azufre al proporcionar un buen medio ácido para que los compuestos de azufre se oxiden a sulfonas y sulfóxidos, y se los pueda extraer por polaridad al LI que también actúa como solvente de extracción en el mismo proceso (Bhutto et al., 2016).

Propiedades tales como la densidad, contenido de agua y pureza se las encuentra en la ficha de análisis químico de la empresa SIGMA-ALDRICH de acuerdo al número de lote del producto adquirido. Dicha ficha se encuentra en el Anexo E del presente trabajo.

4.3 Análisis del diseño experimental

En el diseño factorial de 3^3 , que tiene 27 experimentaciones, se evaluó el contenido de azufre en ppm para la fase de refinado de cada uno de los ensayos que se realizó. Tales resultados se muestran en la Tabla 15. El análisis estadístico que se realizó fue con el propósito de determinar los parámetros (tiempo de reacción (X1), relación volumétrica LI/combustible (X2) y relación molar Oxidante/Azufre (nO/nS)(X3)) más significativos que interaccionan en la respuesta de contenido de azufre para la fase del refinado. Cada uno de los ensayos se los realizó en forma aleatoria.

Tabla 15.

Diseño factorial de 3^3 y su correspondiente medición de azufre en la fase del refinado.

N° Ensayo	Tiempo(h)	Relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$	Relación molar nO/nS	S medido (ppm)
1	1	1:3	3	2262,3
2	2	1:2	4	1789,4
3	1	1:2	4	1768,8
4	3	1:3	3	2287,2
5	2	1:1	5	1346,5
6	3	1:2	5	1610,5
7	3	1:1	5	1524,1
8	3	1:2	3	1803,1
9	1	1:3	4	1748,8
10	2	1:3	5	1897,2
11	2	1:3	3	2164,1
12	1	1:1	4	1529,6
13	2	1:3	4	1848,3
14	1	1:3	5	1712,4
15	2	1:2	3	1875,4
16	3	1:3	4	2024,5
17	3	1:1	4	1510,7
18	3	1:3	5	1863,8
19	3	1:1	3	1648,1
20	1	1:2	3	1786,1

CONTINÚA



21	2	1:1	3	1618,8
22	1	1:1	3	1691,7
23	1	1:2	5	1723,5
24	1	1:1	5	1586,0
25	3	1:2	4	1728,1
26	2	1:2	5	1646,2
27	2	1:1	4	1671,2

Con los datos presentados en la Tabla 15, se procedió a realizar un análisis de varianza (ANOVA) (ver Tabla 16) con el software Minitab, en la cual se detalla los grados de libertad (GL), suma de cuadrados ajustado (SC ajust), suma de cuadrados medios (MC Ajust), el valor de F y p.

Mediante los datos obtenidos fue posible verificar la significancia que tienen cada una de las variables en el proceso de ODS. Además, como complemento para este análisis se obtuvo la gráfica de probabilidad normal y de valores ajustados (ver Figura 27)

Tabla 16.
Análisis de varianza

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Regresión	3	0,009432	0,003144	21,85	0,000
Tiempo (X1)	1	0,000020	0,000020	0,14	0,711
Relación $V_{LI}/V_{diésel}$ (X2)	1	0,006657	0,006657	46,27	0,000
Relación molar (nO/nS) (X3)	1	0,002754	0,002754	19,14	0,000
Error	23	0,003309	0,000144		
Total	26	0,012741			

Del análisis de varianza obtenido con el software Minitab, y con base a el valor p que se muestra como resultado se notó que dos parámetros influyen de manera significativa en el modelo de respuesta, siendo estos la relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$ (X2) y la relación molar

(nO/nS) (X3). La variable X1 correspondiente a tiempo de reacción no tiene influencia significativa en el modelo. El valor de F para la regresión múltiple realizada fue de 21,85 que es mayor al valor de F crítico, lo que significa que el modelo de regresión es significativo.

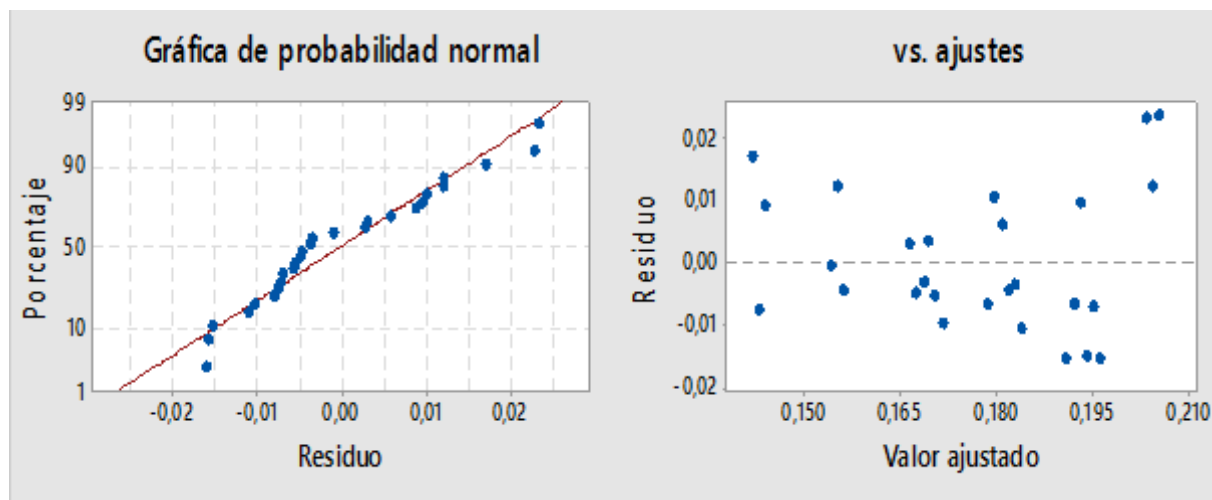


Figura 27. Graficas de residuos para el análisis de varianza.

En la Figura 27, se observa la gráfica de probabilidad normal (izquierda), que representa los errores del modelo, y la gráfica de los errores del modelo respecto al valor ajustado (derecha), es decir, el error al valor de porcentaje de azufre estimado. A simple vista se nota que las dos gráficas tienen un comportamiento normal, es decir, si cumple con una de las condiciones de la regresión múltiple, que menciona que los errores deben distribuirse de manera normal. Para corroborar esta distribución normal se aplicó una prueba estadística de normalidad a los residuos, y se obtuvo un valor de p de 0,10 que es mayor a 0,05 como se puede observar en la Figura 28.

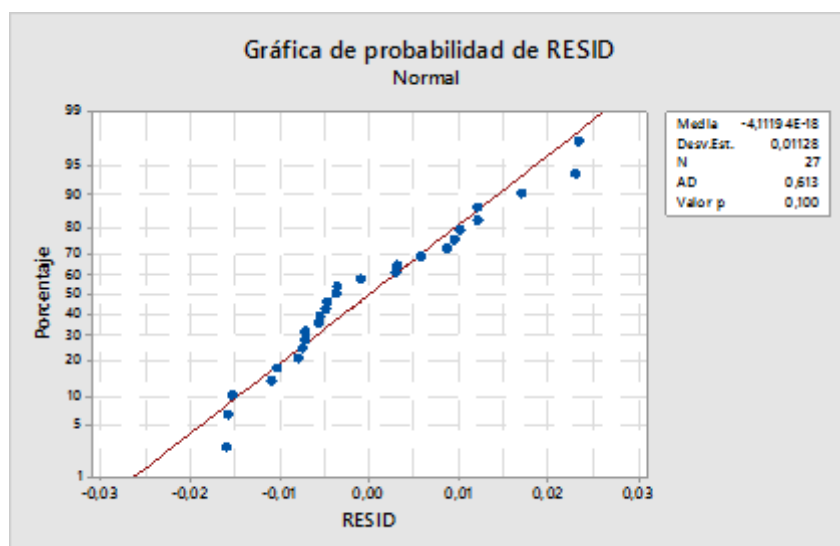


Figura 28. Gráfica de probabilidad de residuos

4.3.1 Análisis de dispersión y correlación de las variables

Mediante la gráfica de dispersión del porcentaje de remoción versus cada una de las variables que se puso a prueba (ver Figura 29), se observa la existencia de una correlación nula (las variables no están correlacionadas) entre el tiempo de reacción (X1) y el porcentaje de remoción de azufre, como se había mencionado anteriormente esta variable no afecta de manera significativa en los resultados del experimento. Por otra parte, las variables X2 y X3, relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$ y relación molar de oxidante / azufre respectivamente, muestran una correlación positiva, es decir, que estas dos variables si afectan de manera significativa en los resultados esperados.

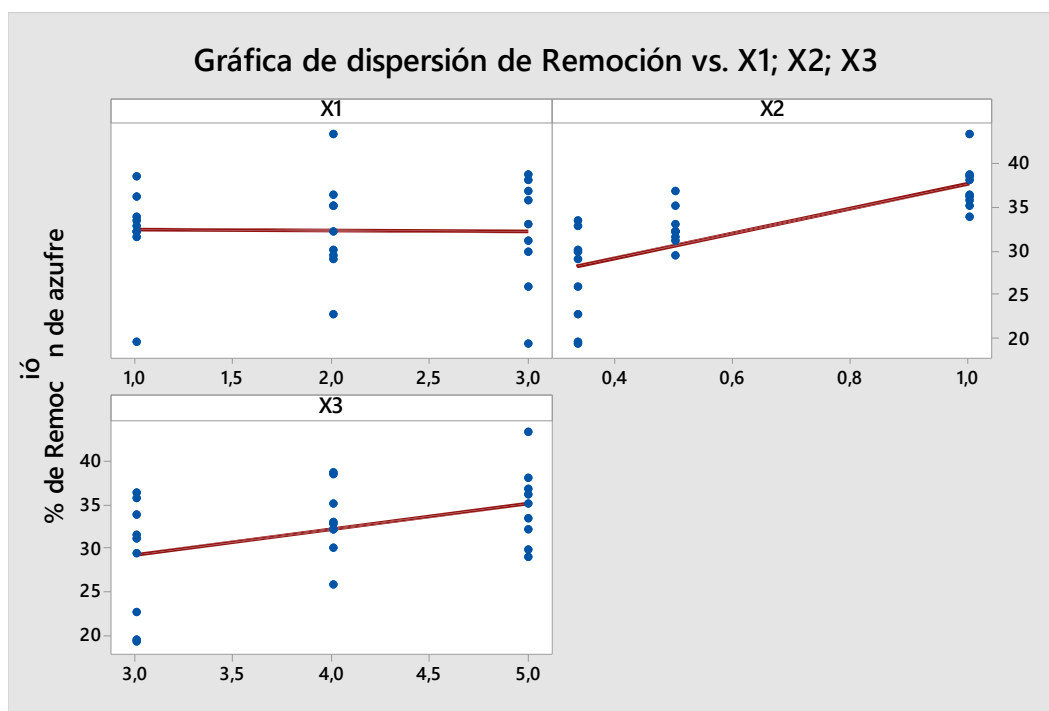


Figura 29. Gráfica de dispersión para las tres variables estudiadas

Otro gráfico en el cual se observa la interacción de las tres variables y su efecto en el porcentaje de remoción de azufre, es el gráfico de valores individuales (ver Figura 30). Se observa que la remoción de azufre se favorece cuando se trabaja en relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$ igual a 1:1. Se obtienen buenas remociones, al trabajar a relación molar nO/nS entre 4 y 5 para las diferentes proporciones volumétrica que se estudió. Para el caso de la variable tiempo (X1), se puede observar que no existen diferencias significativas al trabajar con distintos valores (1, 2 y 3 horas), tal como se mencionó anteriormente.

