

**DESULFURACIÓN DE DIESEL POR OXIDACIÓN Y EXTRACCIÓN CON
SOLVENTE**

**CARLOS AUGUSTO CASTELLANOS SUAREZ
NANCY YESENIA ORTIZ CACERES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2004**

**DESULFURACION DE DIESEL POR OXIDACION Y EXTRACCION CON
SOLVENTE**

**CARLOS AUGUSTO CASTELLANOS SUAREZ
NANCY YESENIA ORTIZ CACERES**

Trabajo de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico

**Director:
M.Sc. CRISOSTOMO BARAJAS FERREIRA**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUIMICA
BUCARAMANGA
2004**

TABLA DE CONTENIDO

1.INTRODUCCION	
2. CONCEPTOS TEORICOS	1
2.1 PROPIEDADES DEL DIESEL	2
2.1.1 Índice de cetano	2
2.1.2 Azufre	3
2.1.3 Densidad y viscosidad	3
2.1.4 Aromaticidad	3
2.1.5 Lubricidad	3
2.1.6 Número Ácido, TAN	4
2.2 IMPACTO AMBIENTAL DEL AZUFRE	4
2.3 CALIDAD DEL DIESEL EN COLOMBIA	5
2.3.1 Diesel corriente	6
2.3.2 Diesel Premium No. 2 (bajo azufre)	6
2.3.3 Diesel marino	6
2.4 DESULFURACION DEL DIESEL	7
2.4.1 Hidrotratamiento	7
2.4.2 Biodesulfuración	8
2.4.3 Adsorción de azufre	9
2.4.4 Hidrocracking	10
2.4.5 Hidrotratamiento previo al cracking	10
2.4.6 Oxidación y extracción con solvente	11
2.5 OXIDACION Y EXTRACCION CON SOLVENTE	11
2.5.1 Oxidación	13
2.5.2 Extracción con solvente	15
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19

3.1 MATERIAL DE LABORATORIO	19
3.2 REACTIVOS	20
3.3 PROCEDIMIENTO GENERAL	20
3.3.1 Determinación del oxidante	20
3.3.2 Determinación del solvente	21
3.3.3 Oxidación	22
3.3.4 Separación del diesel oxidado	23
3.3.5 Lavado con agua.	23
3.3.6 Lavado con NaOH al 10%	24
3.3.7 Extracción con solvente	24
3.3.8 Destilación	25
3.3.9 Pruebas finales	26
3.4 DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE OPERACIÓN	27
3.4.1 Etapa de la oxidación	27
3.4.2 Etapa de la extracción	31
3.4.3 Propiedades del diesel desulfurizado	34
4. RESULTADOS Y ANALISIS	35
4.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS INICIALES	35
4.2 EXPERIMENTOS FINALES	39
CONCLUSIONES	54
RECOMENDACIONES	55
BIBLIOGRAFIA	56
APENDICES	60
ANEXOS	87

LISTA DE TABLAS

TABLA 1 Moles de ácido peroxiacético para diferentes excesos	28
TABLA 2 Porcentajes en peso de las diferentes especies involucradas en la oxidación a diferentes excesos de ácido peroxiacético.	29
TABLA 3 Gramos de las diferentes especies involucradas en la oxidación a diferentes excesos de ácido peroxiacético	30
TABLA 4. Condiciones de la oxidación de las pruebas preliminares.	32
TABLA 5. Solubilidades de algunos solventes en el diesel	35
TABLA 6. Determinación del tiempo de oxidación T = 80°C	36
TABLA 7. Determinación del tiempo de oxidación T = 90°C	36
TABLA 8. Temperatura de oxidación	37
TABLA 9. Porcentaje de recuperabilidad del diesel sin ningún tratamiento posterior. T= 88°C, Tiempo de reacción 60 min.	37
TABLA 10. Lavado del diesel oxidado	38
TABLA 11. Lavado con soda	39
TABLA 12. Experimentos finales	40
TABLA 13. Porcentaje de diesel recuperado después de la destilación.	41
TABLA 14. Propiedades del diesel desulfurizado	42
TABLA A1. Especificaciones del diesel corriente	60
TABLA A2. Especificaciones del diesel Premium	61
TABLA A3. Especificaciones del diesel marino	62
TABLA B1. Especificaciones del etanol	63
TABLA B2. Especificaciones del ácido sulfúrico	64
TABLA B3. Especificaciones del ácido acético	65
TABLA C1. Costos de los reactivos en la oxidación a diferentes excesos de ácido peroxiacético .	66
TABLA C2. Costos de los insumos en la etapa del lavado .	66

TABLA C3. Costos de los insumos en la etapa de la extracción	67
TABLA C4 Costos de las pruebas a las que se les determinó su contenido de azufre.	67

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. Proceso de oxidación y extracción con solvente	12
FIGURA 2. Oxidación de 4,6 DMDBT	13
FIGURA 3. Extracción con flujo transversal	17
FIGURA 4. Extracción contracorriente.	17
FIGURA 5. Montaje para etapa de la oxidación.	22
FIGURA 6. Montaje para la separación del diesel oxidando.	23
FIGURA 7. Montaje para los lavados con agua destilada.	24
FIGURA 8. Montaje para la extracción con solvente.	25
FIGURA 9. Montaje para la destilación.	25
FIGURA 10. Montaje para la titulación.	26

RESUMEN

TITULO: DESULFURIZACION DE DIESEL POR OXIDACION Y EXTRACCION CON SOLVENTE.*

AUTORES: CARLOS AUGUSTO CASTELLANOS SUAREZ
NANCY YESENIA ORTIZ CACERES**

PALABRAS CLAVES: Desulfurización del diesel, desulfurización oxidativa, solventes.

DESCRIPCION:

El aumento en el consumo de los combustibles de origen fósil ha ocasionado que el problema ambiental se vuelva más crítico cada día. En especial el diesel, que ha incrementado su demanda, debe ser desulfurizado debido a que su contenido de azufre es gran causante de óxidos que afectan el medio ambiente. Para cumplir con las regulaciones ambientales se han tenido que mejorar los actuales procesos de desulfurización

El presente trabajo estudia la desulfurización del diesel por oxidación y extracción con solvente, método que está en experimentación para ser utilizado en los próximos años. Previo a la investigación se hizo un estudio bibliográfico de los mejores oxidantes y solventes existentes actualmente con el fin de escoger el mejor oxidante y utilizar el solvente más económicamente posible. La etapa de la oxidación se llevó a cabo a temperaturas bajas y presión atmosférica con una mezcla de peróxido de hidrógeno y ácido acético. Para la etapa de la extracción se utilizó etanol ya que es un buen solvente de los compuestos oxidados en el diesel y además porque actualmente nuestro país está en miras de producirlo en gran cantidad, lo que se traduce en menor costo de reactivos. Se buscaron las mejores condiciones de operación para la etapa de la extracción. Se hicieron pruebas de viscosidad, pH, densidad, índice de cetano y cantidad de azufre al producto final.

El método descrito ofrece una alternativa de desulfurización a bajo costo sin que se afecten en gran proporción las condiciones finales del diesel.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas, Escuela de Ingeniería Química.

Director: M.Sc. Crisóstomo Barajas Ferreira

ABSTRACT

TITULO: DIESEL DESULPHURIZATION BY OXIDATION AND SOLVENT EXTRACTION.*

AUTHORS: CARLOS AUGUSTO CASTELLANOS SUAREZ
NANCY YESENIA ORTIZ CACERES**

KEY WORDS: Diesel desulphurization, oxidative desulphurization, solvents.

DESCRIPTION:

The increase in the consumption of the fuels of fossil origin has caused that the environmental problem becomes more critical every day. Especially the diesel that has increased its demand must be desulphurized because its content of sulfur is great causing of oxides that affect the environment. To fulfill the environmental regulations they have had to improve the current desulphurization processes

The present work studies the desulphurization of the diesel by oxidation and solvent extraction; this method probably will be used in next years. Previous to the investigation a bibliographical study was made. The better oxidizers and solvents at the moment were considered with the purpose to choose the best oxidizer and to use the economically most possible solvent. The stage of the oxidation was carried out to low temperatures and atmospheric pressure with a mixture of peroxide of hydrogen and acetic acid. For the stage of the extraction ethanol was used. It is a good solvent of the compounds oxidized in the diesel, at the moment our country is in aims of producing it in great proportion what would be translated in smaller cost of reagents. The best operation conditions were looked for the stage of the extraction. Tests of viscosity, pH, density, cetane index and quantity of sulfur to the final product were made. The described method offers a desulphurization alternative at low cost without to affect in great proportion the final conditions of the diesel.

* Degree Project

** Faculty of Physical-Chemical Engineering, School of Chemical Engineering.
Advisor: M.Sc. Crisóstomo Barajas Ferreira

INTRODUCCION

El incremento en el consumo de combustibles en los últimos años ha ocasionado el aumento de desastrosos problemas ambientales como son la lluvia ácida y el calentamiento global. En particular el aumento en los niveles de emisiones de óxidos de azufre debidos a la combustión de derivados del petróleo ha llegado a ser un serio problema en el desarrollo de las naciones, en línea con la modernización y el alto aumento de la población mundial.

Aunque se han desarrollado gran numero de tecnologías para la desulfurización de combustibles fósiles, estas no han sido suficientes, ya que cada vez las regulaciones ambientales son mas estrictas con respecto a la emisiones a la atmósfera de óxidos de azufre, es así, como ha sido de gran interés la remoción de azufre en el combustible diesel que deberá llevar concentraciones por debajo de 10 ppm en los próximos años en la mayoría de los países industrializados.

Aunque el método convencional ha sido el hidrotratamiento catalítico, que se refiere a reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis de fracciones del crudo del petróleo en presencia de catalizadores bajo condiciones de presión y temperaturas elevadas, este no ha sido suficiente para llevar a límites inferiores el azufre presente en el diesel debido que el método se vuelve complejo cuando se trata de remover moléculas que son estéricamente refractarias y que están en gran cantidad presentes en el combustible, representando un gran porcentaje de azufre. Por esta razón en los últimos años se ha indagado en una serie de tecnologías nuevas que permitan obtener tales concentraciones.

La oxidación y extracción con solvente es uno de los métodos en estudio que tiene gran interés debido a las condiciones de operación que son necesarias y que puede darnos los resultados esperados.

El método consiste en oxidar el azufre presente en las moléculas que son estéricamente refractarias al sulfóxido y sulfona correspondiente, y luego con un solvente polar realizar una extracción líquido-líquido.

Por estéricamente refractarias se entiende las moléculas que debido a su configuración tridimensional tienen el átomo de azufre muy escondido, dificultando notablemente el contacto de este con los catalizadores convencionales para su posterior remoción a menos que las condiciones de operación sean estrictamente modificadas. Aquí incluyen los dibenzotiofenos y sus derivados como 4,6 dimetil dibenzotiofeno (4,6 DMDBT) que es el átomo más estéricamente escondido.

Este método es atractivo ya que además de retirar el azufre de las moléculas que mas ejercen resistencia por el hidrotreamiento, como lo son los benzotiofenos y sus derivados, obtenemos en el refinado sulfonas que son de gran valor comercial.

La presente tesis esta orientada hacia el mejoramiento de las condiciones de operación en las etapas de oxidación y extracción que nos represente una muy buena alternativa de desulfurización viéndose reflejada en el bajo costo de ejecución.

El estudio básico de esta tecnología es el principio hacia la consolidación de un gran campo de investigación en el cual se pueda buscar un mejoramiento de la misma, buscar mejores oxidantes y disolventes, encontrar las condiciones de operación más satisfactorias, nuevas alternativas de desulfurización, etc., que más adelante puedan ser utilizados a escala industrial.

De acuerdo al plan de trabajo se incluye en la primera parte una revisión bibliografía separada en dos capítulos. En el primer capítulo se presentan algunas

generalidades del combustible diesel, su impacto ambiental y las tecnologías que actualmente se están probando para la desulfurización del diesel y en el segundo capítulo enfatizamos todo lo concerniente a la metodología que vamos a estudiar, la oxidación y extracción con solvente.

En la segunda parte del libro se presenta la parte experimental, el capítulo 3 incluye las pruebas realizadas en el laboratorio, el capítulo 4 presenta el análisis y la discusión de los resultados obtenidos, se presentan las mejores condiciones de operación del proceso, para las etapas de la oxidación y extracción, el rendimiento máximo viable y razonable de la extracción, y las características del producto final con el propósito que se tenga en cuenta para una aplicación a escala industrial. En la parte final de la obra damos algunas sugerencias sobre el método y su posible mejoramiento para estudios posteriores.

2. CONCEPTOS TEÓRICOS

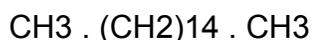
En una refinería, el petróleo es convertido a una variedad de productos mediante procesos físicos y químicos. El primer proceso al que se somete el petróleo en la refinería, es la destilación para separarlo en diferentes fracciones. La sección de destilación es la unidad más flexible en la refinería, ya que las condiciones de operación pueden ajustarse para poder procesar un amplio intervalo de alimentaciones, desde crudos ligeros hasta pesados. Dentro de las torres de destilación, los líquidos y los vapores se separan en fracciones de acuerdo a su peso molecular y temperatura de ebullición. Las fracciones más ligeras, incluyendo gasolinas y gas LP, vaporizan y suben hasta la parte superior de la torre donde se condensan. Los líquidos medianamente pesados, como la querosina y la fracción diesel, se quedan en la parte media. Los líquidos más pesados y los gasóleos ligeros primarios, se separan más abajo, mientras que los más pesados en el fondo. Las gasolinas contienen fracciones que ebullen por debajo de los 200°C mientras que en el caso del diesel sus fracciones tienen un límite de 350°C. Esta última contiene moléculas de entre 10 y 20 carbonos, mientras que los componentes de la gasolina se ubican en el orden de 12 carbonos o menos.

