

**IMPREGNACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM]BF₄ SOBRE LA ZEOLITA
ZSM-5 Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD EN LA DESULFURACIÓN
OXIDATIVA DE UNA MEZCLA MODELO DE ACEITE PIROLÍTICO DE
LLANTAS USADAS**

**DIANA CAROLINA NAVAS GONZÁLEZ
MARTHA LILIANA RUIZ NIEVES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

**IMPREGNACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM]BF₄ SOBRE LA ZEOLITA
ZSM-5 Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD EN LA DESULFURACIÓN
OXIDATIVA DE UNA MEZCLA MODELO DE ACEITE PIROLÍTICO DE
LLANTAS USADAS**

**DIANA CAROLINA NAVAS GONZÁLEZ
MARTHA LILIANA RUIZ NIEVES**

**Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Ph.D Verónica García Rojas
Directora**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2016

Este proyecto es dedicado a Dios por darme la fortaleza y permitirme llegar a disfrutar de esta nueva etapa de mi vida. A toda mi familia por su apoyo y comprensión, pero especialmente a mis padres por el amor, la motivación y la ayuda en los momentos más difíciles.

A Miller Carrero por estar presente al final de esta etapa llena de obstáculo y adversidades, en que la que pude contar con su comprensión y motivación para realizar este proyecto.

A mis amigos y compañeros de carrear por la ayuda, el apoyo y las enseñanzas que me brindaron durante todos estos años.

Diana Carolina Navas González.

A:

Dios, por permitirme cumplir esta meta, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente en los diferentes obstáculos que se presentaron a lo largo de mis estudios.

Mis padres, Carlos Ruiz Cárdenas y Martha Nieves Hernández, por su amor y apoyo incondicional, por darme ánimo y motivarme a seguir en los momentos que pensé no poder continuar.

Mis hermanos, Carlos, William y Sebastián, por ayudar a formar mi carácter, por siempre estar dispuestos a ayudarme y en especial por permitirme ser tía de Santi, María José, Isabela y Maximiliano, quienes lograban hacerme olvidar del estrés y el cansancio con sonrisas y juegos.

A Iván Gutiérrez, por el cariño y la comprensión brindada durante los últimos años, por hacerle frente a mi carácter en mis momentos más oscuros e inspirarme a ser mi mejor versión. Sin ti nada de esto sería posible.

A Diana Navas, por ser una compañera excepcional durante el desarrollo de esta investigación, por tenerme paciencia a mí y a mis quebrantos de salud y siempre estar dispuesta a brindarme una mano.

A mi familia en general, por apoyarme, animarme, brindarme cariño y motivos para ser feliz y apasionada.

Martha Lilitiana Ruiz Nieves

AGRADECIMIENTOS

A la profesora Verónica García por el apoyo, la motivación, por poner a nuestra disposición su conocimiento, por aconsejarnos en los momentos de duda y por permitir que nos encargáramos de desarrollar esta investigación.

Adicionalmente, agradecemos a los laboratorios de: Difracción de Rayos X, Espectroscopia LE, al Centro de Investigaciones en Catálisis y a la escuela de Química de la Universidad Industrial de Santander, así como al Laboratorio del Instituto Tecnológico Metropolitano de Medellín, especialmente a los Docentes Robinson Buitrago y Karen Cacia Madero por la colaboración prestada en el desarrollo de esta investigación.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	17
1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	20
1.1 TECNOLOGÍAS DE DESULFURACIÓN.....	20
1.1.1 Hidrodesulfuración (HDS).....	20
1.1.2 Biodesulfuración (BDO).....	20
1.1.3 Desulfuración extractiva (EDS).....	20
1.1.4 Desulfuración oxidativa (ODS).....	21
1.2 LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA DESULFURACIÓN.....	22
1.2.1 Desulfuración extractiva con líquidos iónicos.....	24
1.2.2 Desulfuración oxidativa con líquidos iónicos.....	24
1.3. LÍQUIDOS IÓNICOS SOPORTADOS EN MATERIALES POROSOS.....	25
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	27
2.1 REACTIVOS Y MATERIALES	27
2.2 PREPARACION DEL MATERIAL IMPREGNADO.....	27
2.2.1 Selección del material a anclar.....	27
2.2.1.1 Selección de la zeolita.....	27
2.2.1.2 Selección del IL.....	28
2.2.2 Proceso de impregnación.....	28
2.2.2.1 Desgasificación.....	28
2.2.2.2 Impregnación.....	29
2.2.2.3 Extracción.....	29
2.3 CARACTERIZACIÓN.....	30
2.3.1 DRX.....	30
2.3.2 IR.....	30
2.3.3 ATG.....	30
2.3.4 Adsorción-desorción de N ₂	30