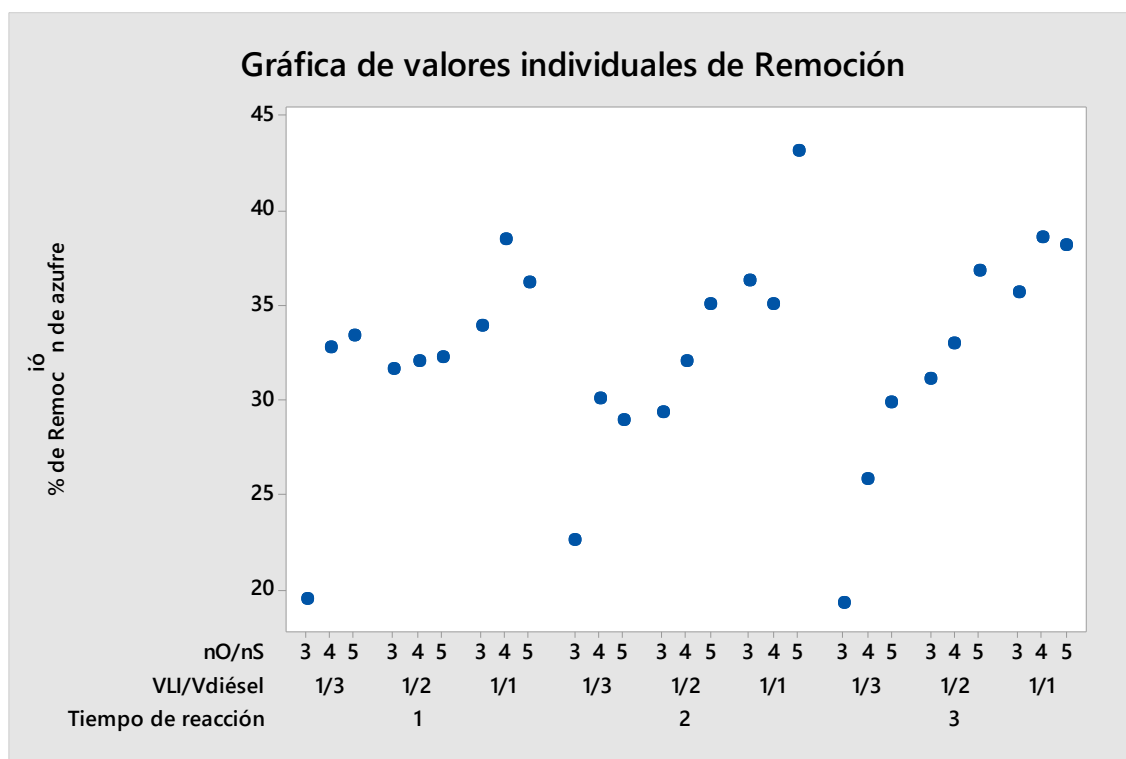


Figura 30. Relación de variables respecto a la remoción de azufre.

Con base a los experimentos realizados y las mediciones de azufre en la fase de refinado para cada uno de ellos, se encontró que los mejores parámetros para someter a desulfuración oxidativa el diésel procedente de la planta topping de Lago Agrio, es a una: temperatura ambiente (25°C) , con una relación volumétrica de LI/ diésel de 1:1, tiempo de reacción de 2 horas y relación molar Oxidante/Azufre (nO/nS) de 5.

Tabla 17.

Parámetros optimizados para la ODS de diésel real con LI [BMIM][HSO₄]

Parámetro	Valor
Temperatura	25°C
Relación LI/diésel	1:1 (v/v)
Tiempo	2 horas
nO/Ns	5
S medido	1346,5 ppm

4.4 Eficiencia de extracción de azufre

4.4.1 Resultado del diseño experimental

A partir del balance de masa de los 27 experimentos del diseño factorial 3^3 , con la concentración final e inicial de azufre en el diésel, se calculó la eficiencia de remoción de azufre (Ecuación 14) y los coeficientes de distribución K_d (Ecuación 15). Los resultados correspondientes a los porcentajes de eficiencia en remoción de azufre y K_d para cada uno de los tratamientos aleatorios realizados se presentan en la Tabla 18.

Tabla 18.

Eficiencias de desulfuración y coeficientes de distribución, K_d

N° Ensayo	Tiempo(h)	Relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$	Relación molar nO/nS	% Remoción	K_d
1	1	1:3	3	19,42	0,4656
2	2	1:2	4	32,02	0,6112
3	1	1:2	4	32,01	0,5966
4	3	1:3	3	19,24	0,4657
5	2	1:1	5	43,14	0,4956
6	3	1:2	5	36,77	0,7650
7	3	1:1	5	38,08	0,4007
8	3	1:2	3	31,07	0,5999
9	1	1:3	4	32,74	0,9847
10	2	1:3	5	28,85	0,8171
11	2	1:3	3	22,55	0,5756
12	1	1:1	4	38,44	0,4084
13	2	1:3	4	30,00	0,8554
14	1	1:3	5	33,34	1,0026
15	2	1:2	3	29,36	0,5503
16	3	1:3	4	25,80	0,6848
17	3	1:1	4	38,57	0,4185
18	3	1:3	5	29,86	0,8609
19	3	1:1	3	35,62	0,3648
20	1	1:2	3	31,54	0,6130
21	2	1:1	3	36,22	0,3767
22	1	1:1	3	33,82	0,3370

CONTINÚA



23	1	1:2	5	32,19	0,6337
24	1	1:1	5	36,11	0,3728
25	3	1:2	4	32,89	0,6423
26	2	1:2	5	35,00	0,7164
27	2	1:1	4	35,02	0,3468

Según los resultados mostrados en la Tabla 19, se alcanzó un máximo de eficiencia en remoción de azufre igual a 43,14 %, para el proceso de ODS en una sola etapa, temperatura de 25 °C, a una relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$ igual a 1:1, tiempo de agitación de 2 horas a 900 rpm y relación molar nO/nS igual a 5.

Al comparar el porcentaje de remoción de azufre obtenido en el presente estudio respecto a los resultados presentados por H. Gao et al. (2010), en el cuál emplearon el mismo LI [BMIM][HSO₄] en un proceso de ODS, y bajo las mismas condiciones de operación, los autores muestran un porcentaje de remoción de azufre igual al 85,8 % para diésel real cuyo contenido inicial de azufre era de 97 ppm y un 99,6 % en remoción de DBT en n-octano como combustible modelo a un menor tiempo de agitación (90 min). En otro estudio que se empleó el mismo LI como solvente y catalizador en el proceso de ODS, se obtuvo una remoción del 97 % para combustible modelo, a una temperatura de 70 °C, con 3 gr de LI, 5 ml de combustible y relación molar nO/nS igual a 4 (W. Zhang et al., 2010).

Thuy et al., (2017) mencionan una remoción del 66,88 % para diésel real con contenido inicial de azufre de 498 ppm y Safa et al., (2016) reporta una remoción de azufre igual a 77 % para diésel real (S inicial = 500 ppm) con el LI ácido de Bronsted [Omim][HSO₄]. De la misma manera en un estudio realizado por Cun, Feng, Xiao-yu, & Xiao-qin, (2011) con LI ácido

[CH₂COOHPy][HSO₄] se alcanzó una remoción del 99,7 % para combustible modelo. Las variaciones en el porcentaje de remoción de azufre que se observan de un estudio a otro, puede ser debido al tipo de catión presente en el LI; a la naturaleza del combustible, es decir, si es combustible modelo con compuestos aromáticos específicos como DBT o combustibles reales; y a la concentración inicial de azufre en el combustible.

Según Safa et al., (2016), el LI [Omim][HSO₄] presenta una mayor eficiencia en eliminación de azufre de DBT en comparación con el LI [Bmim][HSO₄] bajo las mismas condiciones operativas. Este efecto puede atribuirse a la disminución de la interacción coulombiana entre iones, al proporcionar más espacios entre el catión y el anión del LI para el alojamiento de DBT al aumentar el tamaño del catión. Para el caso del LI con catión piridinio, el rendimiento superior se debe a las interacciones preferenciales electrónicas π - π del anillo de piridinio con las especies de azufre aromático de los combustibles. El catión del LI [CH₂COOHPy][HSO₄] y DBT en el aceite modelo son compuestos aromáticos. A medida que el LI con alta polaridad entra en contacto con DBT, se induce el enlace π de disociación en DBT para generar la polarización. El enlace π polarizado se combina con el enlace π grande en el anillo de piridinio del LI para formar una interacción π - π . Por lo tanto, la acción entre el LI y las moléculas de DBT se mejora y el DBT se extrae fácilmente (C. Zhang et al., 2011).