El combustible diesel, también se manufactura, en muchos casos a partir de mezclas de gasóleos con querosinas, y aceite cíclico ligero, el cual es producto del proceso de desintegración catalítica fluida. En un tiempo, la manufactura de diesel involucró utilizar lo que quedaba después de remover productos valiosos del petróleo. Hoy en día el proceso de fabricación del diesel es muy complejo ya que comprende escoger y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas. La producción de diesel estable y homogéneo requiere de experiencia, respaldada por un estricto control de laboratorio.

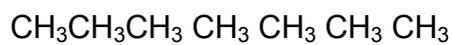
2.1 PROPIEDADES DEL DIESEL

2.1.1 Índice de cetano. Es una medida de la calidad de ignición de un combustible e influye en las emisiones de humo y en la calidad de la combustión; su determinación está especificada en la norma (ASTM D-613).

La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos. El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15.



(n-hexadecano)



Heptametilnonano

El índice de cetano depende del diseño y tamaño del motor, de las variaciones de la carga y velocidad y condiciones de arranque y atmosféricas. Típicamente los motores se diseñan para utilizar índices de cetano de entre 40 y 55, debajo de 38 se incrementa rápidamente el retardo de la ignición, los ruidos en el motor y el peso molecular de las emisiones.

El índice de cetano se incrementa a medida que aumenta la longitud de la cadena. En general, los aromáticos y los alcoholes tienen un índice de cetano bajo. Por ello el porcentaje de gasóleos desintegrados en el diesel, se ve limitado por su contenido de aromáticos.

Muchos otros factores también afectan el índice de cetano, como la adición de alrededor de un 0,5 por ciento de aditivos mejoradores de cetano que incrementan el cetano en 10 unidades. Estos aditivos pueden estar formulados con base a alquilnitratos, amil nitratos primarios, nitritos o peróxidos. La mayoría de ellos contienen nitrógeno y tienden, por lo tanto, a aumentar las emisiones de NOx.

2.1.2 Azufre. Contribuye al desgaste del motor y a la aparición de depósitos que varían considerablemente en importancia dependiendo en gran medida de las condiciones de funcionamiento del motor. También pueden afectar al funcionamiento del sistema de control de emisiones y a límites medioambientales.

2.1.3 Densidad y Viscosidad. La inyección de diesel en el motor, está controlada por volumen o por tiempo de la válvula de solenoide. Las variaciones en la densidad y viscosidad del combustible resultan en variaciones en la potencia del motor y, consecuentemente, en las emisiones y el consumo. Se ha encontrado, además, que la densidad influye en el tiempo de inyección de los equipos de inyección controlados mecánicamente.

2.1.4 Aromaticidad. Los aromáticos son moléculas del combustible que contienen al menos un anillo de benceno. El contenido de aromáticos afecta la combustión y la formación de PM (material particulado) y de las emisiones de hidrocarburos poliaromáticos. El contenido de aromáticos influye en la temperatura de la flama y, por lo tanto, en las emisiones de NOx durante la combustión. La influencia del contenido de poliaromáticos en el combustible afecta la formación de PM (material particulado) y las emisiones de este tipo de hidrocarburos en el tubo de escape.

2.1.5 Lubricidad. Las bombas de diesel, a falta de un sistema de lubricación externa, dependen de las propiedades lubricantes del diesel para asegurar una operación apropiada. Se piensa que los componentes lubricantes del diesel son

los hidrocarburos más pesados y las sustancias polares. Los procesos de refinación para remover el azufre del diesel tienden a reducir los componentes del combustible que proveen de lubricidad natural. A medida que se reducen los niveles de azufre, el riesgo de una lubricidad inadecuada aumenta.

1.1.6 Número Ácido, TAN. Determina el nivel de ácidos grasos, ó generados por degradación, que se presentan en el combustible. Si posee un alto grado de acidez se formaran una cantidad importante de depósitos y también se producirá mayor corrosión en el sistema.

2.2 IMPACTO AMBIENTAL DEL AZUFRE

El azufre es un componente natural del petróleo crudo y en consecuencia se encuentra en el diesel. La fracción empleada en los combustibles vehiculares contiene un menor porcentaje de azufre, ya que el proceso de refinación elimina una porción significativa.

Para los combustibles de vehículos y maquinaria estacionaria y los combustibles de uso marino frecuentemente tienen un contenido de azufre mucho mayor que combustibles del sector transporte, a los que en los últimos 10 años, los países industrializados han comenzado a reducir los niveles permitidos de azufre.

Cuando el combustible diesel es quemado, el azufre se emite como bióxido de azufre (SO_2) o como partículas de sulfatos. Normalmente cerca del 100% del contenido de azufre en el combustible se emitirá como SO_2 y una fracción del SO_2 en la corriente de escape del diesel puede ser oxidada para formar trióxido de azufre (SO_3). El SO_3 reacciona fácilmente con el agua para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4) y sulfatos en forma de partículas.

En la corriente de escape del diesel, los aerosoles de sulfato son iniciadores de la formación de partículas, proporcionando un núcleo para que otros gases se condensen. El SO_2 también puede ser oxidado en la atmósfera para formar SO_3 principalmente por reacción con otros componentes de una atmósfera urbana contaminada. El bióxido de azufre es un irritante respiratorio que puede agravar las condiciones cardiopulmonares y contribuir a enfermedades respiratorias y a la dificultad para respirar. El ácido sulfúrico es la otra especie crítica en la formación de la lluvia ácida, que contribuye a un amplio daño en los ecosistemas. Los sulfatos en forma de partículas son una preocupación significativa en la salud pública así como uno de los grupos de contaminantes responsables de la disminución de la visibilidad.

Cualquier reducción en el contenido de azufre en los combustibles disminuye las emisiones de estos compuestos y cuando este contenido disminuye más allá de cierto punto, el beneficio aumenta hasta una disminución importante de las emisiones totales de contaminantes como: Material Particulado (PM), Monóxido de Carbono (CO), Hidrocarburos (HC), Óxidos de Nitrógeno (NOx), Ozono (O_3)^{11,12}.

Es imposible limpiar el aire, o en particular reducir la contaminación del aire generada por los motores a diesel, sin eliminar el azufre de los combustibles. El azufre es por si mismo un contaminante, pero mas importante aún es que el azufre impide la adopción de las principales tecnologías para el control de la contaminación. Ninguna estrategia de reducción significativa de la contaminación del aire puede dar resultado sin reducir el azufre de los combustibles a niveles cercanos a cero.

2.3 CALIDAD DEL DIESEL EN COLOMBIA

Aunque se conoce todos los problemas que trae un diesel con alto contenido de azufre, aún no se ha implantado en nuestro país un sistema para cumplir con las

exigencias que actualmente un país industrializado posee, de ahí que en los últimos años este campo de investigación ha tomado gran auge.

ECOPETROL saca al mercado diferentes clases de diesel con diferentes calidades. A continuación nombraremos los diferentes diesel que se pueden conseguir en nuestro país.

2.3.1 Diesel Corriente. El diesel corriente, o el aceite combustible para motores (ACPM), es un destilado medio obtenido de la destilación atmosférica del petróleo crudo. Su calidad de ignición se caracteriza por el índice de Cetano o el Número de Cetano. El primero el calculado a partir de algunas propiedades de destilación y debe ser de 45 como mínimo; el segundo resulta más preciso porque es medido en un motor bajo unas condiciones estándar.

Está diseñado para utilizarse como combustible en motores diesel que operan bajo condiciones de alta exigencia y en altitudes por debajo de los 2000 metros sobre el nivel del mar.

2.3.2 Diesel Premium no. 2 (bajo azufre). El diesel PREMIUM No. 2, o aceite combustible para motores (ACPM), es un destilado medio obtenido de la destilación atmosférica del petróleo crudo. Su calidad de ignición se caracteriza también por el índice de Cetano o el Número de Cetano.

Está diseñado para utilizarse especialmente como combustible en motores diesel de automotores de transporte urbano que operan bajo condiciones de baja y mediana exigencia y en altitudes por encima de los 2000 metros sobre el nivel del mar.

2.3.3 Diesel marino. El diesel marino es un combustible especialmente preparado mediante la mezcla de destilados medios provenientes de la destilación

atmosférica del crudo. Su calidad de ignición se caracteriza como en los dos anteriores por el índice de cetano o el Número de Cetano.

Está diseñado para utilizarse especialmente como combustible en motores diesel de embarcaciones marinas.

Tanto el diesel marino, como el corriente y el premium pueden usarse para generar energía mecánica y eléctrica, en quemadores de hornos, secadores y calderas.

El diesel corriente, premium y marino se clasifican como líquidos inflamables clase II de acuerdo con la Norma 321 de la NFPA (“National Fire Protection Association”). Cuando se diseñen plantas de almacenamiento, estaciones de servicio, o cualquier otra instalación para el manejo de esta gasolina, deben aplicarse las normas NFPA, las Normas API (“American Petroleum Institute”) y las reglamentaciones expedidas por las autoridades gubernamentales de control tanto nacional como regional y local para lo relacionado para la protección contra el incendio.

2.4. DESULFURACION DEL DIESEL

2.4.1 Hidrotratamiento. En la industria del petróleo el proceso de hidrogenación catalítica se refiere al tratamiento de fracciones de crudo del petróleo con hidrogeno en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas. El hidrotratamiento de residuos permite obtener fracciones más livianas y limpias que luego se emplean como carga de alimentación a otros procesos como ruptura catalítica para mejorar la calidad de productos terminados.

En los procesos de hidrotratamiento pueden ocurrir reacciones de ruptura de moléculas pesadas (Hydrocracking) y otras como la hidrodesulfurización,

denitrogenación, deoxigenación, hidrogenación, en las cuales la composición química de los compuestos que forman el crudo sufren alteraciones sin cambios significativos en el peso molecular. Adicionalmente en el proceso de HDT ocurre remoción de metales de compuestos organometálicos presentes en las fracciones pesadas del crudo. Los referidos metales, níquel y vanadio, de no ser removidos constituyen un veneno para otros procesos de refinería.

El hidrotratamiento es la tecnología más común usada en las refinerías para remover el azufre de los fluidos de abastecimiento para la producción de la gasolina y del diesel. Este proceso tiende a mejorar la calidad del diesel aumentando el número de cetano, y disminuye la calidad de la gasolina al bajar el número de octano. Las refinerías pueden tratar todo el abastecimiento de la unidad de cracking catalítico FCC, reduciendo el contenido de azufre tanto de los fluidos de alimentación para el diesel como para la gasolina al mismo tiempo. Sin embargo, esto no es suficiente para alcanzar productos de bajo azufre y es intensivo en costo de capital, requiriendo volúmenes de reactor más grandes e insumos caros de hidrógeno y energía adicionales. Recientes tecnologías han estudiado la posibilidad de renovar (revamp) los equipos existentes para adaptarlos adecuadamente para producir diesel de bajo azufre.⁶

2.4.2 Biodesulfuración. El proceso involucra el uso de bacterias para remover los hidrocarburos que contienen azufre de las naftas y las corrientes de destilados.⁴ El flujo de abastecimiento de naftas y destilados se combina con una mezcla de bacterias de base agua, sosa cáustica y nutriente bacteriana. Las enzimas de las bacterias oxidan los átomos de azufre y rompen algunos de los enlaces azufre-carbono para producir un producto sulfuroso que después puede ser utilizado como materia prima comercial para la industria del jabón.

En otros estudios se han utilizado bacterias en presencia de peróxido de hidrógeno para oxidar las moléculas que contiene azufre a sulfonas que posteriormente pueden ser separadas.

Los investigadores pretenden lograr que la biodesulfurización pueda ser usada en combinación con las unidades convencionales de desulfuración de las refinerías.^{12b} Si bien el proceso ha sido probado en el laboratorio, faltan aún por desarrollarse los diseños de ingeniería y la estimación de costos correspondientes.

2.4.3 Adsorción de azufre. Esta es una tecnología de reciente comercialización que ofrece una solución de menor costo para una remoción más efectiva del azufre en la gasolina. Las pruebas de laboratorio han mostrado también que esta tecnología podría ser apropiada para la desulfuración del diesel.

En lugar de añadir hidrógeno, este proceso usa procesos químicos de adsorción para remover el azufre del combustible. Estos procesos de adsorción operan a una temperatura y presión mucho más baja que la hidrogenación y por tanto requieren menores consumos de energía. Esto reduce los costos de operación y tiene el potencial de bajar también los costos de capital.

Una planta piloto está actualmente demostrando el uso de este proceso de desulfuración para mezclas de diesel. Y la compañía Phillips ha reportado que el catalizador por adsorción realiza una mejor desulfuración de los compuestos de azufre obstaculizado que de los compuestos de azufre en la gasolina. La principal diferencia operativa es un incremento moderado en la presión del reactor comparada con la aplicación en gasolina, que es aún relativamente baja comparada con la destilación por hidrotratamiento. El resultado de consumo de cero hidrógenos resulta en un cambio despreciable en las propiedades del diesel (aparte de la remoción del azufre) y puede resultar en ahorros significativos de costos de operación.

2.4.4 Hidrocracking. Se trata de un proceso flexible para convertir las fracciones pesadas del crudo en destilados medios para la producción de diesel. Es particularmente importante con el uso de petróleo crudo, en el que dominan las fracciones de azufre pesado. En el pasado se ha utilizado un hidrocracking suave para preparar las corrientes de alimentación de la unidad de cracking catalítico (FCC), pero también puede ser utilizado para reducir el contenido de azufre de los productos o para producir un mayor rendimiento en la producción de diesel, ofreciendo además una mayor flexibilidad en la relación de producción gasolina/diesel.

Nuevos desarrollos en catalizadores de hidrocracking y en el diseño de procesos han mejorado el rendimiento de productos, y la selectividad y la amplitud de los ciclos. En las tecnologías de hidrocracking se requieren una mayor presión y un mayor consumo de hidrógeno, comparadas con la adsorción o el hidrotratamiento, pero el volumen de reactor requerido es menor.⁵ En condiciones de operación menos severas, todos los productos tienen menor contenido de azufre, menos de 50 ppm, y el diesel de alta calidad es producido con un número de cetano elevado.