2.4 PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA	31
2.4.1 Preparación de la mezcla modelo.....	31
2.4.2 Condiciones de reacción.....	31
2.4.2.1 Desulfuración oxidativa en presencia de la zeolita ZSM-5.....	31
2.4.2.2 Desulfuración oxidativa en presencia del líquido iónico.....	32
2.4.2.3 Desulfuración oxidativa en presencia del anclaje.	32
2.4.3 Cuantificación de los compuestos azufrados.....	32
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
3.1 CARACTERIZACIÓN.....	33
3.1.1 DRX.....	33
3.1.2 IR.....	34
3.1.3 ATG.....	35
3.1.4 Adsorción-desorción de N ₂	36
3.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD EN LA ODS	37
3.2.1 Mezcla modelo para aceite pirolítico – BTH.....	37
3.2.1.1 Desulfuración oxidativa en presencia de la zeolita ZSM-5.....	37
3.2.1.2 Desulfuración oxidativa en presencia del líquido iónico.....	38
3.2.1.3 Desulfuración oxidativa en presencia del anclaje.	38
3.2.2 Mezcla modelo para aceite pirolítico – DBT.....	39
3.2.2.1 Desulfuración oxidativa en presencia de la zeolita ZSM-5.....	39
3.2.2.2 Desulfuración oxidativa en presencia del líquido iónico.....	40
3.2.2.3 Desulfuración oxidativa en presencia del anclaje.	41
4. CONCLUSIONES	43
5. RECOMENDACIONES.....	44
REFERENCIAS	45
BIBLIOGRAFÍA.....	57
ANEXOS.....	58

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de reacción	21
Figura 2. Estructura cationes más comunes en los IL	23
Figura 3. Aniones más comunes de en IL.....	23
Figura 4. Esquema del proceso de impregnación.....	28
Figura 5. Montaje empleado en el proceso de impregnación del IL en la zeolita	29
Figura 6. Difractogramas de la zeolita ZSM-5 antes y después de la impregnación bajo diferentes proporciones IL/zeolita	33
Figura 7. Espectros IR del líquido iónico [BMIM]BF ₄ , zeolita ZSM-5 y sólidos impregnados (IL/zeolita: 0.1, 0.5, 1).....	34
Figura 8. Termogramas y derivada del %peso vs. Temperatura para A) IL [BMIM]BF ₄ B) zeolita ZSM-5	35
Figura 9. Variación en el contenido de BTH en los sistemas ZSM-5 y ZSM-5/H ₂ O ₂	37
Figura 10. Variación en el contenido de BTH en los sistemas IL y IL/H ₂ O ₂	38
Figura 11. Efectos de los anclajes IL/ZSM-5 en el sistema ODS para la molécula de BTH.....	39
Figura 12. Variación en el contenido de DBT en los sistemas ZSM-5 y ZSM-5/H ₂ O ₂	40
Figura 13. Variación en el contenido de DBT en los sistemas IL y IL/H ₂ O ₂	40
Figura 14. Efectos de los anclajes IL/ZSM-5 en el sistema ODS para la molécula de DBT.....	41