Existen estudios que muestran eficiencias en remoción de azufre cercanas al 100 % para combustible modelo al emplear LI ácidos con anión basado en sulfato de hidrógeno [HSO₄] y solución de H₂O₂ al 30 % como agente oxidante. Para diésel real se observa que existen remociones superiores al 60 %. Sin embargo, en el presente trabajo no se alcanzó más del 43,14

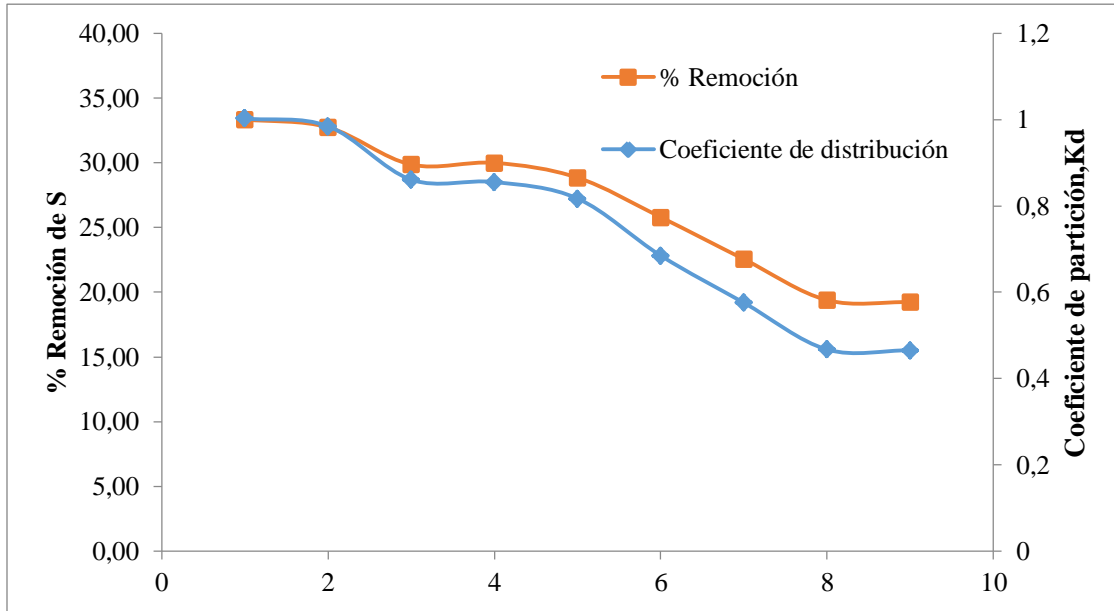
% en remoción para diésel real, estas diferencias pueden atribuirse a diversos factores tales como: la solubilidad cruzada LI- combustible, contenido inicial de azufre y tipos de compuestos sulfurados en el combustible proveniente de la planta topping.

El diésel real contiene una amplia gama de compuestos de azufre que resultan difíciles de remover por completo, además, de muchos tipos de alquenos y dienos que dificultan la reacción del oxidante H_2O_2 con el azufre orgánico. Safa et al., (2016) hacen mención que la eliminación de S aumenta ligeramente a medida que la concentración inicial de azufre en el combustible diésel disminuye de 1000 a 500 ppm a 25 °C. De este modo, se preparó un blending con un contenido menor de azufre (1875,4 ppm) entre diésel Premium y diésel de la planta topping de Lago Agrio. Se obtuvo una eficiencia en remoción de azufre del 13,71 %, este valor posiblemente se atribuye a los sulfuros no refractarios que no han sido removidos por HDS, ya que la planta topping de Lago Agrio carece de esta unidad de tratamiento.

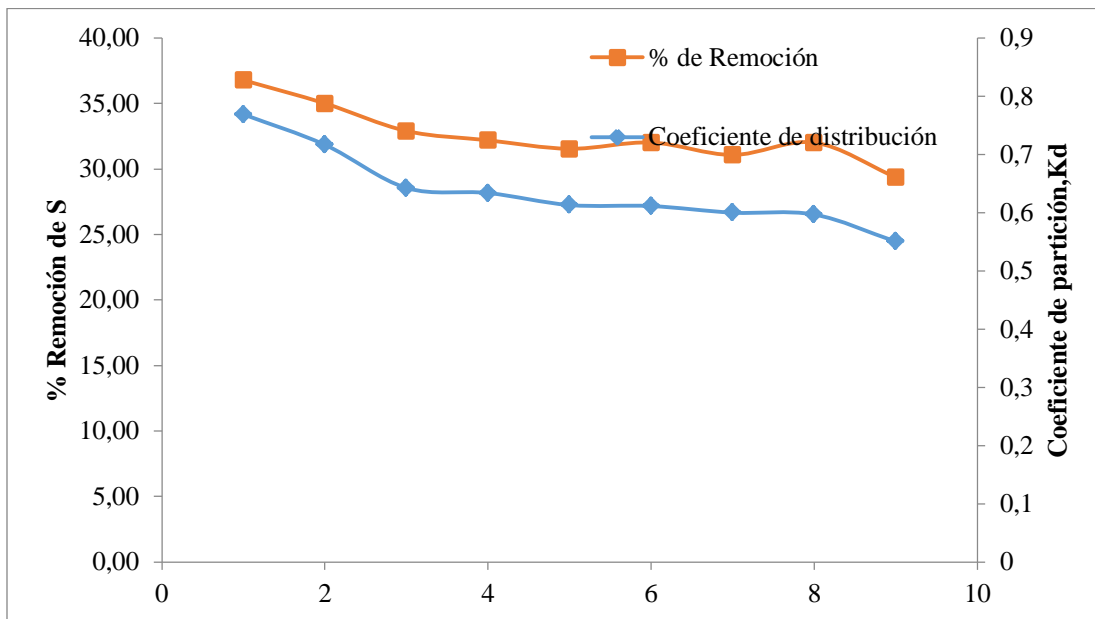
4.4.2 Coeficientes de partición (K_d)

Los resultados para los coeficientes de partición de cada ensayo se observan en la Tabla 18. Dichos valores son proporcionados para especificar la capacidad de extracción del LI. El coeficiente de partición es un parámetro clave para determinar la capacidad de extracción de un solvente en un proceso de extracción industrial. Cuanto mayor es el coeficiente de partición, mejor es el rendimiento de desulfuración de un LI (Dharaskar, Deshmukh, Bhuyar, & Wasewar, 2015). En la Figura 31 se observa esta tendencia, a un menor K_d existe menor porcentaje de remoción de azufre. Independientemente del tiempo y de la cantidad de oxidante que se haya

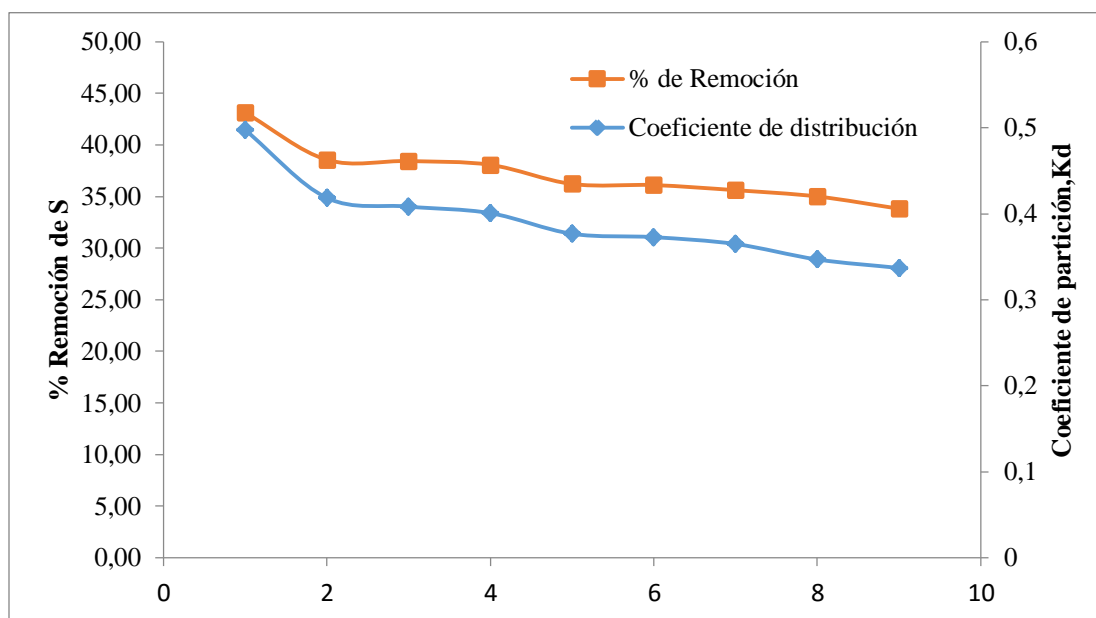
empleado en el ensayo, se observa dicha tendencia para cada una de las proporciones volumétricas puestas a prueba(a)1:3, b) 1:2 y c) 1:1).



(a)



(b)



(c)

Figura 31. Curva de porcentaje de remoción de S y coeficiente de distribución, K_d .
 a) $V_{LI} / V_{diésel} = 1:3$; b) $V_{LI} / V_{diésel} = 1:2$ y c) $V_{LI} / V_{diésel} = 1:1$.

4.4.3 Efecto de la relación molar nO/nS

Para estudiar la influencia de la cantidad de oxidante en la reacción de ODS. Se llevó a cabo ensayos a diferentes relaciones molares nO/nS para las relaciones volumétricas $V_{LI}/V_{diésel}$ (1:1 y 1:3). Se evaluó en la proporción volumétrica de 1:1 debido a que en estas condiciones se obtuvo el mejor porcentaje de remoción. Primero se realizó un ensayo sin presencia de oxidante para evaluar solo la capacidad extractiva del LI. Se obtuvo un porcentaje de remoción de apenas el 3,64 %, con un coeficiente de partición K_d igual a 0,024. Al añadir cierta cantidad de oxidante (nO/nS igual a 3,4 y 5), se observa un aumento considerable en la remoción de azufre al combinar extracción con oxidación catalítica en el proceso de ODS con LI [BMIM][HSO₄] (ver Figura 32)

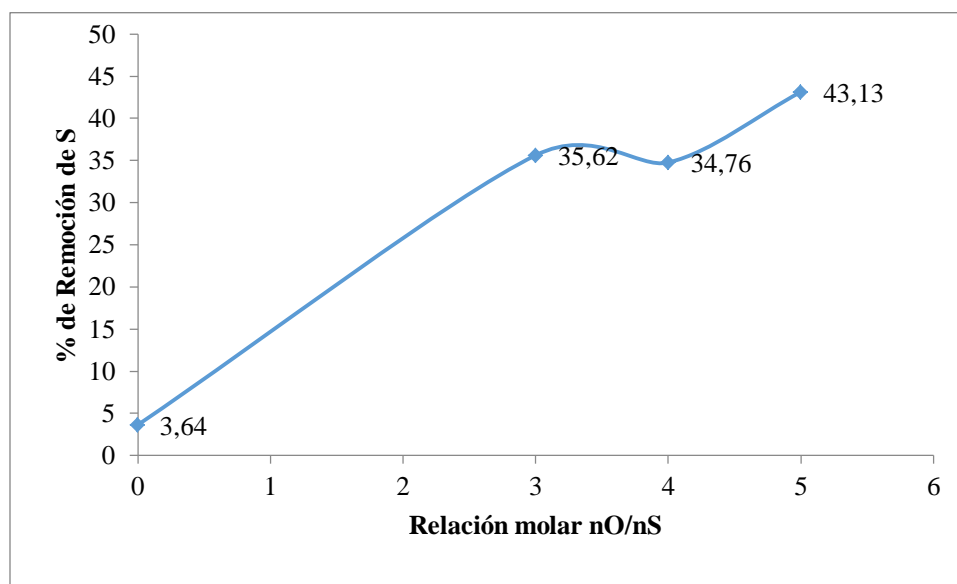


Figura 32. Efecto de la cantidad de oxidante nO/nS (Cond: T ambiente, agitación de 2 horas, $V_{LI}/V_{diésel} = 1:1$)