2.4.5 Hidrotratamiento previo al cracking. Dado que una larga proporción del azufre en el diesel y la gasolina es aportada por las mezclas provenientes de la unidad de cracking catalítico (FCC), una forma de remover el azufre es tratar la corriente de alimentación de estas unidades, con lo que se logra reducir los niveles de azufre en la gasolina y el diesel al mismo tiempo. Este proceso, diseñado para operar a presiones y temperaturas elevadas, también remueve el nitrógeno y ciertos metales en las corrientes de abastecimiento que afectan adversamente al catalizador en la unidad de cracking catalítico (FCC). A pesar de que esta unidad no permitirá por sí sola la producción de gasolina y diesel de ultra bajo azufre, puede permitir el uso de crudos de menor calidad, que de otra forma se alimentarían a la unidad de cracking catalítico (FCC) disminuyendo su rendimiento, a la vez que se logran alcanzar productos de mayor calidad al mismo

tiempo. Sin embargo, los gastos de capital y operación son frecuentemente prohibitivos. Para una refinería de mediana a larga escala los costos de capital de instalación pueden exceder los 100 millones de dólares.^{12a} Y dadas las altas temperaturas y presiones requeridas, combinadas con grandes volúmenes de abastecimiento para ser tratados, los costos de este equipamiento son relativamente caros, comparados con otras formas de remoción del azufre.

2.4.6 Oxidación y extracción con solvente. Debido a su metodología, la oxidación y extracción con solvente es fácilmente ejecutable ya que se puede operar a temperaturas relativamente bajas y a presión atmosférica.^{8, 10, 14, 29, 33,36} Aún queda mucho que investigar, encontrar los mejores oxidantes y mejorar la etapa de la extracción ha sido el principal objetivo de los trabajos sobre este tema.

2.5 OXIDACION Y EXTRACCION CON SOLVENTE

Ha habido mucho interés en la desulfurización profunda de los aceites livianos como gasolinas y diesel, desde el incremento de la lluvia ácida y la polución el aire por el SO_x que se desprende por la combustión de los compuestos sulfurados presentes en el combustible.

El método de hidrodesulfurización usando catalizadores de Co-Mo o Ni-Mo entre muchos otros, ha sido ampliamente usado a escala industrial. Este método requiere de altas presiones y temperaturas. Los compuestos poliaromáticos sulfurados como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados son conocidos por ser compuestos claves para una desulfurización profunda del diesel, especialmente el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4-6DMDBT), por ser moléculas estéricamente escondidas o refractarias, su contacto con el catalizador es deficiente siendo su reactividad muy mínima, caso contrario si hablamos de una desulfurización por oxidación donde el orden de reactividad se

invierte, es decir los compuestos sulfurados más difíciles de remover con el hidrotratamiento son los mas fáciles de oxidar.²⁷

A continuación se presenta el orden de reactividad descendente de las principales moléculas derivadas del benzotiofenos y dibenzotiofeno en la desulfurización por hidrotratamiento y oxidativa.

Hidrotratamiento: benzotiofenos incluidos otros compuestos menores con S > 2- + 3 Metil-Dibenzotiofeno > Dibenzotiofeno > 1 Metil-Dibenzotiofeno > naftobenzotiofenos y sus benzohomólogos > 4 Metil-Dibenzotiofeno y 4-6 Dimetil-Dibenzotiofeno.

Oxidodesulfurización: 4-6 Dimetil-Dibenzotiofeno > 4 Metil-Dibenzotiofeno > 1 Metil-Dibenzotiofeno > Dibenzotiofeno

En el apéndice D podemos ver algunos antecedentes de la oxidación y extracción con solvente.

En la figura 1 vemos el proceso de oxidación y extracción con solvente generalizado, es posible combinarla con la adsorción para obtener mejores resultados.

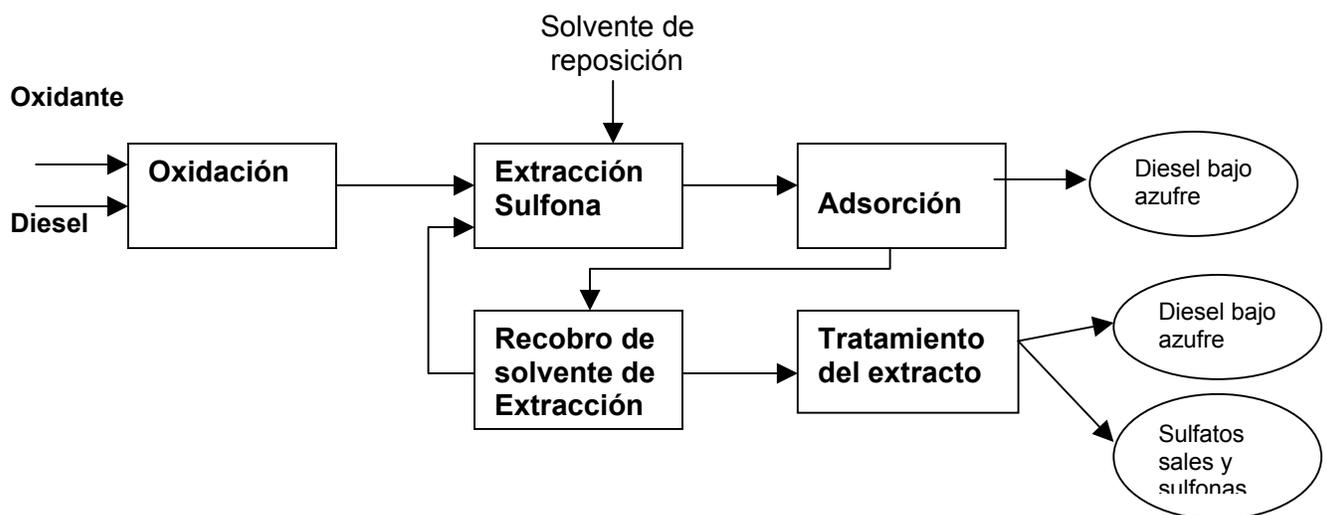


Figura 1. Proceso de oxidación y extracción con solvente.

2.5.1 Oxidación. La oxidación es la etapa en la cual las moléculas se oxidan al sulfóxido y posteriormente a la sulfona correspondiente. En la figura 2 podemos ver la oxidación del 4,6 Dimetildibenzotiofeno (DMDBT).

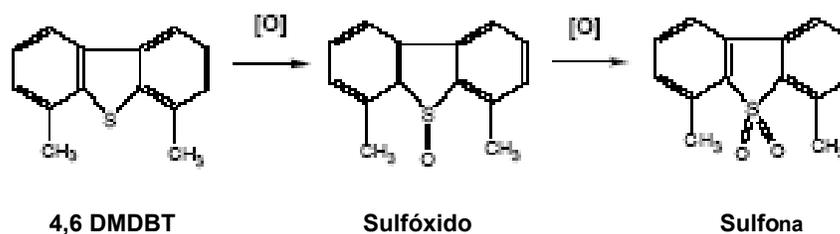


Figura 2. Oxidación de 4,6 DMDBT

En los últimos años se ha investigado ampliamente en la oxidación de compuestos sulfurados presente en los crudos, y se han practicado numerosas metodologías con el fin de encontrar un oxidante que sea lo bastante satisfactorio para su aplicación.

Es obvio que la selectividad y rendimiento de la oxidación del azufre en el combustible son factores críticos que afectan este proceso. Para aplicaciones industriales el sistema de oxidación mas atractivo era el uso de un oxidante gaseoso como oxígeno molecular u ozono. Hirai et al reportaron una serie de estudios sobre desulfuración de combustibles líquidos por oxidación foto química electrón transferencia y reveló que este fue eficiente para la oxidación de derivados dibenzotiofénicos.

La oxidación catalítica (Co/Mo – catalizadores) y oxidación con O_3 también ha sido de gran estudio pero sus selectividades no han sido satisfactorias.

El resultado más fiable ha sido obtenido de la oxidación peroxiácida de los compuestos sulfurados del diesel. Entre los principales métodos para la oxidación y posterior remoción de los compuestos sulfurados presente en el diesel se destaca la oxidación con dióxido de nitrógeno, la oxidación por irradiación fotoquímica y la oxidación por peróxido de hidrogeno y ácido acético entre otras.

- **Dióxido de Nitrógeno (NO₂).** Varios autores han utilizado dióxido de nitrógeno como agente oxidante. Este se burbujea a través de un combustible liviano contaminado con compuestos sulfurados en un reactor semibatch para la etapa de la oxidación. El proceso se lleva a cabo a presión atmosférica y temperatura entre 0 y 30 °C. El ácido nítrico también es utilizado como oxidante en el proceso. La tecnología se mostró muy complicada cuando se trataron combustibles con alto contenido de aromático.³³

- **Oxidación por irradiación fotoquímica.** La oxidación por irradiación fotoquímica a tenido gran interés para los investigadores ya que asegura un rendimiento notablemente alto, pero la inversión de equipos más especializados y de mayor control hace de este método menos asequible para utilizarlo a escala industrial donde el crudo foto oxidado sería muy grande.

Takayuki Hirai utilizó irradiación fotoquímica para la etapa de la oxidación por medio de una lámpara de mercurio de alta presión en un medio acuoso de tetradecano, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Los resultados no fueron muy satisfactorios ya que solo se consiguió un rendimiento de la desulfurización de 22%, esto debido a la caída de la fotorreacción de los DBT por la presencia de compuestos aromáticos en el aceite liviano, lo que indica la necesidad de remover estos compuestos antes de aplicar este método.¹⁸

Un estudio posterior adicionó benzofenona al medio con tetradecano dando mejores resultados aunque los naftalenos siguieron obstaculizando el método.¹⁹

Un año más tarde los mismos autores utilizaron peróxido de hidrógeno dando un rendimiento del 75% después de 24 horas de fotoirradiación reduciendo el aceite liviano de un contenido de 2000 ppm de azufre a menos de 500 ppm.²⁰

- **Peróxido de Hidrógeno.** El peróxido de hidrógeno parece ser uno de los oxidantes más viables a la hora de mirar costo de operación y rendimiento de la oxidación. Muchos autores como Yasuhiro Shiraishi, han estudiado al peróxido de hidrógeno como oxidante, entregando resultados satisfactorios.^{28,29,30,31}

La mayoría de los oxidantes no se utilizan en forma separada, algunos autores han hecho experimentos combinando ciertos oxidantes. De ahí que se este utilizando en los estudios recientes una combinación del peróxido de hidrógeno y ácido acético (ácido peroxiacético) o ácido fórmico (ácido peroxifórmico).

- **Principales oxidantes para compuestos sulfurados en el diesel.** La oxidación y extracción con solvente ha tomado gran auge como alternativa para conseguir combustibles más limpios y que cumplan con las reglamentaciones que cada vez son mas estrictas, de ahí que numerosos estudios hayan centrado sus objetivos a conseguir cada vez un mejor oxidante que nos aumente la eficiencia del proceso. Entre los oxidantes más comunes de los compuestos sulfurados del diesel tenemos óxidos de nitrógeno, ozono, dicromato de potasio, permanganato de potasio, ácido crómico anhidro, ácido hipocloroso, peróxido de hidrógeno, ácido peroxiacético, ácido peroxifórmico, ácido peroximetalsulfónico, ácido m-cloroacético, ácido peroxitricloroacético, aire ácido nítrico entre otros.

2.5.2 Extracción con solvente. El paso siguiente a la oxidación es la extracción líquido-líquido, llamada algunas veces extracción con solvente, que consiste en la separación de los componentes de una solución líquida por contacto con otro líquido insoluble.

En nuestro caso consiste en la separación de las moléculas de azufre oxidadas de la etapa anterior.

- **Definiciones.** La alimentación a un proceso de extracción líquido-líquido es la solución que contiene los componentes a separar. El componente líquido

principal en la corriente de alimentación se conoce como disolventes de alimentación. Los componentes menores presentes en la solución se conocen a menudo como solutos. El disolvente de extracción o simplemente el disolvente es el líquido inmiscible que se agrega al proceso con objeto de extraer uno o varios solutos del corriente de alimentación. La fase disolvente de extracción que sale de un contactor líquido-líquido se llama extracto. El refinado es la fase líquida que queda de la corriente de alimentación después de hacer contacto con la segunda fase. El disolvente lavador es el líquido agregado a un proceso de fraccionamiento líquido-líquido para lavar o enriquecer la pureza del soluto en la fase del extracto.

Una etapa teórica o de equilibrio es un dispositivo o combinación de dispositivos que realiza el efecto de mezclar íntimamente dos líquidos inmiscibles hasta alcanzar las concentraciones de equilibrio y, después, se separan físicamente las dos fases en dos capas claras. La extracción con flujo transversal (fig.3) Es una cascada o una serie de etapas en las que el refinado R procedente de una etapa de extracción hace contacto con disolvente fresco adicional S en la etapa subsecuente.

La extracción a contra corriente (fig.4) es un método de extracción en el cual el disolvente de extracción entra a la etapa o extremo de la extracción más alejado de la corriente de alimentación F y las dos fases pasan a contracorriente entre sí. El objetivo es la transferencia de uno o mas componentes de la solución de alimentación F hacia el extracto E. Cuando se utiliza un contactor de tapa, las dos fases se mezclan con las gotitas de una fase suspendidas en la otra, pero las fases se separan antes de salir de cada etapa. Cuando se utiliza un contactor diferencial, una de las fases puede permanecer dispersa en forma de gotitas en todo el contactor, a medida que las fases pasan a contra corriente. Luego se permite la coalescencia de la fase dispersa, al final del dispositivo, antes de descargarla.