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Porcentaje de remoción utilizando EDS y ODS con cinco ILs diferentes	25
Tabla 2. Porcentaje de líquido iónico soportado	36
Tabla 3. Propiedades texturales de la zeolita no modificada y las muestras impregnadas.	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo A. Condiciones y cantidad de catalizador para la desulfuración oxidativa de compuestos azufrados usando H_2O_2 como agente oxidante.	58
Anexo B. Rampa de calentamiento de la mezcla modelo empleando BTH para la cromatografía de gases.	59
Anexo C. Rampa de calentamiento de la mezcla modelo empleando DBT para la cromatografía de gases.	60
Anexo D. Bandas y modos de vibración IR del (A) líquido iónico [BMIM]BF ₄ y (B) zeolita ZSM-5.....	61
Anexo E. Termogramas de las muestras impregnadas con relación IL/zeolita: 1, 0.5, 0.1	62

LISTA DE ABREVIATURAS

BDO	Biodesulfuración
[BMIM]	1-butil-3-metilimidazolio
BTH	Benzotiazol
DBT	Dibenzotiofeno
EDS	Desulfuración extractiva
HDS	Hidrodesulfuración
IL	Líquido iónico
ODS	Desulfuración oxidativa
[OMIM]	1-octil-3-metilimidazolio
[PMIM]	1-metil-3-(trimetoxisililpropil)-imidazolio

RESUMEN

TÍTULO: IMPREGNACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM]BF₄ SOBRE LA ZEOLITA ZSM-5 Y EVALUACIÓN DE SU ACTIVIDAD EN LA DESULFURACIÓN OXIDATIVA DE UNA MEZCLA MODELO DE ACEITE PIROLÍTICO DE LLANTAS USADAS.¹

AUTORES: DIANA CAROLINA NAVAS GONZÁLEZ, MARTHA LILIANA RUIZ NIEVES.²

PALABRAS CLAVES: Líquido iónico (IL), zeolita, impregnación, extracción Soxhlet, desulfuración oxidativa (ODS), benzotiazol (BTH), dibenzotiofeno (DBT), cromatografía.

DESCRIPCIÓN:

En este trabajo se presentan los resultados de la impregnación del líquido iónico (IL) [BMIM]BF₄ sobre la zeolita ZSM-5 en tres relaciones máxicas IL/zeolita (0.1, 0.5, 1) y la evaluación de su actividad en la desulfuración oxidativa, usando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

El proceso de anclaje se realizó en tres etapas: La desgasificación de la zeolita en atmósfera inerte a 220°C durante 24 horas, la impregnación del líquido iónico usando dicloroetano como solvente a 40°C por 8 horas y en último lugar, la remoción del exceso de IL mediante extracción Soxhlet utilizando tolueno a 140°C por 5 horas. Las propiedades estructurales y fisicoquímicas de los materiales fueron caracterizadas mediante DRX, espectroscopia IR, Adsorción-desorción de N₂ y ATG. Los resultados de caracterización demuestran que el líquido iónico queda anclado sobre la zeolita de forma satisfactoria, incluso después de la extracción Soxhlet, sin causar modificaciones en la estructura del sólido.

Para la evaluación ODS se formularon siete sistemas de reacción (ZSM-5; ZSM-5/H₂O₂; IL; IL/H₂O₂; IL/ZSM-5/H₂O₂ en tres relaciones), empleando un reactor tipo batch y una mezcla modelo de aceite pirolítico, preparado con tolueno y el compuesto azufrado, DBT o BTH, con una concentración de azufrados de 2700 ppm. Las condiciones de reacción: temperatura, relación oxidante/carga, tiempo de reacción y agitación fueron de 75°C, 0.3 v/v, 5 h y 500 rpm. La variación del contenido de BTH y DBT en el transcurso de la reacción fue determinada por cromatografía de gases. Finalmente, los resultados de la evaluación ODS muestran que la remoción de los compuestos organosulfurados utilizando los sistemas objeto de estudio, está determinada por la naturaleza de la molécula azufrada, en términos de su tamaño y polaridad.