Con la expectativa de consumir la menor cantidad de LI, también se evaluó el efecto del oxidante (2, 3, 5, 8 y 10) a la relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$ (1:3) a temperatura de 25 °C y 2 horas de reacción (ver Figura 33). Se notó que a la relación molar nO/nS igual a 2 la eficiencia de remoción es menor, esto puede atribuirse a que no existe suficiente cantidad de H_2O_2 para oxidar por completo los compuestos de azufre. Al aumentar la nO/nS de 2 a 5 la eficiencia de remoción se incrementa de 7,51 % a 28,85 %. Este efecto se asigna al aumento de la concentración de H_2O_2 que resulta en una mayor posibilidad de oxidar compuestos de azufre. Sin embargo, cuando se trabajó con nO/nS igual a 8 y 10, la eficiencia disminuyó, además en ambos casos se observó eficiencias casi iguales. Se consideró que a relaciones molares superiores a 5, ya no existe un efecto considerable del oxidante, ya que la eficiencia de remoción va ser la misma o incluso disminuir. Un exceso de H_2O_2 introduce agua en el entorno de reacción y diluye al LI, por lo que influye de manera negativa en el proceso de ODS (Safa et al., 2016).

La relación molar nO/nS igual a 5 se seleccionó como valor óptimo, ya que con este se obtiene la más alta eficiencia de remoción y a la vez resulta económicamente factible al no utilizar grandes cantidades de oxidante. Se puede sustentar lo dicho anteriormente mediante la bibliografía revisada en el apartado 3.4.3 del presente trabajo de investigación.

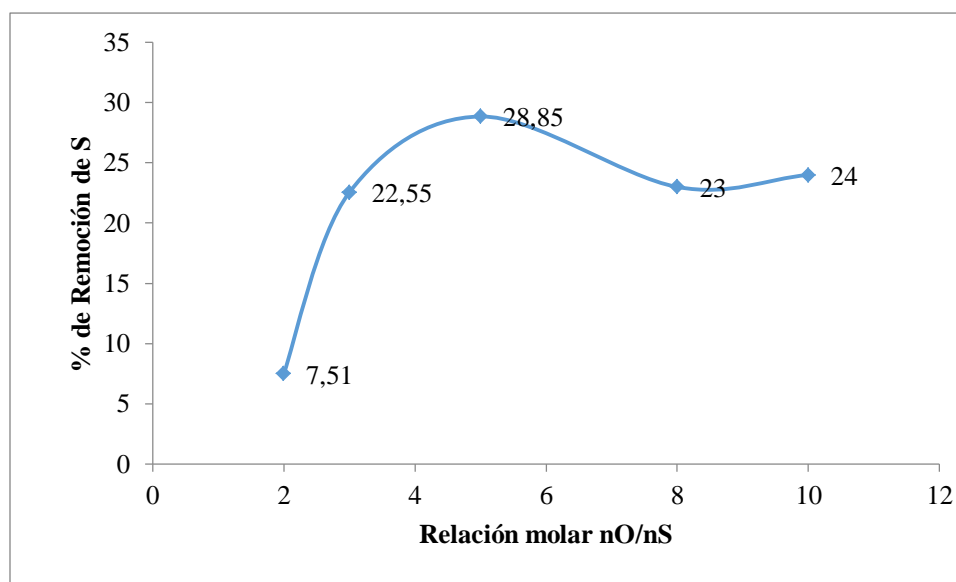


Figura 33. Efecto del oxidante en la eficiencia de remoción de S. (Cond: T ambiente, agitación de 2 horas, $V_{LI}/V_{diésel} = 1:3$)

De la misma manera, para los 27 experimentos realizados se observa que a mayor relación molar nO/nS se obtienen mejores eficiencias en remoción de azufre (ver Figura 34), independientemente del tiempo y la relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$ a la que se haya trabajado, este aumento es notable cuando se trabaja con nO/nS de 5.

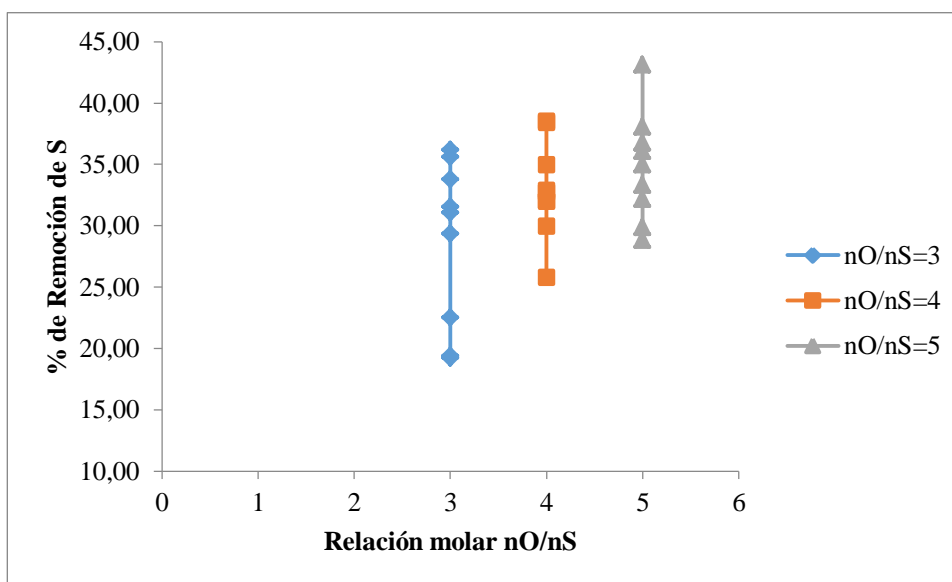


Figura 34. Efecto del oxidante en el porcentaje de remoción de azufre

4.4.4 Efecto del tiempo de reacción

Se procedió a evaluar el efecto del tiempo de reacción (30 min, 1 h, 2 h, 3h y 5 h) a las siguientes condiciones: relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$ (1:3), relación molar nO/nS (5) a temperatura ambiente (25 °C) y 900 rpm de agitación.

Según la Figura 35 existe valores de remoción aproximadamente iguales entre 1, 2 y 3 horas. Sin embargo a 30 min y mayores a 5 horas el porcentaje de remoción disminuye, incluso en el último caso, el incrementó en el tiempo de contacto de las fases generó un aumento de la solubilidad del LI en el combustible, lo que fue verificado con el resultado del contenido de azufre igual a 3535,9 ppm.

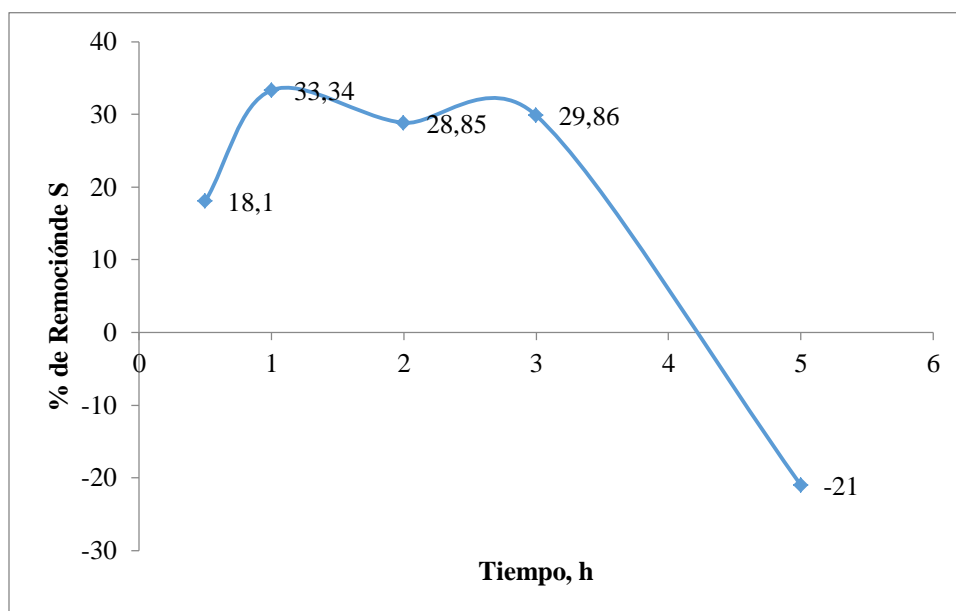


Figura 35. Efecto del tiempo en el porcentaje de remoción de S.

4.5 Regeneración del LI

4.5.1 Caracterización por FT-IR de la fase del extracto

Para conocer el tipo de interacción que se produce entre el LI y los compuestos de azufre del diésel se hizo una comparación de espectros IR antes (ver Figura 23) y después de someterlo al proceso de ODS (ver Figura 36).