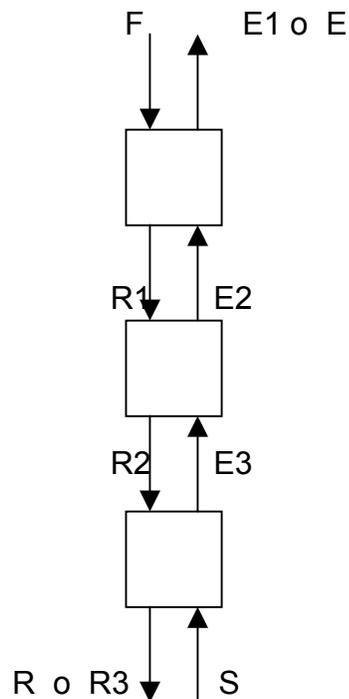
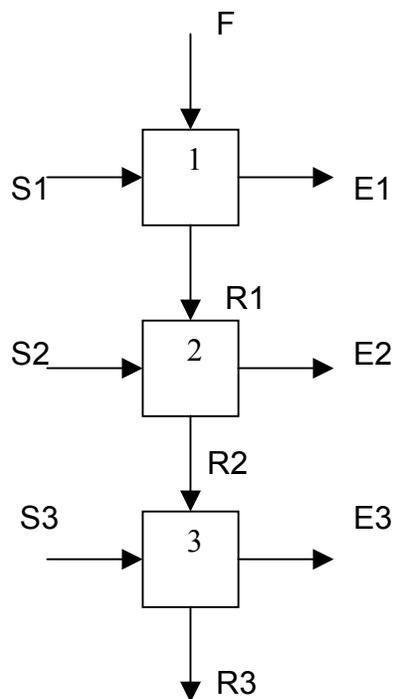


Figura 3. Extracción con flujo transversal Figura 4. Extracción contracorriente.

- Características del solvente.** El solvente debe poseer ciertas propiedades que sean deseables para la extracción como buena selectividad, que su coeficiente de distribución sea alto esto asegura que se requerirá menos disolvente para la extracción, que sea insoluble por lo que podrá recuperarse y reutilizarse nuevamente, que la diferencia de las densidades de los dos líquidos sea notable para facilitar su separación, que la tensión interfacial sea alta esto asegurará una coalescencia de las emulsiones más rápida, debe ser químicamente inerte frente a los demás componentes del sistema, y frente a los materiales comunes de construcción, su viscosidad, presión de vapor y punto de congelamiento deben ser bajos para facilitar el manejo y almacenamiento. Además el solvente debe ser no tóxico, no inflamable y de bajo costo.

- Principales solventes utilizados.** Entre los solventes más comunes utilizados se encuentra NON'-Metil formamida, NON'-Dimetil formamida N-Metil pirrolidona, Trimetil fosfato, Trietil fosfato, Metanol, Etanol., Dimetil formamida,

Isopropanol, Acetonitrilo., Propionitrilo, Nitroetano, Nitropropano, Nitrobenzeno, Dimetil sulfóxido, entre otros. Cabe destacar que la mayoría aunque satisfactorios no cumplen a cabalidad con los criterios y características que se crea debe poseer el solvente seleccionado, de ahí que muchos autores a criterio personal hayan hecho combinaciones de diferentes solventes con el fin de encontrar el que más se acerque a dichas características.

La literatura ha reportado perdidas en el combustible hasta de un 30% en el método, pero se ha disminuido aplicando otras técnicas de desulfurización como la adsorción y la destilación del producto final.³⁷

3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAL DE LABORATORIO

El material utilizado en la experimentación se obtuvo de un laboratorio convencional, la utilización de un equipo especializado fue necesario para determinar la composición final de azufre presentes en el diesel desulfurizado.

El material de laboratorio utilizado fue:

- Embudo de decantación 500 ml, 1000 ml
- Balón de fondo plano con salida lateral de 500 ml
- Balón de fondo plano de dos bocas de 1000 ml.
- Plancha de calentamiento con agitación magnética
- Probetas de 20, 50, 100 ml
- Erlenmeyer de 100 ml
- Vaso de precipitados de 100 ml.
- Bureta de 25 ml.
- Picnómetro
- Viscosímetro DV II Brookfield
- Balanza
- Condensador
- Termómetro
- Soporte y pinzas

Para los análisis de azufre presente en el diesel se utilizó cromatografía de gases de alta resolución con detector fotométrico de llama (HRCG/FPD), servicio prestado por el centro de investigación cromatográfica de la Universidad Industrial de Santander.

3.2 REACTIVOS

Los reactivos utilizados en la experimentación fueron:

- Ácido acético glacial
- Peróxido de hidrógeno al 50%
- Ácido sulfúrico
- Hidróxido de sodio
- Hidróxido de potasio
- Alcohol etílico anhidro
- Alcohol metílico anhidro.
- Butilcellosolve
- Agua destilada

Las especificaciones de los reactivos se encuentran en el apéndice B.

3.3 PROCEDIMIENTO GENERAL

3.3.1 Determinación del oxidante. La determinación del oxidante para esta investigación fue escogido previamente teniendo en cuenta los siguientes aspectos:

- a) Buen oxidante de los compuestos de azufre presentes en el diesel.
- b) Fácil de manejar.
- c) Toxicidad mínima
- d) Bajo costo

Se optó por usar ácido peroxiacético ya que la reacción de oxidación se da en fase líquida y no involucra catalizador sólido; además a diferencia de otros oxidantes, si se trabaja a las condiciones apropiadas presenta gran selectividad por compuestos tales como los Tiofenos y Dibenzotiofenos, además en estudios anteriores fue utilizado con buenos resultados.^{15,17,19,25,27,30,34,36}

3.3.2 Determinación del solvente. Para la selección del solvente de un estudio preliminar se escogió de la literatura aquellos que siendo económicos, son buenos extractores de compuestos oxidados en el diesel y además cumplen con las siguientes características:

- facilidad en su utilización
- no sea demasiado tóxico
- no sea demasiado costoso en el mercado
- buena polaridad

Entre los solventes empleados para la extracción de las sulfonas obtenidas de la oxidación de los compuestos de azufre presentes en el diesel los más usados son: dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), acetonitrilo, metanol y etanol. Los tres primeros contienen nitrógeno y azufre que pueden contaminar el diesel por lo que se requerirían etapas adicionales de purificación. Además el DMSO y DMF aunque tienen un extractibilidad alta para las sulfonas tienen un punto de ebullición de 300 °C que está cerca al punto de ebullición de las sulfonas y por lo tanto no pueden separarse por destilación.

El metanol y el etanol no contienen ni azufre o nitrógeno que puedan contaminar el diesel. En cuanto al etanol existen estudios donde con una combinación del 10% de etanol, 89% de diesel y 1% de aditivo se puede reducir del 25 al 30% las emisiones hollín y humo. Además si se quiere remover el metanol o etanol por destilación no requiere tanta energía pues su punto de ebullición es bajo

comparado con las sulfonas y otros solventes. Las ventajas ambientales también son grandes.³⁶

Se llevaron a cabo varias pruebas de solubilidad de diesel en diferentes solventes a escala laboratorio, una alta solubilidad se traduce en pérdidas de combustible y mayor cantidad de etapas de separación, mayor energía y mayor costo de operación. La relación de diesel – solvente fue de 1:1.

3.3.3 Oxidación. El diesel fue oxidado usando una mezcla de ácido acético glacial y peróxido de hidrógeno al 50%, catalizado con ácido sulfúrico y se mezcló a condiciones ambientales. 500 gr de Diesel fue puesto en un balón con dos bocas equipado con un condensador y un termómetro, el montaje fue puesto en una plancha de calentamiento con agitación magnética. Ácido acético glacial, peróxido de hidrógeno al 50% y ácido sulfúrico fueron mezclados a condiciones ambientales. La mezcla oxidante es adicionada al diesel y calentada a una temperatura entre 80-90 °C entre 30 y 90 minutos.

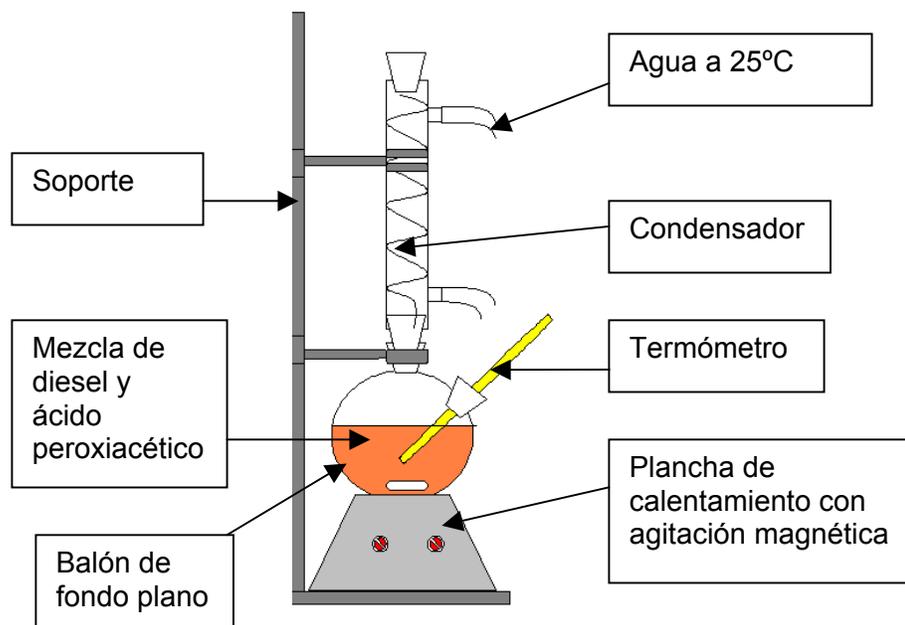


Figura 5. Montaje para etapa de la oxidación.

3.3.4 Separación del diesel oxidado. Terminada la reacción; la mezcla reaccionante fue pasada a una probeta para determinar los volúmenes de las dos fases, de líquido y el precipitado negro formado. Las fases formadas se separaron por decantación; usando un embudo de decantación.

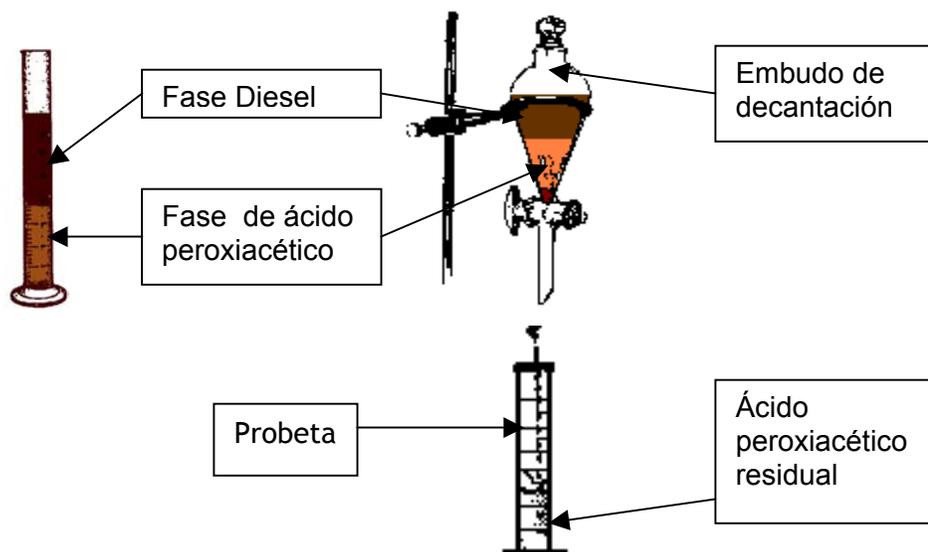


Figura 6. Montaje para la separación del diesel oxidado.

3.3.5 Lavado con agua. Se mezcló agua y diesel en una relación 1/1 en volumen y se adicionó a un embudo de decantación, se agitó vigorosamente por 1 min.

Después de definidas bien ambas fases, se sacó la fase inferior correspondiente al agua y ácido disuelto.

Se adicionó de nuevo agua en la misma proporción y se repitió el procedimiento tantas veces que fue necesario para remover las trazas de ácido peroxiacético remanentes en el diesel. Titulaciones después de cada lavado fueron realizadas para conocer tal fin.

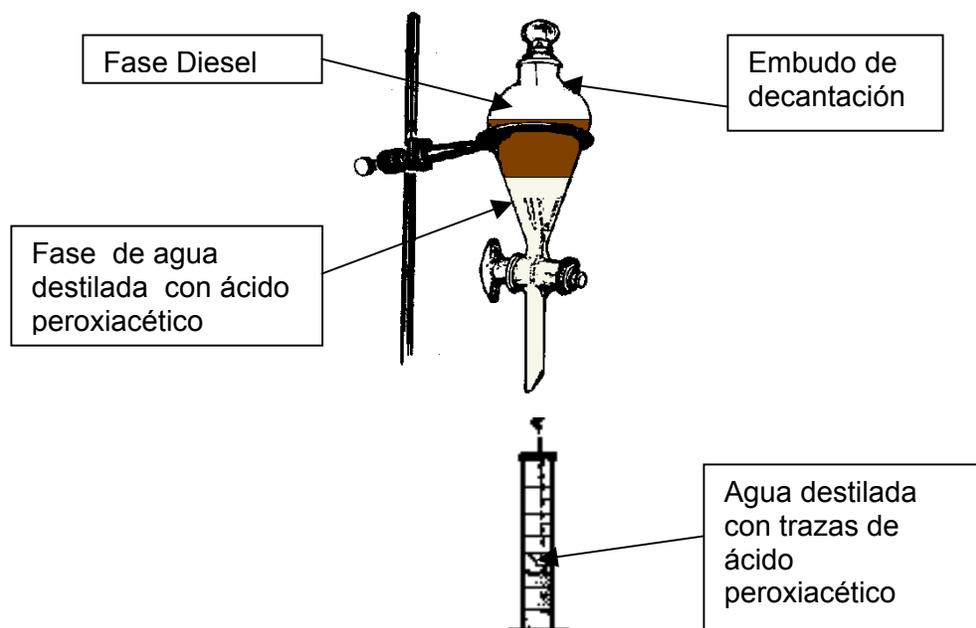


Figura 7. Montaje para los lavados con agua destilada.