¹ Proyecto de grado

² Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Ph.D. Verónica García Rojas.

ABSTRACT

TITLE: IMPREGNATION OF IONIC LIQUID [BMIM]BF₄ ON ZSM-5 ZEOLITE AND EVALUATION OF ITS ACTIVITY IN THE OXIDATIVE DESULFURIZATION OF A MODEL MIXTURE OF OIL PYROLYSIS OF USED TIRES ³

AUTHOR: DIANA CAROLINA NAVAS GONZÁLEZ, MARTHA LILIANA RUIZ NIEVES.⁴

KEYWORD: Ionic Liquid (IL), zeolite, impregnation, extraction Soxhlet, oxidative desulfurization (ODS), benzothiazole (BTH), dibenzothiophene (DBT), chromatography.

DESCRIPCIÓN:

This paper presents the results of impregnation of ionic liquid (IL) [BMIM]BF₄ to zeolite ZSM-5 in three mass ratios IL/zeolite (0.1, 0.5, 1) and they evaluation of the activity in oxidative desulfurization, using hydrogen peroxide as oxidizing agent.

The process of impregnation was carried out in three stages: zeolite degasification in inert atmosphere at 220°C for 24 h, ionic liquid impregnation using dichloroethane as solvent at 40°C for 8 hours and finally, excess of IL was removed by Soxhlet extraction with toluene at 140°C for 5 hours. The structural and physicochemical properties of materials were characterized by XRD, IR spectroscopy, surface area BET and TGA. Characterization results show that ionic liquid affixed satisfactorily to zeolite even after Soxhlet extraction process, without causing any changes in the structure of the solid.

Seven systems of reaction (ZSM-5; ZSM-5/H₂O₂; IL; IL/H₂O₂; IL/ZSM-5/H₂O₂) were used for evaluation ODS. For that, a mixture model of oil pyrolytic with a concentration of sulphur of 2700 ppm was prepared by dissolving dibenzothiophene or benzothiazole in toluene. The reactions were done in a batch reactor. Reaction conditions: temperature, oxidant/oil volumen ratio, reaction time and stirred speed were 75°C, 0.3 v/v, 5 h and 500 rpm, respectively. Content of sulphur in the upper layer of the model oil phase was analyzed directly by GC-FID. Finally, the ODS evaluation results show that the sulfur removal is affected by the nature of the sulfur molecules (size and polarity).

³ Degree work

⁴ Physics-chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Advisor: Ph.D Verónica García Rojas

INTRODUCCIÓN

El desmesurado consumo energético por parte de los países desarrollados, ha causado que la sociedad dependa de los combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural) para suplir sus necesidades. Entre estos combustibles, los carburantes obtenidos del petróleo constituyen la principal fuente de energía ya que satisfacen el 80% de la demanda mundial. No obstante, sus depósitos son limitados y no renovables [1]–[3]. Mientras la concientización sobre el impacto ambiental debido a las emisiones de SO_x , CO_x , NO_x y VOC_s generados por éstos, ha motivado la exploración de nuevas alternativas para la producción de combustibles de forma económica y sostenible [2].

Una de las estrategias más apreciables, se basa en el empleo de biomasa de caña de azúcar, sorgo, maíz y grasa animal, entre otros, para la producción de combustibles como el biodiesel, el bioetanol y el glicerol. Lamentablemente, se ha determinado que para que la producción de estos combustibles satisfaga la demanda actual de energía, se necesitarían grandes extensiones de terreno o abundante capital para la alimentación de animales (en el caso de grasa). Esto, sin tener en cuenta la problemática relacionada, con el hecho de que la materia prima requerida es parte de la dieta del ser humano [3].