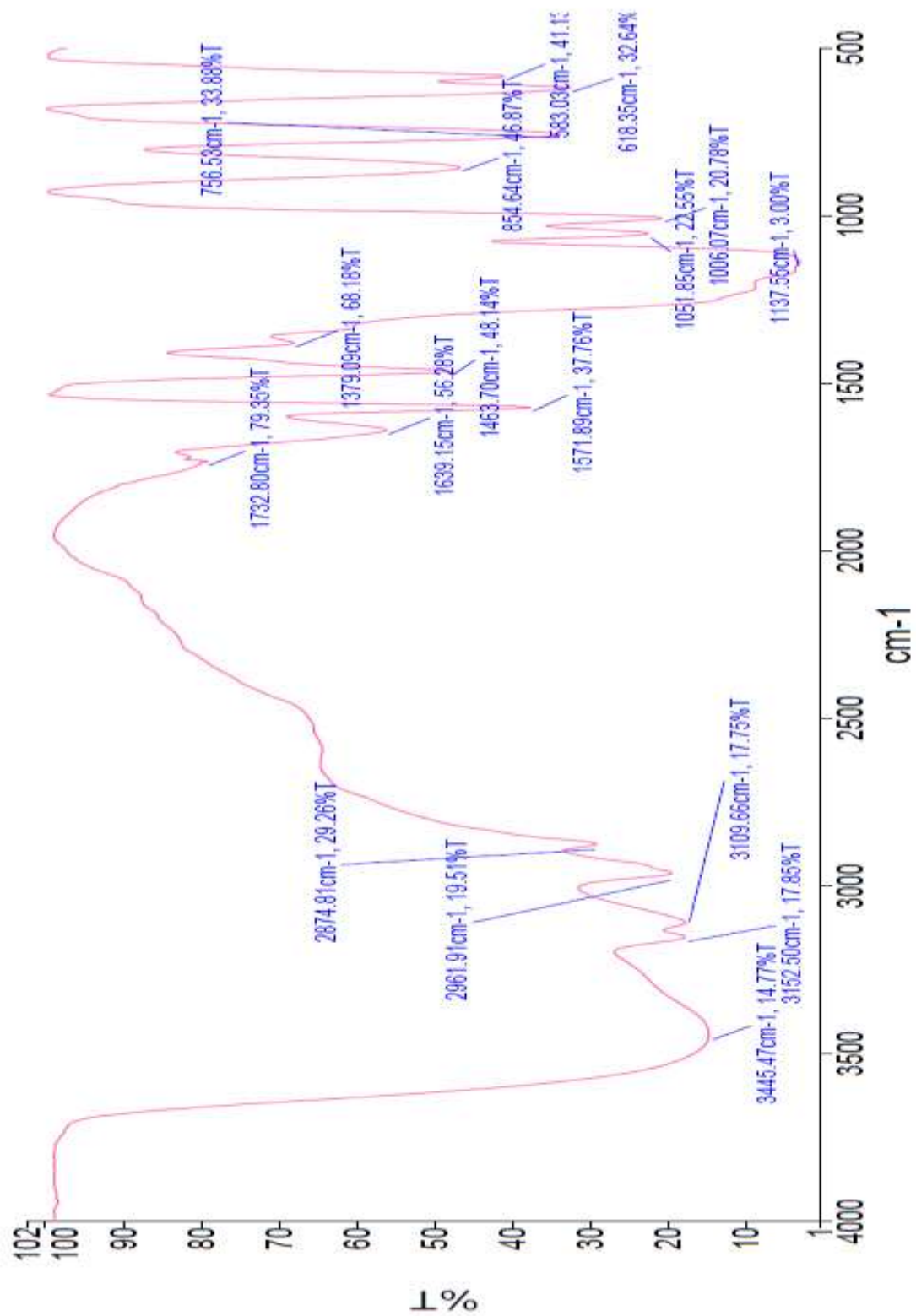


Figura 36. Espectro FT-IR de la fase del extracto.

Al comparar los espectros IR de la Figura 23 y 36 se observó que no existieron desplazamientos considerables de las bandas ya existentes del LI antes de la ODS. Según Thuy et al., (2017) mencionan que la formación de sulfonas y sulfóxidos en la fase del extracto de LI se comprueba por la absorción IR específica a 1371 y 1050 cm^{-1} , respectivamente, para vibraciones estrechas de $-\text{SO}_2-$. En el espectro obtenido de la fase de extracto el desplazamiento para estas dos bandas fue leve, esto se observa a $1379,09$ y $1051,85\text{ cm}^{-1}$, lo que es un indicativo de que la interacción química entre el LI y los compuestos extraídos de azufre es débil. Lo mencionado anteriormente se sostiene, aun cuando se observa la presencia de un pico ancho a $3445,47\text{ cm}^{-1}$, esta señal pudo haber aparecido por presencia de moléculas de agua que interactuaron con el LI higroscópico cuando se añadió H_2O_2 a la reacción de ODS.

Debido, a las interacciones químicas débiles de los compuestos extraídos y el LI, se deduce que el mecanismo físico por el que ocurre la extracción de compuestos de azufre después de la oxidación, es debido a las fuerzas de Van der Waals entre las cargas negativas de los enlaces π de los compuestos de azufre en el diésel del anillo imidazolio y las cargas positivas del LI [BMIM][HSO_4] (Valenzuela, 2018), tal como se menciona en el mecanismo de reacción descrito en el apartado 2.7.6.1.

4.5.2 Efecto del LI regenerado

La capacidad de regeneración del LI se comprobó mediante el espectro IR del extracto sometido al proceso mencionado en el apartado 3.6.1 del presente trabajo. En el espectro IR (ver Figura 37) se observa ligeros cambios en las bandas respecto al espectro del LI puro. La frecuencia de las bandas sigue con valores aproximados a los del LI puro, con esta comparación

se puede confirmar que la estructura química del LI no cambia después del proceso de regeneración. Sin embargo, se pudo notar la presencia de una banda ancha a $3433,12\text{ cm}^{-1}$, la misma que corresponde a enlaces intermoleculares de -OH entre el LI $[\text{BMIM}][\text{HSO}_4]$ y el agua retenida en el LI regenerado. Dicha banda se presenta debido a la naturaleza altamente higroscópica del LI y la afinidad que tiene el LI por las moléculas de agua. Además de la presencia de este enlace -OH , no se observó ninguna otra banda característica, esto indica que el LI regenerando tienen los mismos grupos funcionales que el LI en estado puro, por lo tanto manifiesta propiedades significativas ya que es reciclable (Yun, 2016).

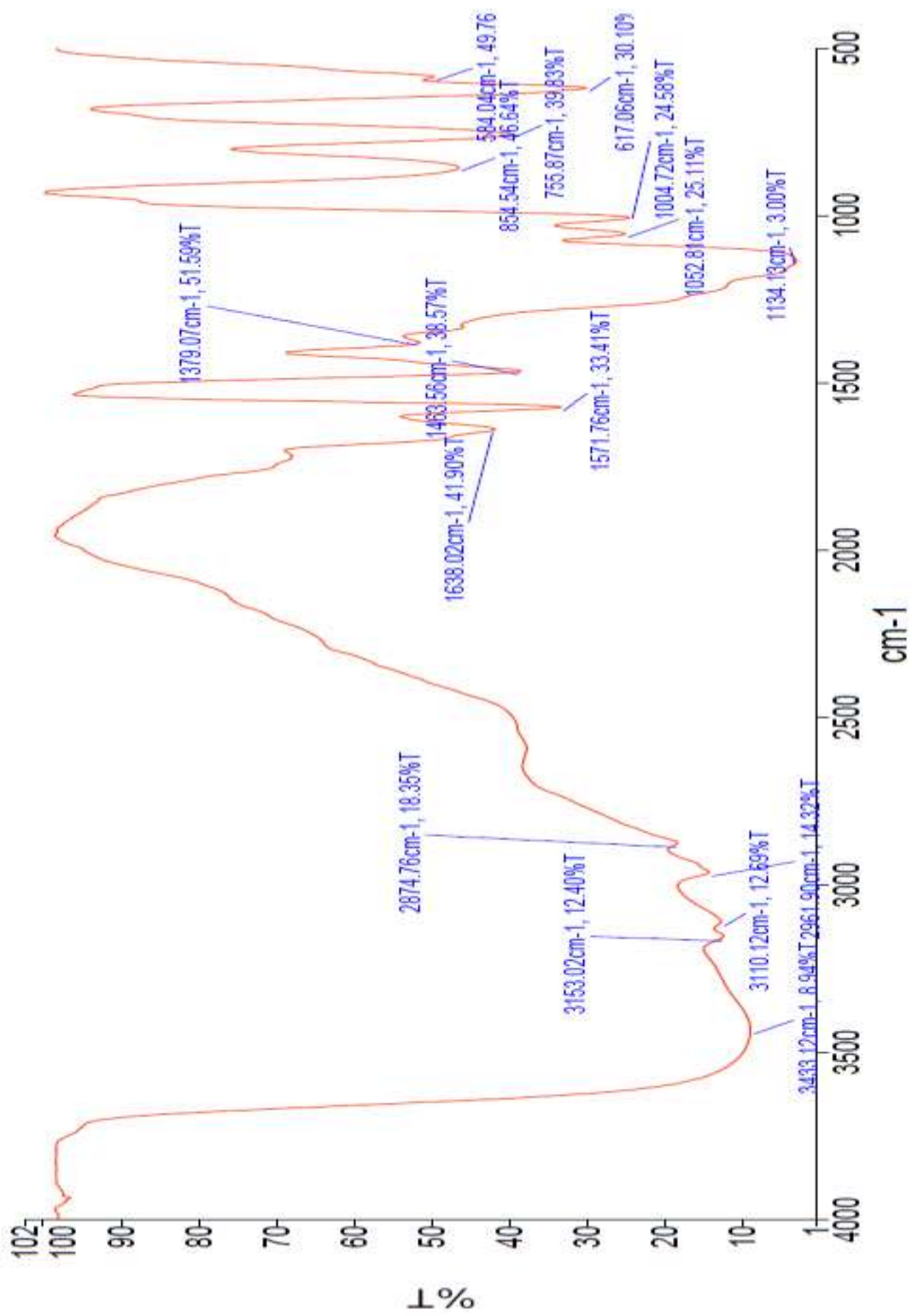


Figura 37. Espectro IR del LI regenerado

Para estudiar el efecto extractante del LI [BMIM][HSO₄] regenerado, se realizó experimentos de ODS en el laboratorio, se trabajó a las mejores condiciones del diseño factorial, es decir, a relación volumétrica $V_{LI} / V_{diésel}$ igual a 1:1, relación molar nO/nS igual a 5, tiempo de agitación de 2 horas, temperatura ambiente de 25 °C en una sola etapa y con la misma carga de alimentación. Se realizó tres ciclos de regeneración, considerando que cada ciclo corresponde a una etapa de extracción y regeneración. Los resultados de las eficiencias para los tres ciclos se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19.
Regeneración del LI saturado.