3.3.6 Lavado con NaOH al 10%. Se adicionaron a un embudo de decantación hidróxido de sodio al 10% y diesel, en diferentes relaciones en volumen. Se agitó la mezcla y se esperó a que se estabilizaran las dos fases. La fase inferior se formó un precipitado café claro, el cual se sacó por la parte inferior del embudo, y corresponde a las sales formadas de la reacción del ácido acético con la soda. Se hizo un lavado con agua para remover las posibles trazas de soda remanentes en el diesel.

3.3.7 Extracción con solvente. Se mezcló diesel oxidado y etanol en relación 1:1. Se agitó la mezcla y se esperó a que se estabilizaran las dos fases. Se midió el volumen correspondiente a cada fase. Se separó el extracto (la fase rica de alcohol junto con las sulfonas y diesel disuelto) y el refinado (la fase rica en diesel libre de azufre) en un embudo de decantación.

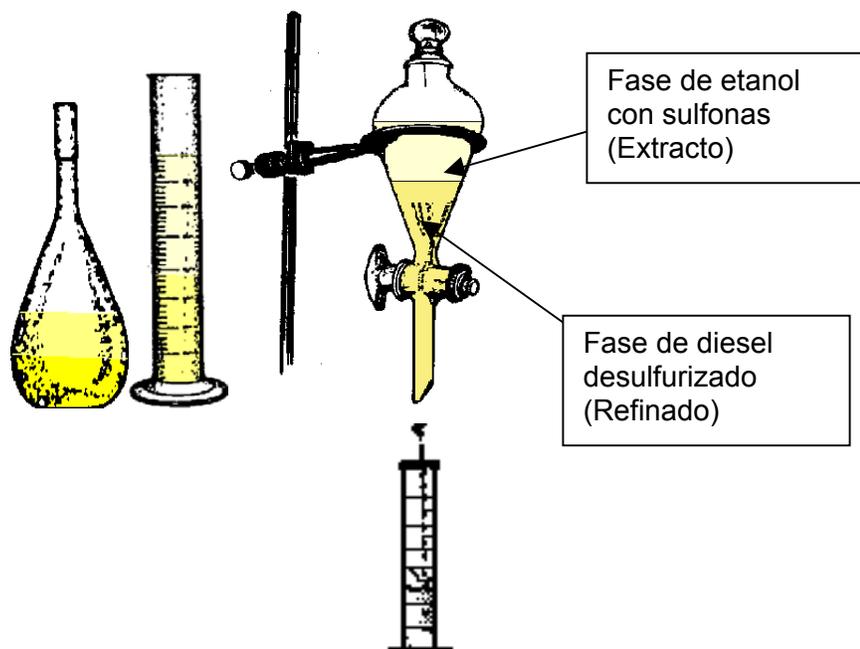


Figura 8. Montaje para la extracción con solvente.

3.3.8 Destilación. Para recuperar diesel que quedó en el extracto, en la fase rica en sulfonas y solvente, se realizó una destilación.

Se tomó la fase de alcohol y se destiló para recuperar el alcohol, diesel y sulfonas.

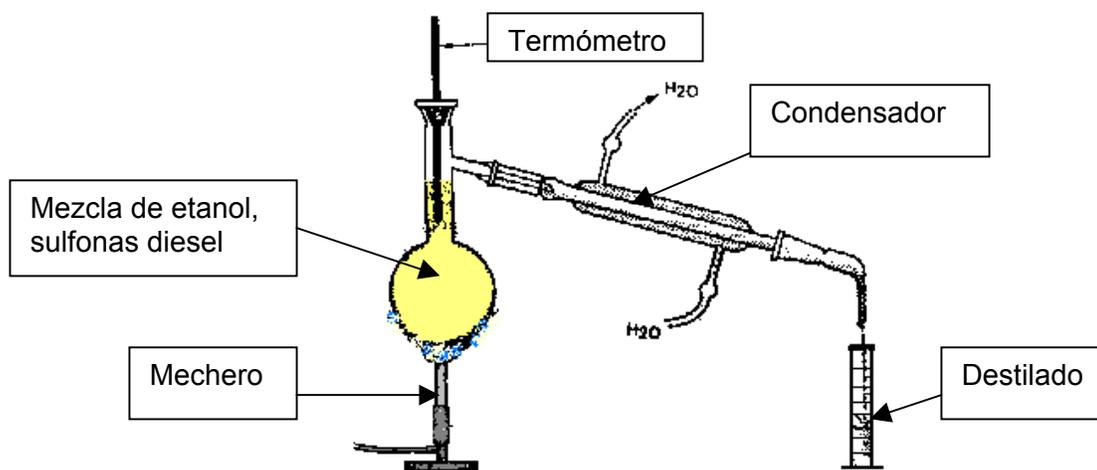


Figura 9. Montaje para la destilación.

3.3.9 Pruebas finales. Se hicieron pruebas de acidez, pH, densidad, viscosidad, contenido total de azufre de las muestras finales de diesel desulfurizado.

- **Prueba de acidez.** Para las pruebas de acidez se tomaron 1gr de refinado, diesel desulfurizado, y se tituló con KOH al 0,1N, se usó fenolftaleína como indicador.

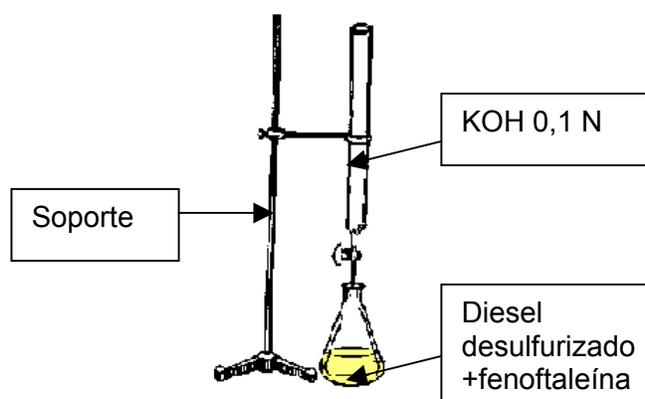


Figura 10. Montaje para la titulación

- **Prueba de densidad y viscosidad.** La densidad del refinado fue medida en un picnómetro de 10ml, se hicieron varias pruebas y se compararon con la densidad del diesel inicial sin desulfurizar.

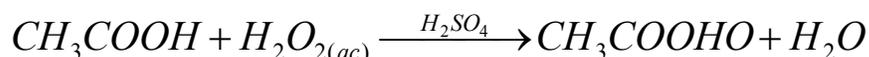
La viscosidad se determinó mediante un viscosímetro Brookfield.

- **Prueba de azufre.** Las pruebas fueron analizadas en el centro de investigación de cromatografía de la Universidad industrial de Santander. Se utilizó cromatografía de gases de alta resolución con detector fotométrico de llama (HRCG/FPD). Los resultados de los análisis entregados por el centro se encuentran en el anexo A.

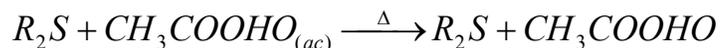
3.4 DETERMINACION DE LOS CONDICIONES DE OPERACIÓN

3.4.1 Etapa de la oxidación. El contacto del diesel con un oxidante puede convertir los compuestos que contienen N y S a especie más polares. Tales oxidantes incluyen peróxidos orgánicos, ácidos orgánicos, hidroperóxidos catalizados, peroxiácidos inorgánicos y sales de peroxiácidos.

El oxidante con el cuál se trabajó es el ácido peroxiacético; que es un peroxiácido y se preparó a partir de la reacción del ácido acético glacial con peróxido de hidrógeno al 50%, en una relación molar 1:1; a condiciones ambientales y usando como catalizador ácido sulfúrico.



El Peroxiacético reacciona con los compuestos de azufre de la siguiente manera:



R₂S representa los compuestos de azufre presentes en el Diesel Tales como: Alquiltioles (RSH), Dialquilsulfuros (RSR), Tiofenos, Benzotiofenos y algunos sustitutos homólogos.

- **Balances de masa.** Según un análisis cromatográfico el contenido total de azufre en el diesel es de 4374 ±106 mg/L; si se divide este resultado entre la densidad del diesel que es 0,84 se obtiene la concentración total de azufre presente en el diesel expresada en ppm que corresponde a 5207 mg/Kg es decir 5,207 g/Kg.

Cálculo de los gramos de azufre presentes en 0,5 Kg de Diesel:

$$5,207 \frac{gS}{KgDiesel} \times 0,5KgDiesel = 2,604gS$$

Cálculo de las moles de azufre presentes en 0,5 Kg de Diesel:

$$2,604gS \frac{1mol}{32gS} = 0,081molS$$

Calculo de las moles necesarias de ácido peroxiacético (CH_3COOOH) para oxidar el azufre presente en 0,5 Kg de diesel:

$$0,081molS \times \frac{2molCH_3COOH}{1molS} = 0,163molCH_3COOOH$$

Calculo de las moles + diferentes excesos (exc) de Ácido Peroxiacético. En la tabla 1 se muestran los resultados.

$$molexc = 0,163molCH_3COOOH * (1 + \%exc/100)$$

Tabla 1. Moles de ácido peroxiacético para diferentes excesos.

% Exceso	0	10	15	20	25	30	40	50	60
Peroxiacético (mol)	0,163	0,179	0,187	0,195	0,203	0,212	0,228	0,244	0,260

Calculo de los gramos de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) y de Ácido Acético (CH_3COOH) para los diferentes excesos:

$$molH_2O_2 = molCH_3COOH = molCH_3COOOH$$

$$gH_2O_2 = \frac{32gH_2O_2}{1molH_2O_2} \quad gCH_3COOH = \frac{60,05gCH_3COOH}{1molCH_3COOH}$$

$$gCH_3COOH \text{ al } 50\% = gCH_3COOH \times 2$$

Empleando siempre 1g de ácido sulfúrico (H_2SO_4); los porcentajes de diesel, ácido acético, peróxido de hidrógeno al 50% y ácido sulfúrico para los diferentes excesos se encuentran en la tabla 2.

Tabla 2. Porcentajes en peso de las diferentes especies involucradas en la oxidación a diferentes excesos de ácido peroxiacético.

% Exceso	0	10	15	20	25	30	40	50	60
% Diesel	95,82	95,43	95,25	95,06	94,87	94,68	94,31	93,94	93,57
% CH_3COOH al 50 %	1,87	2,05	2,14	2,23	2,32	2,41	2,58	2,75	2,93
% H_2O_2	2,12	2,32	2,42	2,52	2,62	2,72	2,92	3,12	3,31
% H_2SO_4	0,192	0,191	0,190	0,190	190	0,189	0,189	188	0,187

Empleando siempre 1g de ácido sulfúrico (H_2SO_4); los gramos de diesel, ácido acético, peróxido de hidrógeno al 50% y ácido sulfúrico para los diferentes excesos se encuentran en la tabla 3.

Tabla 3. Gramos de las diferentes especies involucradas en la oxidación a diferentes excesos de ácido peroxiacético.

% Exceso	0	10	15	20	25	30	40	50	60
g CH ₃ COOH al 50 %	9,77	10,75	11,24	11,73	12,21	12,70	13,68	14,66	15,63
g H ₂ O ₂	11,07	12,17	12,72	13,28	13,83	14,38	15,49	16,60	17,70
g H ₂ SO ₄	1	1	1	1	1	1	1	1	1

- **Determinación del rango de temperatura de oxidación.** A priori a la experimentación se escogieron temperaturas entre 70 y 95°C como límites para realizar las practicas ya que la literatura reporta una oxidación deficiente por debajo de este límite y por encima puede presentar la formación de reacciones secundarias no deseables, donde moléculas del hidrocarburo son oxidadas a ácidos, aldehídos, alcoholes, éteres y otras especies que contienen oxígeno, tales reacciones afectan el rendimiento de la oxidación, y crean compuestos que bajan la calidad del combustible.³⁷

Se realizaron varias oxidaciones a diferentes temperaturas con el fin de observar su comportamiento. Las condiciones de la oxidación fueron:

- Gramos de diesel: 500
- Volumen de diesel: 606
- %peso de diesel: 96,52
- %peso de ácido acético: 1,52
- %peso de peróxido de hidrógeno al 50%: 1,71
- %peso de ácido sulfúrico: 0,24

- **Determinación del tiempo de oxidación.** Tomando como base los tiempos reportados en la literatura se optó por usar un tiempo de 60 min ya que por debajo de este tiempo no es suficiente para oxidar los compuestos de azufre y por encima ocurren reacciones indeseables que llevan a formación de compuestos que bajan la calidad del diesel como aldehídos, alcoholes y ácidos. 25, 26.

Se hicieron oxidaciones a diferentes tiempos y se observó comportamiento de la muestra. Posteriormente se aumentó la temperatura a 90°C y se repitieron las pruebas.

Las condiciones de la oxidación fueron:

- Gramos de diesel: 500
- Volumen de diesel: 606
- %peso de diesel: 80,97
- %peso de ácido acético: 8,47
- %peso de peróxido de hidrógeno al 50%: 10,28
- %peso de ácido sulfúrico: 0,27
- Temperatura: 80°C

Definido rango de las variables tiempo y temperatura en la etapa de la oxidación, el siguiente paso fue encontrar las mejores condiciones para dicha etapa.

Las variables que se manejaron durante la experimentación fueron:

- Cantidad de ácido peroxiacético en la oxidación
- Temperatura de oxidación.