En este sentido se viene estudiando el uso de otros tipos de recursos, susceptibles de ser aprovechados energéticamente, entre los cuales se destacan las llantas usadas. El volumen de estos desechos ha aumentado en los últimos años, producto del crecimiento de la industria automotriz. Además, la disposición tradicional ocasiona altos costos de almacenamiento y problemas de salud pública, ya que son un hábitat favorable para insectos y roedores, que constituyen vectores de riesgo para la población [4]. Todo esto justifica, la transformación de las llantas mediante

procesos térmicos como la incineración, la gasificación y la pirólisis, puesto que se mitigan algunos de los inconvenientes descritos y finalmente valorizan el residuo [5].

La pirólisis se ha consolidado como una opción muy atractiva para solucionar el problema de la disposición final de los neumáticos usados, ya que además de producir un menor impacto sobre el ambiente, presenta varias ventajas como: una menor producción de gases en comparación con el proceso de incineración (menor volumen de gases por tonelada procesada) y mayor valor agregado de sus productos [6]

La pirólisis es un proceso endotérmico llevado a cabo en ausencia de oxígeno, donde la atmósfera inerte garantiza la degradación de los componentes orgánicos (polímeros) que conforman los neumáticos, generando tres productos: una fracción sólida (char), una líquida (aceite pirolítico) y una gaseosa. La proporción en que se distribuyen estos productos, depende de las condiciones de reacción como tamaño de partícula, temperatura, tiempo de reacción, velocidad de calentamiento y velocidad de flujo, entre otros [6], [7].

La fracción sólida se usa para la fabricación de neumáticos o carbón activado, la líquida se utiliza como combustible y por último la fracción gaseosa compuesta principalmente por gases no condensables como H_2 y CH_4 , se puede involucrar en la integración energética del mismo proceso [6].

El aceite pirolítico obtenido a partir de neumáticos, se encuentra constituido principalmente por hidrocarburos aromáticos y alifáticos que pueden ser empleados como combustible alternativo en motores de combustión interna (ICE) [8], ya que cuenta con un poder calorífico y densidad similar al diésel tradicional. Sin embargo, el aceite pirolítico presenta un alto contenido de azufre, debido a la degradación de agentes vulcanizantes y acelerantes empleados en el proceso de fabricación del neumático, por lo cual es necesario realizar un tratamiento de desulfuración y

disminuir el contenido de azufre a los valores reglamentarios. En Colombia de acuerdo con la Resolución 898 de 1995 del Ministerio de Ambiente, la concentración máxima de azufre es de 300 ppm para la gasolina y 500 ppm para el diésel (ACPM) [6], [8], [9]. Entre las diferentes tecnologías de desulfuración se destacan la hidrodesulfuración (HDS), la biodesulfuración (BDS) y la desulfuración oxidativa (ODS) [9].

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

1.1 TECNOLOGÍAS DE DESULFURACIÓN

1.1.1 Hidrodesulfuración (HDS). Es la tecnología actualmente utilizada en las refinerías para eliminar el azufre presente en combustibles fósiles. Durante este proceso, el crudo se calienta a altas temperaturas y presiones, en presencia de hidrógeno y un catalizador, convirtiendo los compuestos azufrados en hidrocarburos libres de azufre y H_2S . No obstante, este tratamiento requiere condiciones severas de operación, que implican altos costos debido al requerimiento energético y a la necesidad de H_2 . Además, el rendimiento de la eliminación de compuestos orgánicos estables o refractarios como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados (C_x -DBT) es muy bajo [10]–[12].