N° de ciclo	Eficiencia de extracción
0	43,13
1	34,51
2	19,67
3	5,70

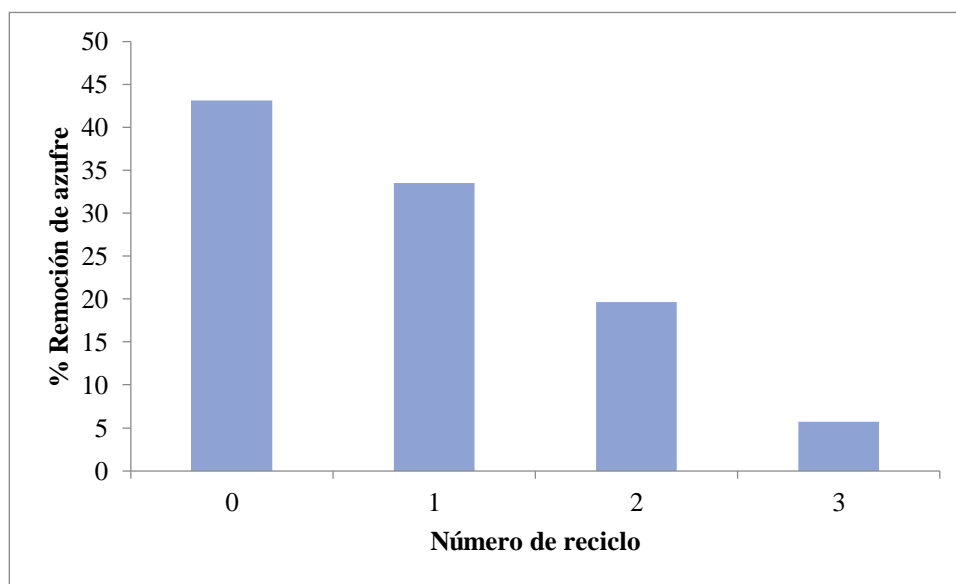


Figura 38. Regeneración de LI saturado

De acuerdo a la Tabla 20 y Figura 38, que muestran los resultados para el proceso de ODS con LI regenerado, se observa que no existe un efecto positivo al realizar este proceso, ya que en el primer ciclo de regeneración se observa una caída de casi el 9 % en la eficiencia de remoción de azufre. Para el segundo y tercer ciclo de regeneración se tiene eficiencias menores, es decir, el LI se encuentra muy saturado. Estos resultados indican que el LI [BMIM][HSO₄] se puede regenerar una sola vez para que no exista una pérdida apreciable en el porcentaje de remoción obtenido.

4.6 Reúso del LI

Además del estudio de la regeneración del LI, también se realizó experimentos para observar la capacidad de reusar el LI. Se realizó ensayos de ODS a las mejores condiciones del diseño factorial, es decir, a relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$ igual a 1:1, relación molar nO/nS igual a 5, tiempo de agitación de 2 horas, a 25 °C en una sola etapa y con la misma carga de alimentación. La Tabla 20 muestra los resultados obtenidos para tres ciclos de reúso.

Tabla 20.
Reúso de LI saturado

N° de ciclo	Eficiencia de extracción
1	17,02
2	2,85
3	1,82

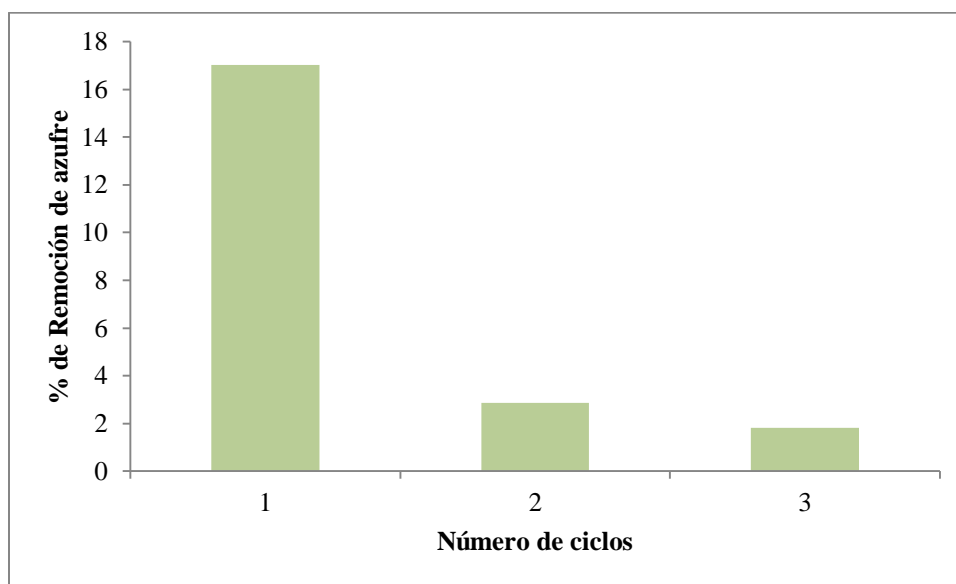


Figura 39. Reúso de LI saturado

Como se observa en la Figura 39, en el primer ciclo de reúso la eficiencia de remoción disminuye considerablemente hasta 17,02% y en los dos ciclos siguientes baja hasta el 2 %. Se notó que al añadir cierta cantidad de agente oxidante (H_2O_2) en cada ciclo este hace que el LI pierda su capacidad extractiva, al introducir más agua al sistema y generar bajos porcentajes de remoción.

4.7 Solubilidad del LI en el diésel.

Para estudio del efecto de la solubilidad que presenta el diésel con el LI [BMIM][HSO_4], se determinó el porcentaje de solubilidad mediante la Ecuación 19 para los 27 experimentos que se llevaron a cabo en el diseño factorial, los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 21.

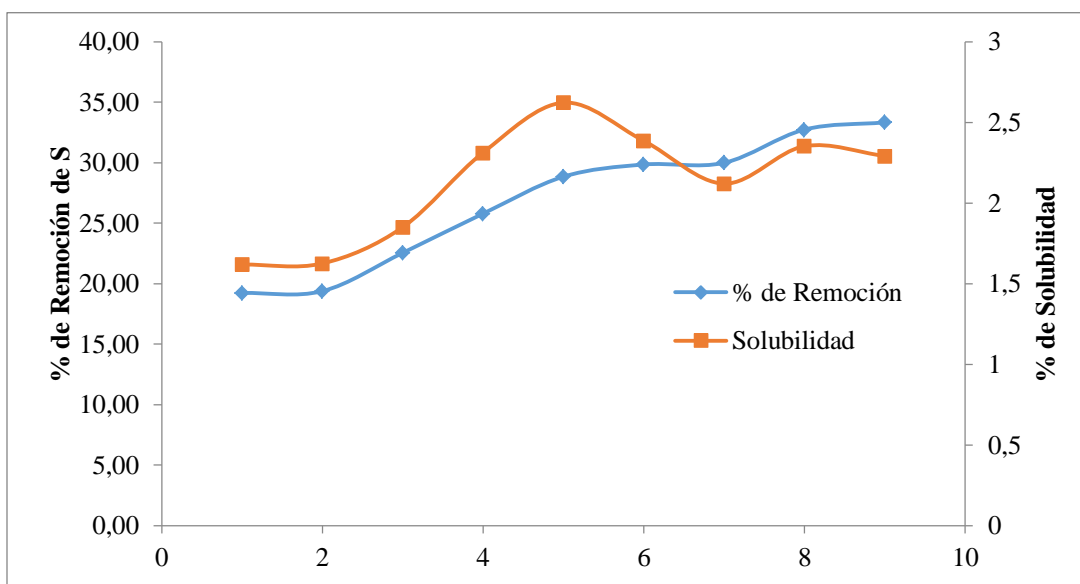
$$\% \text{Solubilidad} = \frac{m_E - m_{LI}}{m_E} * 100\% \quad (19)$$

Donde, m_E y m_{LI} son masa de la fase del extracto y LI puro añadido para la reacción, respectivamente.

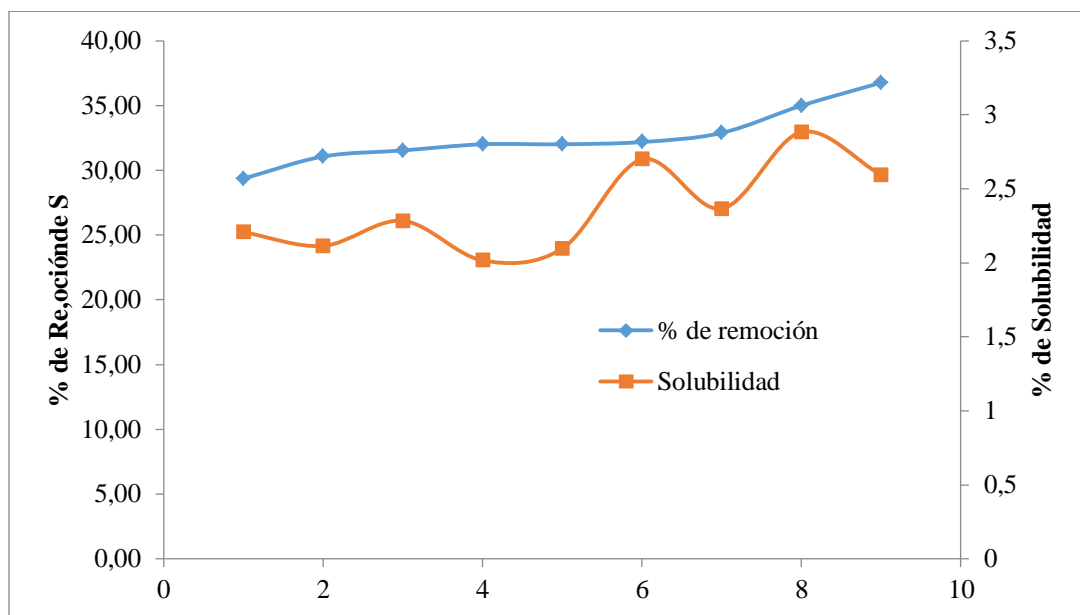
Tabla 21.
Resultados de prueba de solubilidad

N° Ensayo	Tiempo(h)	Relación volumétrica $V_{LI}/V_{diésel}$	Relación molar nO/nS	% Remoción	% Solubilidad
1	3	1:3	3	19,24	1,6192
2	1	1:3	3	19,39	1,6260
3	2	1:3	3	22,55	1,8503
4	3	1:3	4	25,80	2,3129
5	2	1:3	5	28,85	2,6225
6	3	1:3	5	29,86	2,3863
7	2	1:3	4	30,00	2,1207
8	1	1:3	4	32,74	2,3529
9	1	1:3	5	33,34	2,2923
10	2	1:2	3	29,36	2,2076
11	3	1:2	3	31,07	2,1146
12	1	1:2	3	31,54	2,2839
13	1	1:2	4	32,01	2,0167
14	2	1:2	4	32,02	2,0966
15	1	1:2	5	32,19	2,6996
16	3	1:2	4	32,89	2,3660
17	2	1:2	5	35,00	2,8834
18	3	1:2	5	36,77	2,5948
19	1	1:1	3	33,82	2,3436
20	2	1:1	4	35,01	2,3256
21	3	1:1	3	35,62	2,1683
22	1	1:1	5	36,11	2,5990
23	2	1:1	3	36,22	2,6134
24	3	1:1	5	38,08	2,7995
25	1	1:1	4	38,44	3,1579
26	3	1:1	4	38,57	2,7100
27	2	1:1	5	43,14	2,6741