3.4.2 Etapa de la extracción. Las variables que se manejaron durante la experimentación fueron:

- Cantidad de ácido peroxiacético en la oxidación.
- Temperatura de oxidación.
- Relación etanol/diese en la etapa de la extracción.
- Número de lavados con etanol en la etapa de la extracción.

Se hicieron ensayos preliminares para conocer el porcentaje de recuperabilidad del diesel sin ningún tratamiento posterior a una temperatura 88°C y tiempo de reacción 60 min, esto nos daría una idea clara de la cantidad de diesel que queda remanente en el alcohol a las condiciones de operación.

La tabla 4 nos muestra las condiciones de la oxidación de las pruebas preliminares.

Tabla 4. Condiciones de la oxidación de las pruebas preliminares.

Condiciones	Prueba 1	Prueba 2	Prueba 3
Gramos de diesel	500	500	500
Volumen de diesel (ml)	606	606	606
%peso de diesel	85,05	96,52	97,06
%peso de ácido acético	6,68	1,52	1,26
%peso de peróxido de hidrógeno al 50%	8,06	1,71	1,43
%peso de ácido sulfúrico	0,21	0,24	0,24

- **Lavado del diesel oxidado con soda cáustica y agua destilada.** Para retirar las trazas de ácido acético remanentes en el diesel oxidado se probó lavarlo agua destilada y con soda cáustica al 10% . Se hicieron pruebas de acidez con KOH al 0,1 N y de pH con papel indicador para determinar que todo el acético y la soda fueran removidos del diesel.

- **Lavado con etanol y destilación.** Según pruebas de solubilidad hechas en el laboratorio se observó que el diesel tiene cierta solubilidad en el etanol. Se presentaron grandes pérdidas de diesel cuando se usan altas relaciones de etanol/diesel. Resultados de estudios anteriores muestran que relaciones bajas etanol/diesel no tienen un rendimiento alto en la extracción,³⁶ por lo cual se decidió trabajar la mayoría de las pruebas con relaciones etanol/diesel de 1:1. Sin embargo se optó utilizar una relación diferente para reducir el número de lavados.

Las pruebas se trabajaron con una cantidad de diesel inicial de 500gr, que equivale 606ml del combustible, a temperatura ambiente (25°C) y presión atmosférica, el tiempo de oxidación fue de 1 hora.

Se realizaron varias pruebas con diferentes excesos de ácido peroxiacético (15 y 50) manteniendo constante las demás variables.

Se hicieron pruebas a dos diferentes temperaturas de oxidación 80 °C y 90 °C manteniendo constante las demás variables.

Se varió la relación etanol / diesel manteniendo constante las demás variables.

Se varió el número de lavados manteniendo constante las demás variables.

Los extractos de las diferentes pruebas se destilaron con el fin de recuperar el etanol y separar el diesel de las sulfonas.

3.4.3 Propiedades del diesel desulfurizado. Después de los lavados con etanol se procedió a realizar las pruebas para determinar las propiedades del diesel desulfurizado.

4. RESULTADOS Y ANALISIS

4.1 RESULTADOS DE LAS PRUEBAS INICIALES

De acuerdo con los resultados obtenidos en la tabla 5 se determinó trabajar con Etanol, ya que el metanol demora demasiado en separar las fases y el butil cellosolve es muy soluble, lo cual no cumplen con las características del solvente. Además el etanol será fácilmente asequible en nuestro país en los próximos años debido a la alta producción que se presupuesta venir.

Tabla 5. Solubilidades de algunos solventes en el diesel.

Solvente	Densidad 20°/20°	Pto. ebullición	Solubilidad en Acpm a 25 °C
Metanol	0,79	65°C	Las fases no se diferencia totalmente (emulsión)
Butil cellosolve 2-Butoxietanol	0,9005	171°C	Totalmente soluble
Etanol	0,7927	79°C	Parcialmente soluble 574g/L

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla 6 y 7 vemos que el diesel cambia su color debido a la oxidación de los compuestos de azufre a su sulfóxido y sulfona correspondiente. Ha tiempos por debajo de 60 min este cambio es lento y a los 60 min se notó un cambio más marcado del color.

A tiempos muy largos no se logró apreciar cambios significativos en el diesel oxidado, pero se descartó esta posibilidad por la literatura.²⁵

Vemos que con el aumento de la temperatura la reacción ocurre más rápidamente por lo que tomamos este comportamiento como base para determinar la temperatura de oxidación.

Tabla 6. Determinación del tiempo de oxidación T=80°C.

Prueba	Tiempo (min)	Capa final Sup (ml)	Capa final Inf (ml)	Color Diesel oxidado
1	15	605	103	Café
2	30	602	114	Café
3	60	600	98	Negro
4	90	599	97	Negro
5	120	598	96	Negro

Tabla 7. Determinación del tiempo de oxidación T=90°C.

Prueba	Tiempo oxidación (min)	Capa Sup (ml)	Capa Inf (ml)	Color acpm oxidado
1	15	604	104	Café
2	30	601	115	Café
3	60	599	98	Negro
4	90	599	96	Negro
5	120	598	94	Negro

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla 8 vemos que ha temperaturas por encima a 90°C, se forma gran cantidad de precipitado negro, lo que indica una alta formación de sulfóxido, siendo esto perjudicial ya que disminuye la formación

de sulfonas que es el producto final deseado. Por lo que se decidió entonces trabajar con temperaturas que reportan la literatura entre 80 y 90°C.

Tabla 8. Temperatura de oxidación

Prueba	T(°C)	Capa Sup (ml)	Capa Inf (ml)	Precipitado
1	80	600	11	En poca cantidad
2	84	475	11	Moderado
3	90	593.6	10.2	Moderado
4	98	593.6	10	Alto

La tabla 9 nos muestra el bajo porcentaje de recuperabilidad del diesel sin ningún tratamiento posterior, esto posiblemente debido a las trazas de ácido acético que quedaron sin separar y a la solubilidad que tiene el etanol en el diesel, por lo que posteriormente se separó todo el ácido acético antes de la extracción, y se utilizó la destilación para mejorar la recuperabilidad del diesel después de la extracción líquido-líquido.

Tabla 9. Porcentaje de recuperabilidad del diesel sin ningún tratamiento posterior. T= 88°C, Tiempo de reacción 60 min.

Prueba	% masa de diesel recuperado	% masa de Etanol en el diesel recuperado
1	72	10
2	70,4	8
3	62,2	10

En la tabla 10 podemos ver que se necesitaba gran cantidad de lavados para separar el ácido acético presente en el diesel, pero se debe tener cuidado en no excederse en la cantidad de lavados ya que el diesel tiende a emulsificarse. La etapa de la extracción se llevó a cabo a temperatura ambiente.

Tabla 10. Lavado del diesel oxidado

Relacion agua/acpm	Cantidad de lavados con agua	%acpm obtenido	Observaciones
1/1	2	99	El olor a acético no desapareció
1/1	6	98,5	El olor a ácido desaparece
1/1	7		Se emulsiona

Para evitar tantos lavados con agua que se traducen en tiempo y costo, se optó por utilizar soda cáustica al 10%. La soda forma sales con el ácido acético remanente, compuestos que fácilmente se pueden separar por decantación.¹³

En la tabla 11 vemos los resultados utilizando soda cáustica para separar el ácido acético remanente en el diesel. Retiradas las sales formadas por la reacción del ácido acético y la soda se hizo un lavado con agua para remover las trazas de soda que puedan haber quedado en el diesel.

Se tomaron alícuotas de las pruebas 1, 2 y 3.

Se notó en todas las pruebas que al agregar la soda, el olor a ácido acético desaparece inmediatamente.

Podemos ver que relaciones altas de soda/diesel no son aconsejables ya que causan la emulsificación del diesel en su etapa posterior del lavado con agua.

Tabla 11. Lavado con soda

prueba	Soda al 10%/diesel	Agua/diesel	Tiempo de estabilización	Observaciones
1	1/70	1/1	>200 horas	Se emulsionó
2	1/100	1/1	15 min	Demora en estabilizarse, debido a la relación agua/diesel.
3	1/100	0,3/1	5 min	Se estabiliza rápidamente y no se pierde muestra. El olor a ácido desaparece completamente.

Aunque se logró evitar la emulsificación del diesel se notó que el tiempo de estabilización era demasiado largo representando pérdidas de diesel, de ahí que se probó disminuir la cantidad de agua en el lavado dando un resultado satisfactorio.

4.2 EXPERIMENTOS FINALES

Los resultados de los experimentos a realizarles prueba de determinación de azufre se encuentran en la tabla 12.

En la etapa de la oxidación se observa que se oscurece el diesel debido a la oxidación de compuestos sulfurados, el ácido acético se retiró con lavados con agua e hidróxido de sodio al 10% siendo este último mas aconsejable, debido a la gran cantidad de agua destilada utilizada en los lavados de las pruebas preliminares para remover complemente el ácido peroxiacético remanente en el diesel.

El lavado con soda permitía minimizar el agua utilizada, a utilizarse se formaba un precipitado café, y la remoción era mucho más sencilla por decantación, al utilizar relaciones altas de agua destilada en los lavados, el diesel tendía a emulsificarse.

En los lavados con agua destilada y hidróxido de sodio solo se pierde el 0.05% en peso del diesel.

Tabla 12. Experimentos finales

Nombre Muestra	OXIDACIÓN		EXTRACCIÓN		Contenido De Azufre mg/L
	Temperatura	% Exceso de Peroxiacético	Relación Etanol/Diesel	Número de Lavados	
Acpm 0		—	—	—	4374±106
Acpm 1	90	50	0,5/1	4	1360±49
Acpm 4	90	15	1/1	2	974±22
Acpm 5	80	15	1/1	2	964±19
Acpm 6	90	50	2/1	1	980±14
Acpm 7	90	50	1/1	2	285±15
Acpm 8	90	50	1/1	3	150±10
Acpm 9	90	50	1/1	1	1091±42

Al mezclar diesel sin oxidar o diesel oxidado con etanol en relación 1:1 se formaban dos fases, una parte del diesel quedó disuelto en el alcohol; el extracto destilado mostró aproximadamente un 25% de diesel en dicha fase, incluyendo las sulfonas; el refinado destilado mostró aproximadamente un 8-10% de alcohol en dicha fase.

Aproximadamente un 10-15% de diesel queda disuelto con las sulfonas debido a que los puntos de ebullición de las sulfonas y del diesel sean tan cercanos, por lo que la destilación terminaba antes del punto de ebullición final del diesel. El diesel destilado obtenido se tuvo en cuenta para el porcentaje de recuperabilidad descrito en la tabla 13.

Este porcentaje puede mejorarse si se utiliza un método paralelo para remover las sulfonas formadas. Un porcentaje de 90% de recuperado de diesel puede ser fatal si hablamos de un proceso a escala laboratorio.

Tabla 13. Porcentaje de diesel recuperado después de la destilación.

Prueba	%peso de diesel obtenido después del destilado
1	90
4	90
5	88
6	89
7	89
8	87
9	89

Vemos como la temperatura en la etapa de la oxidación es un factor importante para la eficiencia de esta, ya que comparando las pruebas 4 y 5 que se realizaron a 90 y 80°C respectivamente, presentó una mejor desulfurización la realizada a mayor temperatura.

A relaciones de etanol/diesel de 0.5:1 no logran una buena remoción de sulfonas, mientras que la relación de etanol/diesel de 1:1, permite una buena recuperación de las sulfonas formadas, a una relación de 2:1, queda demasiado diesel en el extracto, lo que representa mayor tratamiento posterior para la recuperación del mismo, además no se lograron tan buenos resultados como usar una relación 1:1 y dos lavados.

Las pruebas 7 y 8 donde el porcentaje de ácido peroxiacético en exceso fue de 50%, fueron las más desulfurizadas, a comparación a la prueba 4 donde solo se

utilizó un exceso de ácido peroxiacético del 15%, a las mismas condiciones de oxidación y extracción. Se puede concluir que un exceso de solución de ácido peroxiacético favorece la oxidación de los compuestos sulfurados para su posterior extracción.

El número de lavados con etanol influyen en la etapa de extracción, por los resultados obtenidos de las pruebas 7, 8 y 9 muestran que dos lavados son suficientes para remover un porcentaje alto de compuestos de azufre oxidados. Por ejemplo a la prueba 8 se le realizaron tres lavados y se logró remover azufre hasta un 96%, sin embargo con dos lavados se logró desulfurizar un 94% como muestra el resultado de la prueba 7, siendo muy satisfactorio. Un lavado más representaría costos en insumos, equipos, tiempo y energía.

Las propiedades del diesel desulfurizado se resumen en la tabla 14.

Tabla 14. Propiedades del diesel desulfurizado

Nombre Muestra	PH	Densidad g/mL a 25°C	Viscosidad (cp)	Contenido de Azufre mg/L
Acpm 0	4- 4,5	0,8456	8,64	4374±106
Acpm 1	4- 4,5	0,8463	8,65	1360±49
Acpm 4	4- 4,5	0,8453	8,65	974±22
Acpm 5	4- 4,5	0,8498	8,64	964±19
Acpm 6	4- 4,5	0,8456	8,64	980±14
Acpm 7	4- 4,5	0,8445	8,64	285±15
Acpm 8	4- 4,5	0,8469	8,65	150±10
Acpm 9	4- 4,5	0,8478	8,67	1091±42

Vemos que las propiedades del diesel desulfurizado no cambian en gran proporción, por lo que asegura la no formación de especies que puedan dañar las características finales.

CONCLUSIONES

El porcentaje de ácido peroxiacético utilizado fue decisivo para garantizar la oxidación de los compuestos de azufre, un exceso de 15 % no es suficiente y con un 50% se obtienen buenos resultados.

El etanol mostró ser un buen solvente de los compuestos oxidados, un número mayor de lavados asegura una alta extracción, pero el costo es afectado notablemente, de ahí que se tenga en cuenta un equilibrio entre porcentaje de desulfuración-costo, ya que un costo excesivo para una desulfuración más profunda podría resultar inadecuado para aplicar el método.