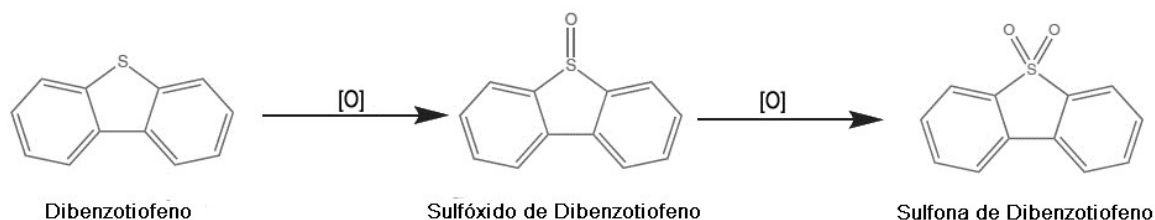
1.1.2 Biodesulfuración (BDO). La biodesulfuración emplea microorganismos aerobios y anaerobios como biocatalizadores para la eliminación del azufre de los combustibles fósiles, convirtiendo el azufre orgánico en sulfonas o sulfuro de hidrógeno, respectivamente. Entre los beneficios de la BDO, se encuentra un menor costo de inversión y operación en comparación con la HDS, al llevarse a cabo el proceso a temperaturas y presiones más bajas. Esta tecnología se ve limitada a nivel industrial debido a la baja velocidad de degradación, el requerimiento de grandes cantidades de microorganismos (aproximadamente 2.5 kg de biomasa/ kg de azufre) y la dificultad de mantener vivo el sistema biológico en condiciones de entrada variables [11]–[13].

1.1.3 Desulfuración extractiva (EDS). La EDS es un proceso de extracción líquido-líquido, donde el aceite a tratar y un solvente específico son inmiscibles. Al ponerse en contacto las dos fases, los compuestos azufrados del carburante pasarán al solvente debido a que presentan una mayor afinidad con él. Finalmente estos dos

líquidos son separados y el solvente es recuperado para su posterior reúso [13]. Una de las variables que afecta principalmente el proceso de desulfuración extractiva, es la selección adecuada del solvente; ya que la eficiencia del proceso se verá limitada por la solubilidad del compuesto azufrado en éste. Entre los solventes más empleados se encuentran: el etanol, la acetona, los ésteres y las mezclas como acetona-etanol [14].

1.1.4 Desulfuración oxidativa (ODS). La ODS es considerada una tecnología complementaria a la HDS, porque permite la oxidación de compuestos organosulfurados refractarios, en condiciones suaves de reacción, es decir, a temperaturas y presiones relativamente bajas. Este tipo de tratamiento se basa en la reacción química entre un oxidante y los componentes azufrados con el propósito de facilitar su extracción [13].

Figura 1. Esquema de reacción



[O]= agente oxidante

Fuente: Modificado de Mjalli, Ahmed, Al-Wahaibi, Al-Wahaibi & AlNasher, 2014

En términos prácticos, la desulfuración oxidativa involucra dos pasos; el primero es la oxidación de los compuestos organosulfurados empleando un agente oxidante. Es decir, el azufre se une a uno o dos átomos de oxígeno, produciendo sulfóxidos y sulfonas, que son compuestos mucho más polares (ver Figura 1) [11], [13], [16].

La selección del oxidante determina si el sistema de reacción es monofásico

(oxidantes orgánicos) o bifásico (peróxido de hidrógeno). En los sistemas bifásicos el compuesto azufrado debe ser transportado a la fase polar antes de ser oxidado, haciendo que la transferencia de masa sea más lenta [15].