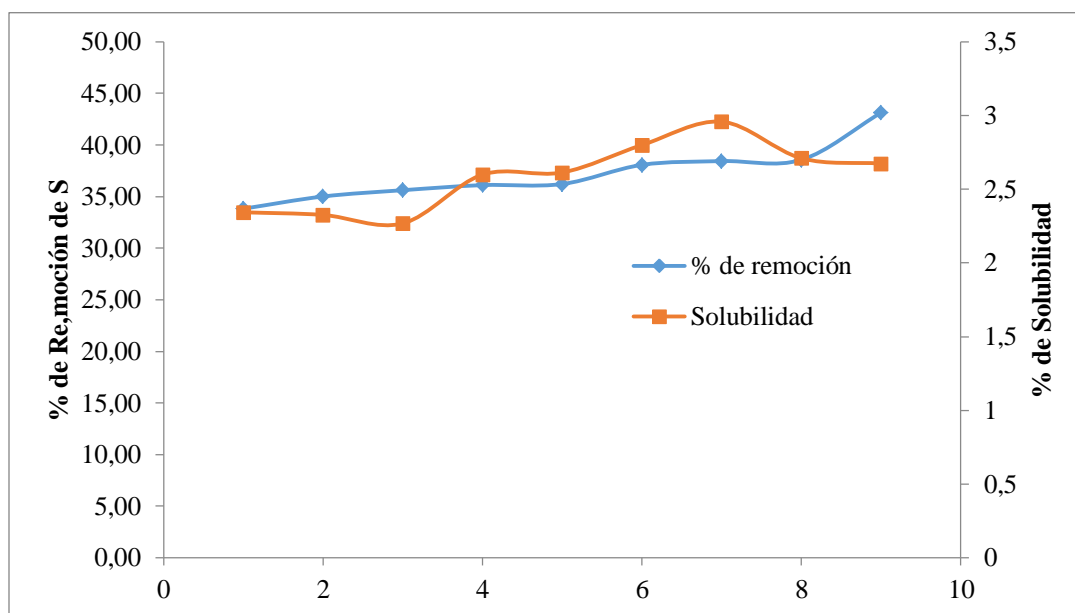
Se realizó graficas de solubilidad y porcentaje de remoción de azufre para los 27 experimentos del diseño factorial (ver Figura 40), se obtuvo tres gráficas por separado de acuerdo a las relaciones volumétricas que se estudió $V_{LI}/V_{diésel}$ (a)1:3, b) 1:2 y c) 1:1).



(a)



(b)



(c)

Figura 40. Curva de porcentaje de remoción y solubilidad. a) $V_{LI} / V_{diésel} = 1:3$;
 b) $V_{LI} / V_{diésel} = 1:2$ y c) $V_{LI} / V_{diésel} = 1:1$

Según la Figura 40 (a), correspondiente a los experimentos de relación volumétrica $V_{LI} / V_{diésel}$ igual a 1:3 a los diferentes tiempos de reacción y relación molar nO/nS , se observa que hasta una solubilidad de 2,62, existe una tendencia de que a mayor solubilidad las remociones tienen un porcentaje menor, sin embargo, se ha encontrado que para solubilidades promedio de 2,12 ; 2,35 y 2,29 % se alcanza las mayores remociones.

Para el segundo caso, relación volumétrica $V_{LI} / V_{diésel}$ igual a 1:2, la curva de solubilidad tiende a estabilizarse y se observa la tendencia de que a un mayor porcentaje de solubilidad la remoción es mayor, existen puntos que sobresalen de la curva de solubilidad, estos corresponden a los experimentos en los cuales se usó la más alta cantidad de oxidante nO/nS igual a 5, por lo que la solubilidad incrementó pero no afectó significativamente el porcentaje de remoción.

Para la relación volumétrica $V_{LI} / V_{diésel}$ igual a 1:1, en la Figura 40 (c), se puede notar dos picos que corresponden a la cantidad de oxidante que se empleó, el pico inferior corresponde a un valor de nO/nS igual a 3, mientras que el pico superior se observa cuando nO/nS es igual a 4. En general, para todos los casos se observa que el porcentaje de remoción más elevado se tiene cuando la solubilidad disminuye.

4.8 Evaluación de las propiedades del diésel después del proceso ODS con LI

Con la finalidad de observar el efecto de la ODS en las propiedades fisico-químicas del diésel, se analizó propiedades como la densidad, viscosidad, °API, punto de inflamación, ICC y destilación. Para el caso de la destilación se obtuvo los resultados mostrados en la Tabla 22.

Tabla 22.

Destilación ASTM para diésel después del proceso ODS.

Volumen	Temperatura corregida(°C)
IBP	187,7
5%	223,2
10%	233,7
15%	241,4
20%	248
30%	259,4
40%	270,2
50%	281,4
60%	293,3
70%	306,3
80%	321,9
85%	331,6
90%	343,5
5ml 93%	354,1
95%	361
FBP 96,6%	369,6

CONTINÚA



%Recuperación:	98,3%
Residuo:	1,5 ml
%Total Recuperado:	99,8%
%Perdidas	0,2%

Con base a la Tabla 23, se nota que la temperatura final de ebullición disminuyó de 377,6 a 369,6 °C para el diésel después del proceso de ODS. Según Salazar, (2016) menciona que la temperatura al 90% de volumen y la temperatura final será mayor si el contenido de azufre en el combustible es elevado. Esto se debe a que el azufre medido se encuentra ligado de diferentes formas a cadenas de carbono y otros compuestos del diésel, lo que hace que las fracciones con el azufre enlazado sean más pesadas (mayor peso molecular), en comparación con las mismas cadenas de carbono sin el azufre enlazado. Es por esto que las fracciones con mayor peso molecular requieran mayor energía para lograr su evaporación. Todas las propiedades determinadas son comparadas en la Tabla 23.

Tabla 23.

Propiedades del diésel antes y después de someterlo al proceso ODS.

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

CONTINÚA



Corrosión a la lámina de cobre	No. 1	No. 1
Índice de cetano calculado	49,6	51,3

Después de someter el diésel a un proceso de ODS con LI, se espera que la calidad del mismo no se vea afectada; sin embargo, existen ciertas variaciones, por ejemplo, el punto de inflamación aumentó a 72,42 °C. La viscosidad tuvo un cambio mínimo, sin embargo, este resultado es favorable en cuanto a tener un combustible de mejor calidad. El contenido de azufre que este combustible posee, disminuyó en casi 1500 ppm al emplear el proceso ODS descrito en la presente investigación.

Propiedades como la corrosión a lámina de cobre no se ve modificada debido a que el combustible diésel en si no es corrosivo hacia el cobre o sus aleaciones. Y el ICC tampoco sufrió un cambio negativo después del proceso de ODS con LI.

En general, la mayor parte de las propiedades analizadas para este estudio no se vieron afectadas después de que el combustible estuviera en contacto con el LI para el proceso de ODS, indicándonos que el producto refinado con LI no sufre alteraciones en sus propiedades físico – químicas.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- 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 es un proceso complementario y posterior al HDS convencional, esto se evidencia en el bajo porcentaje de remoción de azufre del diésel estudiado, el cual no es sometido a un proceso previo de hidrotratamiento, lo que provoca que el LI empleado al ser selectivo para los compuestos aromáticos de azufre, no pueda remover azufre elemental y sulfuros.
- 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.

5.2 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, se debe usar como técnica complementaria la 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 garantiza 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.
- Realizar la regeneración del LI a bajas presiones (40 – 60 mmHg), a fin de garantizar la eliminación de los compuestos sulfurados presentes en el extracto.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abro, R., Abdeltawab, A. A., Al-deyab, S. S., Yu, G., Qazi, A. B., Gao, S., & Chen, X. (2014). A review of extractive desulfurization of fuel oils using ionic liquids. *RSC Advances*, 4(67), 35302–35317. <https://doi.org/10.1039/C4RA03478C>
- ASTM. (1993). *Annual Book Of ASTM Standards* (Primera Ed). Philadelphia,USA: ASTM.American Society for testing and materials.
- Bhutto, A., Abro, R., Gao, S., Abbas, T., Chen, X., & Yu, G. (2016). Oxidative desulfurization of fuel oils using ionic liquids: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 84–97. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2016.01.014>
- Castillo, F. (2015). Líquidos Iónicos: Métodos de Síntesis y Aplicaciones. *Conciencia Tecnológica*, 52–56. Recuperado el 8 de diciembre del 2018 de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=94438997007>
- Chen, X., Guan, Y., Abdeltawab, A. A., Al-deyab, S. S., Yuan, X., Wang, C., & Yu, G. (2015). Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock. *Fuel*, 146, 6–12. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.12.091>
- Chen, X., Guo, H., Abdeltawab, A. A., Guan, Y., Al-deyab, S. S., Yu, G., & Yu, L. (2015). Brønsted – Lewis Acidic Ionic Liquids and Application in Oxidative Desulfurization of Diesel Fuel. *Energy & Fuels*, 29(5), 2998–3003. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b00172>
- Chen, X., Song, D., Asumana, C., & Yu, G. (2012). Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1- n -butyl-3-methylimidazolium metal chloride.

Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 359, 8–13.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.03.014>

Chevron Corporation. (2007). *Diesel Fuels Technical Review*. (Chevron Corporation, Ed.). EE.UU. Recuperado el 7 de diciembre del 2018 de <https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/diesel-fuel-tech-review.pdf>

Cuautle, N. (2007). *Determinación del riesgo de afectación al acuífero de la ciudad de México, por la operación de la estación de autoabasto de combustible para unidades de transporte terrestre*. Instituto Politécnico Nacional. Recuperado el 19 de enero del 2019 de <https://tesis.ipn.mx/xmlui/handle/123456789/3531?show=full>

Dai, C., Zhang, J., Huang, C., & Lei, Z. (2017). Ionic Liquids in Selective Oxidation : Catalysts and Solvents. *Chemical Reviews*, 117(10), 6929–6983.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00030>

Dharaskar, S. A., Deshmukh, S. K., Bhuyar, K. D., & Wasewar, K. L. (2015). Ionic Liquids : As Energy Efficient Solvent For The Extractive Desulfurization of Liquid Fuels. *3rd International Conference on Chemical, Agricultural and Medical Sciences*, 1–6.
<https://doi.org/https://dx.doi.org/10.15242/IICBE.C1215007>

Díez, I. (2008). *Protección catódica de un buque Ro-Ro de 210 plataformas*. Universidad de Cádiz. Recuperado el 16 de diciembre del 2018 de <https://rodin.uca.es/xmlui/bitstream/handle/10498/6473/b34208240.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

Ecosmep. (2004). *Diesel Industrial (Destilado)*. España. Recuperado el 09 de octubre del 2019 <http://www.ecosmep.com/cabecera/upload/fichas/4906.pdf>

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, 8(1), 15–26. Recuperado el 25 de diciembre del 2018 de <http://web.udlap.mx/tsia/files/2015/05/TSIA-81-Franco-Vega-et-al-2014.pdf>
- Gao, H., Guo, C., Xing, J., Zhao, J., & Liu, H. (2010). Extraction and oxidative desulfurization of diesel fuel catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid at room temperature. *Green Chemistry*, 12(7), 1220–1224. <https://doi.org/10.1039/c002108c>
- Gao, S., Li, J., Chen, X., Abdeltawab, A. A., Yakout, S. M., & Yu, G. (2018). A combination desulfurization method for diesel fuel : Oxidation by ionic liquid with extraction by solvent. *Fuel*, 224, 545–551. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.108>
- Hassan, M., Hayyan, M., Ali, M., & Hayyan, A. (2016). The role of ionic liquids in desulfurization of fuels : A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76, 1534–1549. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.194>
- Hernández, A., Suárez, V., & Santana, Á. (2013). *Análisis de opciones para la reducción de azufre en diésel proveniente del crudo Maya: Desulfuración oxidativa*. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Recuperado el 14 de diciembre del 2018 de <http://148.206.53.84/tesiuami/UAMI12624.pdf>
- Howe-Baker Enginners. (1970). *Operating & Maintenance Instructions* (Primera Ed). Texas: Texaco Petroleum Company.
- INEN. (2012). NTE INEN 1489: Productos derivados del petróleo. Diesel. Requisitos. Quito, Ecuador: Instituto Ecuatoriano de Normalización. Recuperado el 05 de enero del 2019 de <https://studylib.es/doc/5234785/n-te-inen-1489--productos-derivados-del-petr%C3%B3leo.-diesel>
- Jiang, W., Zhu, W., Chang, Y., Chao, Y., Yin, S., Liu, H., ... Li, H. (2014). Ionic liquid extraction and catalytic oxidative desulfurization of fuels using dialkylpiperidinium

tetrachloroferrates catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 250, 48–54.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.074>

Joskić, R., Margeta, D., & Sertić-Bionda, K. (2014). Oxidative desulfurization of model diesel fuel with hydrogen peroxide. *Combustibles Y Lubricantes*, 1, 11–18. Retrieved el 7 de diciembre del 2018 de <https://hrcak.srce.hr/file/177856>

Kowsari, E. (2013). Recent Advances in the Science and Technology of Desulfurization of Diesel Fuel Using Ionic Liquids. *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*.
<https://doi.org/10.5772/51651>

Kulkarni, P. S., & Afonso, C. A. M. (2010). Deep desulfurization of diesel fuel using ionic liquids: current status and future challenges. *Green Chemistry*, 12(7), 1139–1149.
<https://doi.org/10.1039/c002113j>

Montón, R. (2011). *Hacia el desarrollo sostenible: Líquidos iónicos como catalizadores para la transposición de Beckmann y reacciones de formación de enlaces C-C*. Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado el 24 de enero del 2019 de <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/10908/tesisUPV3508.pdf?sequence=1>

Nejad, N. F., & Beigi, A. A. M. (2015). Efficient desulfurization of gasoline fuel using ionic liquid extraction as a complementary process to adsorptive desulfurization. *Petroleum Science*, 12(2), 330–339. <https://doi.org/10.1007/s12182-015-0020-2>

Ocón, J., & Tojo, G. (1970). *Problemas de Ingeniería Química* (Primera Ed). Madrid: Colección Ciencia y Tecnología.

Ortiz, M. (2014). *Estudio comparativo del uso del diesel entre Europa y Ecuador, utilizado para motores de vehículos*. Universidad Internacional del Ecuador. Recuperado el 25 de febrero del 2019 de <https://repositorio.uide.edu.ec/bitstream/37000/610/1/T-UIDE-0560.pdf>

- Reynolds, R. (2007). *Changes in Diesel Fuel*. Recuperado el 15 de Febrero del 2019 de https://biodiesel.org/docs/ffs-performace_usage/service-technician's-guide-to-diesel-fuel.pdf?sfvrsn=4
- Rodríguez, B. (2013). *Desulfurization of fuels with ionic liquids by extraction and oxidative extraction process*. Universidad de Santiago de Compostela. Recuperado el 10 de enero del 2019 de https://minerva.usc.es/xmlui/bitstream/handle/10347/10019/rep_621.pdf?sequence=1
- Rodríguez, I. (2017). *Líquidos iónicos. propiedades, síntesis y aplicaciones*. Universidad Nacional de Educación a Distancia. Recuperado el 14 de diciembre del 2018 <http://www.investigacion.biblioteca.uvigo.es/xmlui/handle/11093/162>
- Ruíz, M., Navas, D., Gómez, L., & García, V. (2016, September). Líquido iónico BMIM [BF₄] soportado sobre la zeolita ZSM-5 como potencial catalizador en la desulfurización oxidativa del aceite pirolítico. *Congreso Iberoamericano de Catalisis*. Recuperado el 16 de diciembre del 2018 de http://opc.cicat2016.org/tl/516_diana_carolina_navas_gonzalez.pdf
- Safa, M., Mokhtarani, B., Mortaheb, H. R., & Tabar Heidar, K. (2016). Oxidative desulfurization of model diesel using ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate: an investigation of ultrasonic irradiation effect on performance. *Energy & Fuels*, 30(12), 10909–10916. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01708>
- Salazar, V. (2016). Calidad del diesel de Costa Rica entre los años 2006-2010. *Ciencia Y Tecnología*, 31(2), 37–51. Recuperado el 11 de diciembre del 2018 de <https://revistas.ucr.ac.cr/index.php/cienciaytecnologia/article/download/33885/33436>
- Salvador, A. (2008). Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. *Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas Y Naturales.*, 102(1), 79–

90. Retrieved from <http://www.rac.es/ficheros/doc/00680.pdf>

Speight, J. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. (T. & F. Group, Ed.) (Cuarta).

Boca Raton. <https://doi.org/10.1201/9781420008388>

Stanislaus, A., Marafi, A., & Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153, 1–68.

<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.05.011>

Thuy, L., Nguyen, D., Ho, S., Nguyen, B., & Ngoc, H. (2017). Synthesis , characterization and application of some non-halogen ionic liquids as green solvents for deep desulfurization of diesel oil. *Fuel*, 191, 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.044>

Treybal, R. E. (1998). *Operaciones de transferencia de masa* (Segunda Ed). México, D.F.: McGraw-Hill Interamericana Editores.

Valderramaa, A., Floresb, J., Bejarc, M., & Quispe, C. (2009). Desgaste en los sistemas de inyección diesel por efecto del elevado contenido de azufre en el combustible. *Revista de Investigación de Física*, 12, 623–632. Recuperado el 7 de diciembre del 2018 de http://somim.org.mx/memorias/memorias2009/pdfs/A3/A3_229.pdf

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 la Fuerzas Armadas-ESPE.

Verdía, P. (2012). *Diseño y síntesis de Líquidos Iónicos para aplicaciones específicas*. Universidad de Vigo. Retrieved from [http://www.investigacion.biblioteca.uvigo.es/xmlui/bitstream/handle/11093/162/Diseño y síntesis de Líquidos Iónicos.pdf?sequence=1](http://www.investigacion.biblioteca.uvigo.es/xmlui/bitstream/handle/11093/162/Diseño_y_síntesis_de_Líquidos_Iónicos.pdf?sequence=1)

Vian, A., & Ocón, J. (1967). *Elementos de Ingeniería Química* (Quinta Edición). Madrid: Colección

Ciencia y Tecnología.

Wankat, P. (2008). *Ingeniería de procesos de separación* (Segunda Ed). México: Pearson Educación.

Xuemei, C. H. U., Yufeng, H. U., Jiguang, L. I., Qianqing, L., Yansheng, L. I. U., Xianming, Z., ... Wenjia, Y. U. E. (2008). Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with [BF 4] - based ionic liquids. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 16(6), 881–884. [https://doi.org/doi:10.1016/s1004-9541\(09\)60010-0](https://doi.org/doi:10.1016/s1004-9541(09)60010-0)

Yun, T. (2016). *Catalytic conversion of cellulose into nanocellulose in ionic liquid*. Universidad de Malaya.

Zeng, Q., Zhang, J., & Cheng, H. (2017). Corrosion properties of steel in 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate ionic liquid systems for desulfurization application, 48526–48536. <https://doi.org/10.1039/c7ra09137k>

Zhang, C., Pan, X., Wang, F., & Liu, X. (2012). Extraction – oxidation desulfurization by pyridinium-based task-specific ionic liquids. *Fuel*, 102, 580–584. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.07.040>

Zhang, C., Wang, F., Pan, X., & Liu, X. (2011). Study of extraction-oxidation desulfurization of model oil by acidic ionic liquid. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 39(9), 689–693. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60041-8](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60041-8)

Zhang, W., Xu, K., Zhang, Q., Liu, D., Wu, S., Verpoort, F., & Song, X. (2010). Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Ionic Liquid [BMIm] HSO₄. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(22), 11760–11763. <https://doi.org/10.1021/ie100957k>

Zhao, H., & Baker, G. A. (2015). Oxidative desulfurization of fuels using ionic liquids: A

review. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 9(3), 262–263.

<https://doi.org/10.1007/s11705-015-1528-0>

ANEXOS



ESPE
UNIVERSIDAD DE LAS FUERZAS ARMADAS
INNOVACIÓN PARA LA EXCELENCIA

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

CARRERA DE INGENIERÍA PETROQUÍMICA

CERTIFICACIÓN

Se certifica que el presente trabajo de investigación fue desarrollado por la señorita **TIMBILA CHUGCHILÁN, SARA ELIZABETH.**

En la ciudad de Latacunga, a los 20 días del mes de noviembre del 2019.

Aprobado por:

Ing. Caterine Donoso. MSc.

DIRECTORA DEL PROYECTO

PhD. Román Rodríguez

DIRECTOR DE CARRERA



Abg. Darwin Albán

SECRETARIO ACADÉMICO