La cantidad de etanol remanente en el diesel después de la separación por destilación del alcohol del refinado no afecta la calidad ni las propiedades finales del mismo, además esta cantidad de alcohol disuelto podría ser una alternativa para cumplir con el planteamiento que actualmente busca la mezcla de combustibles derivados del petróleo con un combustible más limpio, en este caso el etanol, con el fin de disminuir el problema ambiental, por lo que la destilación del refinado podría obviarse representando un ahorro significativo se habla de un proceso a escala industrial.

Las propiedades del diesel final no se ven afectadas cuando se utiliza NaOH para remover el ácido acético presente en el diesel oxidado, tampoco interfiere en la extracción con solvente. Por lo que es una buena alternativa en cuanto al costo del método donde es más factible utilizar NaOH al 10%, que utilizar gran cantidad de agua destilada.

RECOMENDACIONES

La desulfurización del diesel es de vital importancia para control de emisiones dañinas para el medio ambiente. Por esta razón se hacen las siguientes recomendaciones con la finalidad de obtener un diesel más libre de azufre. Las siguientes son las recomendaciones que podrían mejorar los procedimientos propuestos.

Se debe obtener mas información sobre las composiciones del diesel después de la oxidación, esto nos aseguraría la cantidad necesaria de ácido peroxiacético para la oxidación de los compuestos presentes en el diesel.

Proponer un método de desulfurización antes y después de la extracción con solvente, como por ejemplo utilizar este método después de un hidrotratamiento, y posteriormente hacer una adsorción con alguna alúmina, esto bajaría la necesidad de utilizar grandes volúmenes de solvente y agente oxidante.

Optimizar las condiciones de operación en la etapa de recuperación de las sulfonas o proponer un método paralelo a la destilación para conseguir tal fin, uno de los recomendados por la literatura es la cristalografía.

Cuantificar y caracterizar las especies de sulfonas formadas para su posterior utilización en diferentes procedimientos de la industria.

BIBLIOGRAFIA

1. Aida et al, European Patent 0565324 A1. 2000.
2. AECC. 2000. Response by AECC to European Commission consultation on the need to reduce the sulphur content of petrol & diesel fuels below 50 parts per million. Brussels: Association for Emissions Control by Catalyst.
3. Albritton, D. L., et al, 2001. Technical summary of Climate change 2001: The scientific basis. Geneva: Intergovernmental Panel on Climate Change.
4. Ayala M. et al., 1998. Biocatalytic oxidation of fuel as an alternative to biodesulfurization. Fuel Processing Technology 57. 101-111.
5. Belato, D. A. et al. Hydrocracking – A way to produce high quality low sulphur middle distillates. Paper presented at the 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, September 1–5.
6. Bharvani R. R.; Henderson R. S. 2002. Revamp your hydrotreater for deep desulfurization. Hydrocarbon Processing February. 61-64.
7. Bonde S. E., et al, 1999. DMSO Extraction of Sulfones from Selectively Oxidized Fuels. Paper presented at 217th National Meeting, American Chemical Society. Anaheim, CA, marzo 21-25.
8. Bonde S. E., et al, 2000. Selective Oxidation and extraction of Sulfur-Containing Compounds to Economically Achieve Ultra-Low Proposed Diesel Fuel Sulfur Requirements. Paper presented at 219th National Meeting, American Chemical Society. San Francisco, CA, marzo 26-31.
9. Birch, C. H. and R. Ulivieri. 2000. ULS gasoline and diesel refining study. Houston: Purvin & Gertz Inc.

10. Collins F. M. et al, 1997. Oxidative desulphurisation of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *Journal of molecular catalysis, chemical* 117, 397-403.
11. EDGAR. 2001. Emission database for global atmospheric research, version 3.2. Primarily referencing: Olivier, J. G. J., and J. J. M. Berdowski. 2001. Global emissions sources and sinks. In *The Climate System*, ed. J. Berdowski, R. Guicherit, and B. J. Heij, 33–78. Lisse: A.A. Balkema Publishers/Swets & Zeitlinger Publishers.
12. EPA. 1999. *Regulatory Impact Analysis – Control of air pollution from new motor vehicles: Tier 2 motor vehicle emissions standards and gasoline sulfur control requirements*. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.
 - a. 2000a. Technical support document: Control of emissions of hazardous air pollutants from motor vehicles and motor vehicle fuels. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.
 - b. 2000b. *Regulatory Impact Analysis: Heavy-duty engine and vehicle standards and highway diesel fuel sulfur control requirements*. Washington, D.C.: U.S. Environmental Protection Agency.
13. Fengtao Z. et al, 1999. Caustic Extract of Diesel: Their Effect on the Stability of Color. Paper presented at 217th National Meeting, American Chemical Society. Anaheim, CA, marzo 21-25.
14. Funakoshi, et al, .U.S. Patent 5753102 (1998).
15. Gilman, H. et al, 1952. The Oxidation of Dibenzothiophene and Phenoxathiin with Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 74. 2021.
16. Gugele, B., and M. Ritter. 2002. *Annual European community CLRTAP emission inventory 1990–99*. Copenhagen: European Environment Agency.

17. Herbstman S. et al., U.S. Patent 3565793 (1971).
18. Hirai T., et al, 1996. Desulfurization Process for Dibenzothiophenes from Light Oil by Photochemical Reaction and Liquid-Liquid Extraction. *Ind. Eng. Chem.* Vol. 35, 586-589.
19. Hirai T., et al, 1997. Effect of Photosensitizer and Hydrogen Peroxide on Desulfurization of Light Oil Photochemical Reaction and Liquid-Liquid Extraction. *Ing. Eng. Chem.* Vol. 36, 530-533.
20. Jacobson, M. Z. 2002. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research* 107: ACH 16-1–22.
21. Komasaawa I. et al, 1999. Identification of Desulfurization Products in the Photochemical Desulfurization Process for Benzothiophenes and Dibenzothiophenes from Light Oil Using an Organic Two-Phase Extraction System. *Ind. Eng. Chem.* Vol. 38, 3300-3309.
22. Nero V.P. et al, 2003. Developing Desulfurisation Hydrocarbon Engineering. November. 52-54
23. Meguerian G. H. U.S. Patent 787914 (1955).
24. Miller R. B. et al, 2000. Treating options to meet clean fuel challenges. Paper presented at the European Refining Technology Conference, Rome 13-15.
25. Mushrush G. W. et al, 1999. A review of the oxidation reactions of organo-sulfur compounds related to middle distillate fuels. . Paper presented at 217th National Meeting, American Chemical Society. Anaheim, CA, marzo 21-25.
26. Mushrush G. W. et al, 1999. Instability Chemistry of Middle Distillate and Fuel Oils. Paper presented at 217th National Meeting, American Chemical Society. Anaheim, CA, marzo 21-25.

27. Otsuki S. et al., 2000. Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction. *Energy and Fuels*, Vol: 14 1232-1239
28. Shiraishi Y., et al, 1998. A Deep Desulfurization Process for Light Oil by Photochemical Reaction in an Organic Two-Phase Liquid-Liquid Extraction System. *Ind. Eng. Chem.* Vol. 37, 203-211.
29. Shiraishi Y., et al, 1999. Visible Light-Induced Deep Desulfurization Process for Light Oils by Photochemical Electron-Transfer Oxidation in an Organic Two-Phase Extraction System. *Ind. Eng. Chem.* Vol. 38, No. 9. 3310-3318
30. Shiraishi Y., et al, 1999. A Deep Desulfurization Process for Light Oil By Photosensitized Oxidation Using a triplet Photosensitizer and Hydrogen Peroxide in an Oil/Water Two – Phase Liquid- Liquid Extraction System. *Ind. Eng. Chem.* Vol 38 No4 1589-1595.
31. Shiraishi Y., et al, 2001. Photochemical Desulfurization and Denitrogenation Process for Vacuum Gas Oil Using an Organic Two-Phase Extraction System. *Ind. Eng. Chem.* Vol. 40, 293-303.
32. Street R. D. et al, 2002. Optimising potencial returns. *Hydrocarbon Engineering*. Marzo 2002.
33. Tam P. S. et al., 1990. Desulfurization of Fuel Oil by Oxidation and Extraction. 1. Enhancement of Extraction Oil Yield. *Ind. Eng. Chem.* Vol: 29, 321-324.
34. Xiao-dong, G., et al, 2002. SSHT process: A low cost solution for low sulfur and low aromatic diesel. Paper presented at the 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, September 1–5.
35. Zannikos, E.; Lois S. 1995. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. *Fuel Processing Technology* 42. 35-45.
36. Gore w. U.S. Patent 6160193

APENDICE A ESPECIFICACIONES DEL DIESEL

Tabla A1. Especificaciones del diesel corriente.

DIESEL CORRIENTE (ACPM)				
CLASE: COMBUSTIBLE AUTOMOTOR INDUSTRIAL				
GRADO: No. 4				
REFERENCIA: ASTM D 975 / NTC 1438 (Norma Técnica Colombiana)				
PROPIEDADES METODO UNIDADES ESPECIFICACION				
	Norma	Unidades	Min	Max
AZUFRE TOTAL	D 4294	g/100g		0,45
AROMÁTICOS	D 5186	mL/100mL		35
ÍNDICE DE CETANO	D 4737 [2]		45	
CORROSIÓN AL COBRE, 3H A 50°C	D 130			2
COLOR ASTM	D 1500			3
MICRO-CARBÓN RESIDUAL (10% FONDOS)	D 4530 [3]	g/100g		0,2
GRAVEDAD API	D 4052 [4]	API	Reportar	
VISCOSIDAD A 40°C	D 445	mm ² /s	1,9	5
DESTILACIÓN	D86			
PUNTO INICIAL DE EBULLICIÓN		°C	Reportar	
TEMP. 50% VOLUMEN RECOBRADO		°C		300
TEMP. 90% VOLUMEN RECOBRADO		°C		360
PUNTO FINAL DE EBULLICIÓN		°C		390
AGUA Y SEDIMENTO	D 1795	mL/100mL		0,05
PUNTO DE FLUIDEZ	D 5949 [5]	°C		4
PUNTO DE INFLAMACIÓN	D 93	°C	52	
CENIZAS	D 482	g/100g		0,01

FUENTE: www.ecopetrol.com.co

Tabla A2. Especificaciones del diesel Premium

DIESEL PREMIUM No.2 (Bajo azufre)				
CLASE: COMBUSTIBLE AUTOMOTOR E INDUSTRIAL				
GRADO: 2 D				
REFERENCIA: ASTM D 975				
PROPIEDADES METODO UNIDADES ESPECIFICACION				
AZUFRE TOTAL	D 4294 [1]	g/100g		0,1
AROMATICOS	D 5186	mL/100mL		35
INDICE DE CETANO	D 4737 [2]		45	
CORROSION AL COBRE, 3H A 50°C	D 130			2
COLOR ASTM	D 1500			2
MICRO-CARBON RESIDUAL (10% FONDOS)	D 4530 [3]	g/100g		0,2
GRAVEDAD API	D 4052 [4]	API	Reportar	
VISCOSIDAD A 40°C	D 445	mm ² /s	1,9	4,1
DESTILACION	D86			
PUNTO INICIAL DE EBULLICIÓN		°C	Reportar	
TEMP. 90% VOLUMEN RECOBRADO		°C	282	338
PUNTO FINAL DE EBULLICIÓN		°C		360
AGUA Y SEDIMENTO	D 1795	mL/100mL		0,05
PUNTO DE FLUIDEZ	D 5949 [5]	°C		4
PUNTO DE INFLAMACION	D 93	°C	52	
CENIZAS	D 482	g/100g		0,01

FUENTE: www.ecopetrol.com.co

Tabla A3. Especificaciones del diesel marino.

DIESEL MARINO				
CLASE: ACEITE COMBUSTIBLE PARA MOTORES				
PROPIEDADES METODO UNIDADES ESPECIFICACION				
AGUA Y SEDIMENTO	D 96	mL/100mL		0,2
AZUFRE	D 2622 [1]	g/100g		0,9
CENIZAS	D 482	g/100g		0,01
COLOR	D 1500		Azul	
DESTILACION	D86			
Temp. 50% volumen recobrado		°C		340
GRAVEDAD API	D 4052 [2]		Reportar	
INDICE DE CETANO	D 4737 [3]		45	
PUNTO DE INFLAMACION	D 93	°C(°F)	60(126)	
MICRO-CARBON RESIDUAL (10% FONDOS)	D 4530 [4]	g/100g		0,2
SEDIMENTO SUSPENDIDO		mL/100mL		3
VISCOSIDAD	D 445	mm ³ /s		8

FUENTE: www.ecopetrol.com.co

APENDICE B ESPECIFICACIONES DE LOS REACTIVOS

1. ETANOL

El etanol fue comprado a PROQUIMORT con las siguientes características:

Producto: Alcohol Etilico Anhidro Impotabilizado

Número de Lote: 200302170010

Fecha de manufactura: 17/02/03

Fecha de expiración: 07/02/05

Descripción: Líquido transparente, olor característico.

Tabla B.1 Especificaciones del etanol

Análisis	Unidades	Especificaciones		Resultados
		Mínimo	Máximo	
Acidez	%m/m	0,0000	0,0020	0,0010
Ciclohexano	%m/m	0,000	0,100	0,013
Color	APHA	0	10	10
Densidad Relativa 20/20°C		0,7893	0,7943	0,7927
Dietilftalato	%v/v	0,5	0,7	0,5
Pureza	%m/m	99,00	100,00	99,14
Humedad	%m/m	0,000	0,500	0,065

2. ÁCIDO SULFURICO

El ácido sulfúrico fue comprado en CONQUIMICA S.A. con las siguientes especificaciones:

Producto: Ácido Sulfúrico

Lote: 080303

Tabla B-2. Especificaciones del ácido sulfúrico.

Propiedad	Especificación	Resultado
Concentración (%)	98 min	98
Hierro (Como Fe), ppm	100 ppm, max	16
Selenio, ppm	30 ppm, max	0
Densidad, g/ml	1,82-1,83	1,83
Dióxido de azufre, ppm	30 ppm, max	13
Aspecto	Lig. Turbio	No pasa

3. SODA CAÚSTICA.

La soda cáustica fue comprada en Manuchar n. v. (Bélgica) con las siguientes especificaciones:

Producto: Soda cáustica escamas al 98% (IMCO 8 UN 1823 PG II)

Lote: 030210

NaOH : 99,20%

Na₂CO₃: 0,55%

NaCl : 0,06%

Fe₂O₃ : 0,005%

4. ÁCIDO ACETICO

El ácido acético fue comprado en PROQUIMORT con las siguientes especificaciones:

Producto: Ácido acético glacial catalítico

Lote: 06180331

Tabla B-3 Especificaciones del ácido acético.

Análisis	Resultados	Especificaciones
Pureza % m/m	99,56	99,50 % min.
Humedad % m/m	0,12	0,50 % máx.
Gravedad específica	1,050	1,049 min-1,055 max
Color (unidad apha)	10	10 max
apariencia	cumple	Liq. Transparente
olor	cumple	Característico

APENDICE C COSTOS DE LA PRUEBAS REALIZADAS

Para calcular los costos del proceso, nos valimos del valor comercial de cada uno de los reactivos e insumos.

Las tablas C1, C2 Y C3 muestran los costos de los reactivos e insumos utilizados en cada etapa

Tabla C1. Costos de los reactivos en la oxidación a diferentes excesos de ácido peroxiacético.

% Exceso	0	10	15	20	25	30	40	50	60
Costo CH ₃ COOH al 50 %	36,73	40,40	42,23	44,07	45,91	47,74	51,41	55,09	58,76
% H ₂ O ₂	18,87	20,76	21,70	22,64	23,58	24,53	26,42	28,30	30,20
% H ₂ SO ₄	2,32	2	32	2	32	2	32	2	32
Costo Total (Pesos)	57,91	63,47	66,25	69,03	71,81	74,59	80,15	87,71	91,27

Tabla C2. Costos de los insumos en la etapa del lavado.

TIPO DE LAVADO	Insumo	gramos	costo	Costo Total
LAVADOS CON AGUA 5 LAVADOS 1:1	Agua	2.857	2386,29	2386,29
LAVADOS CON SODA	Agua	1.142,	954,5	954,7
	Soda	0,5	0,232	

Tabla C3. Costos de los insumos en la etapa de la extracción.

Relación Etanol/Diesel	Número de Lavados	% de Diesel Recuperado	g Etanol gastados	Costo (pesos)
2/1	1	59%	926,83	2709,31
1/1	1	76%	463,41	1354,65
	2	60,8%	926,83	2709,31
	3	51%	1390,24	4063,96
0,5/1	1	87%	463,41	1354,65
	4	57.3%	926,83	2709,31

Teniendo en cuenta las tablas anteriores se procedió a calcular el costo de cada una de las pruebas a las que se le determinó su contenido de azufre. Los resultados se muestran en la tabla C4.

Tabla C4. Costo de las pruebas a las que se les determinó su contenido de azufre.

No Prueba	0	1	4	5	6	7	8	9
Costo (\$)	357,5	4109,2	4079,4	4087,8	4109,2	4109,2	5463,9	2754,6

Un análisis genérico puede decirnos que el mayor gasto a realizar es el del ácido peroxiacético, ya que el etanol y el agua destilada es reutilizable casi en su totalidad. El costo resulta relativamente alto debido a que cada prueba se realizó con reactivos e insumos puros y no se reutilizaron en posteriores pruebas.

APENDICE D ANTECEDENTES DE LA OXIDACION Y EXTRACCION CON SOLVENTE

Tabla C1. Antecedentes de la oxidación y extracción con solvente.

OXIDACION			
Dennis Alexander	US2749228	1956	Oxidación peroxido
Willian L.	US3135680	1964	Oxidante: Dióxido de nitrógeno
Jhon Frederick	US3341448	1967	Oxidación: Peróxido de hidrógeno e hidrotatamiento. Tratamientos complementarios
Sheldon	US3565793	1971	Oxidante: Terbutil hidroperóxido
KVB Engineering, Inc	US3847800	1974	Oxidante: Oxido nitroso. Extracción con solvente
Gulf Research & Development Company	US4280818	1981	Oxidación: Ácido nítrico. Extracción con solvente
Department of chemical engineering, University of Massachusetts		1990	Oxidante: Oxido de nitrógeno, extracción con Butirolactona.
FUNAKOSHI IZUMI (JP); AIDA TETSUO (JP)	EP 565324	1993	oxidación, separación por extracción, destilación y adsorción
Laboratory of fuel Technology and lubricants, National Technical University of Athens		1995	Oxidantes: Ácido acético, Peroxido de hidrogeno. DMF NMP, metanol. Mejor oxidar luego extraer.
B.P. Chemicals		1997	Oxidante Peroxido de hidrogeno, ácido fosfotungstico
Exxon Research and Engineering Company	US5910440	1999	Oxidante: Rhodococcus species ATCC 55309
Department of chemical engineering, Tokyo university.		2000	Oxidantes: Peroxido de hidrogeno, ácido fórmico Solventes: DMF, metanol, acetónitrilo
EXTRACCION			
General Sekiyu Kabushikikaisha (JP)	US5494572	1996	Desulfurización desnitrificación con solventes orgánicos que contienen nitrógeno
Funakoshi (JP)	US5753102	1998	Solventes que no excedan el punto de ebullición del hidrocarburo

FUENTE: DIESEL FUEL OILS, 1998, OCT.98, NIPER-207 PPS 98/5

ANEXOS A
INFORME DE RESULTADOS DE LA CUANTIFICACION DE COMPUESTO
AZUFRADOS DE SIETE MUESTRAS DE ACEITE PARA MOTOR POR
HRGC/FPD

**INFORME DE RESULTADOS DE LA CUANTIFICACIÓN DE
COMPUESTOS AZUFRADOS EN SIETE MUESTRAS DE ACEITE
PARA MOTOR POR HRGC/FPD**

1. DATOS GENERALES

ENTIDAD SOLICITANTE: Nancy Yesenia Ortiz Cáceres y Carlos Augusto
Castellanos

NOMBRE DE LA(S) MUESTRA(S): "ACPM 0", "ACPM 4", "ACPM 5", "ACPM 6",
"ACPM 7", "ACPM 8" y "ACPM 9"

ANÁLISIS SOLICITADO(S): Cuantificación de compuestos azufrados

FECHA: Octubre 20 del 2004

No DE SERVICIO(S): 981285

2. DESCRIPCIÓN DEL ANÁLISIS

El análisis de las muestras de aceite enviadas se realizó por cromatografía de gases de alta resolución con detector fotométrico de llama (HRCG/FPD).

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 ANÁLISIS POR HRGC/FPD

Una alícuota (50 μ L) de la muestra de aceite para motor se transfirió a un tubo de reacción de PP (1.5 mL), se adicionó un volumen (16 μ L) de una solución *stock* de diazinón (5000 mg/L) como estándar interno y se diluyó y aforó con diclorometano grado HPLC (1 mL). Esta solución se transvasó a un vial estándar (2 mL) para GC. Se tomó 1 μ L de esta solución para su análisis cromatográfico.

3.2 PARÁMETROS ANALÍTICOS

3.2.1 Equipo cromatográfico

HRGC/FPD Modelo: HP 5890 A Series II (Hewlett-Packard, Palo Alto, California, USA)

Detector: FPD Temperatura: 250 °C

Horno Temperatura inicial: 50 °C tiempo inicial: 5 min

a 5 °C/min hasta 250 °C durante: 5 min

Columna Longitud (m): 30 d.i (mm): 0.25

Fase: 5 %-fenil-poli(metilsiloxano) Espesor(μm): 0.25

Velocidad del gas de arrastre: 1 mL/min (70 °C)

Presión de entrada de columna: 100 kPa

Inyector Manual: ---- Automático: HP 7683

Split: 10 mL/min *Splitless*: ---- Relación *split*: 11:1

Temperatura (°C): 250

Volumen de inyección (μL): 1.0

Gases Carrier: Helio (99.995%) Nitrógeno (mL/min): 22

Aire (mL/min): 103 Mezcla Ar/CH₄ (mL/min): ----

Hidrógeno (mL/min): 76

4. RESULTADOS

Para la cuantificación de los compuestos azufrados en las muestras de aceite, se empleó la técnica de estandarización interna. Para ello, se utilizó diazinón como patrón interno.

La concentración calculada de compuestos azufrados para las muestras bajo estudio, se determinó según la **Ecuación 1**:

$$C_x = \frac{A_x C_c}{A_c} \times FD \quad (1)$$

Donde:

A_c : Área cromatográfica (cuentas) del patrón interno;

C_c : Concentración (mg/L) conocida del patrón interno;

A_x : Área cromatográfica total (cuentas) de los componentes determinados en la muestra bajo estudio;

C_x : Concentración total (mg/L) de los componentes determinados en la muestra bajo estudio;

FD: Factor de dilución (20).

En la **Tabla 1** se reportan los resultados de la cuantificación de los compuestos azufrados en las muestras de ACPM (por cuadruplicado), enviadas por los estudiantes Ortiz y Castellanos.

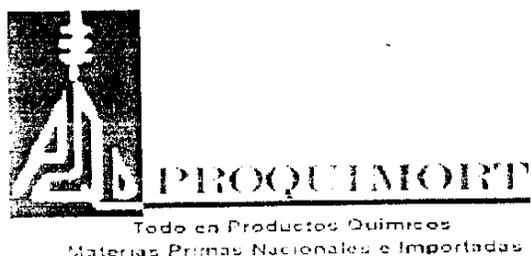
En el **Anexo** se adjuntan los perfiles cromatográficos obtenidos por HRGC/FPD de las muestras de ACPM.

Tabla 1. Cuantificación de compuestos azufrados en siete muestras de ACPM, enviadas por los estudiantes Nancy Ortiz y Carlos Castellanos.

Muestra	Concentración de compuestos azufrados, mg/L	
	Mediciones*	Promedio
ACPM 0	4466	4374 ± 106
	4414	
	4393	
	4221	
ACPM 4	989	974 ± 22
	951	
	959	
	995	
ACPM 5	992	964 ± 19
	959	
	947	
	958	
ACPM 6	961	980 ± 14
	984	
	979	
	995	
ACPM 7	269	285 ± 15
	303	
	291	
	278	
ACPM 8	148	150 ± 10
	162	
	151	
	138	
ACPM 9	1087	1091 ± 42
	1041	
	1145	
	1091	

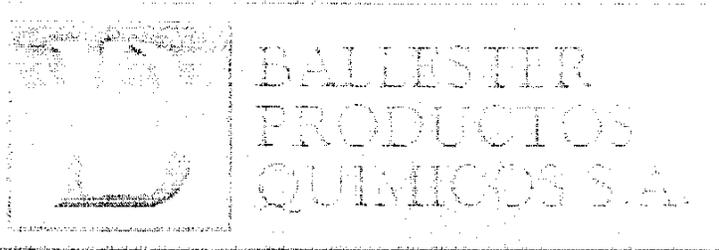
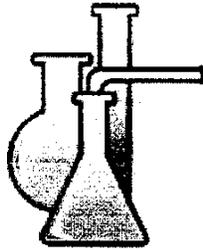
* Las mediciones se efectuaron por cuadruplicado

ANEXO C
COTIZACION DE LOS REACTIVOS E INSUMOS PARA LA
EXPERIMENTACION



26 de Octubre de 2004

Nombre	Cantidad Kg	Valor Unitario	Iva	Valor Total
ACIDO ACÉTICO	60	\$ 3,240	16%	\$ 225,504
HIDROXIDO DE SODIO U.S.P.	25	\$ 2,000	16%	\$ 348,000
ACIDO BÓRICO POLVO	25	\$ 2,000	16%	\$ 58,000
ACIDO FORMICO	70	\$ 2,450	16%	\$ 198,940
ACIDO NITRICO (54 %)	30	\$ 710	16%	\$ 24,708
ALCOHOL ETILICO ANHIDRO	160	\$ 2,520	16%	\$ 467,712
ALCOHOL ETILICO IMPOTABLE 96 %	162	\$ 2,080	16%	\$ 390,874
PEROXIDO DE HIDROGENO NACIONAL AL 35%	69	\$ 1,250	16%	\$ 100,050
PEROXIDO DE HIDROGENO IMPORTADO AL 50%	72	\$ 1,470	16%	\$ 122,774
AGUA DESSTILADA	20	\$ 720	16%	\$ 16,704
			TOTAL	\$1.953,266



Haga click para ver el mapa

**Calle 47 N° 5461 (ex Combet)
(1653) Villa Ballester - Buenos Aires
Tel.: 4768-0227 y líneas rotativas
Tel/Fax: 4764-1710**

E-mail: ballester@datamarkets.com.ar

Producto	Envase	Origen	Categoría	Precio U\$S
ACIDO ACETICO DIL. 99% X KG.	60	NACIONAL	ACIDOS	1.09
ACIDO FORMICO 90 % X KG.	70	ALEMAN	ACIDOS	1.20
ACIDO NITRICO COMERCIAL X KG.	200	BRASIL	ACIDOS	0.43
ACIDO SULFURICO COM. 98% X KG.	300	NACIONAL	ACIDOS	0.29
AGUA DESTILADA X L.	200	NACIONAL		0.09
ALCOHOL BUTILICO X L	200	BRASIL	ALCOHOLES	1.26
ALCOHOL ETILICO 96° X L.	200	NACIONAL	ALCOHOLES	0.42
ALCOHOL METILICO (ITC) X L.	200	NACIONAL	ALCOHOLES	0.42
SODA CAUSTICA PERLAS 99.9 % X KG	200	NACIONAL		0.47