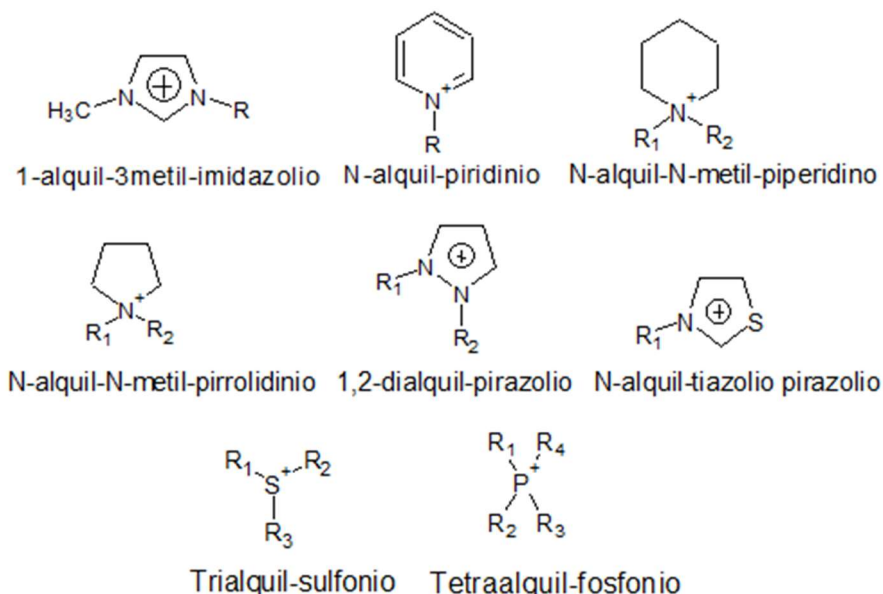
El segundo paso de la ODS es la extracción de los compuestos oxidados, aprovechando la diferencia de polaridad, mediante la utilización de un solvente de extracción. Adicionalmente, con el propósito de mejorar la oxidación de los compuestos azufrados, se han utilizado distintos tipos de catalizadores como peroxiácidos, polioxometalatos, entre otros [13].

1.2 LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA DESULFURACIÓN

Los líquidos iónicos (IL) son sales cuya principal característica, es ser líquidos a temperatura ambiente. Esto se debe a que su temperatura de fusión a diferencia de las sales iónicas como NaCl, KCl, LiCl es menor a los 100°C [17], [18].

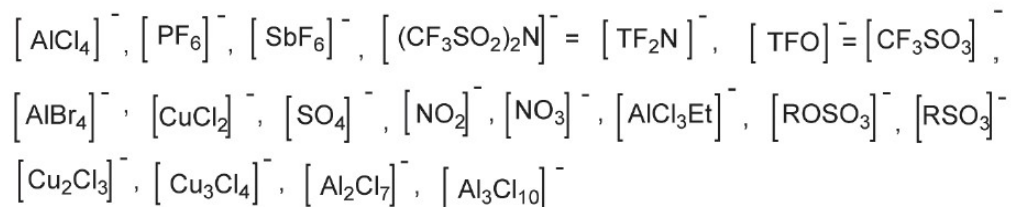
Los ILs están constituidos por iones, que interactúan principalmente por fuerzas coulómbicas y puentes de hidrógeno [19]. Los cationes suelen ser especies orgánicas voluminosas, específicamente heterociclos nitrogenados, con interacciones intermoleculares débiles y densidades de carga bajas (ver Figura 2). Mientras que los aniones pueden ser iones inorgánicos u orgánicos, los representantes más comunes se aprecian en la Figura 3 [20].

Figura 2. Estructura cationes más comunes en los IL



Fuente: Chirinos et al, 2012

Figura 3. Aniones más comunes de en IL



Fuente: Chirinos et al, 2012

Los líquidos iónicos también son conocidos como líquidos de diseño, ya que se puede elegir la combinación pertinente catión-anión que mejor se adapte a las exigencias de determinados procesos, donde generalmente el catión, es el responsable del comportamiento químico y el anión de las propiedades físicas [17]. Además, los ILs cuentan con interesantes características fisicoquímicas como son baja volatilidad, estabilidad térmica y alto potencial de reciclabilidad, esto los ha llevado a ser considerados como solventes ideales en separaciones bifásicas (líquido-líquido, líquido-sólido, iones metálicos) [17], [18].

1.2.1 Desulfuración extractiva con líquidos iónicos. Los líquidos iónicos se han estudiado como reemplazo de los solventes tradicionales como los éteres, aminas y alcoholes, los cuales son utilizados en procesos de extracción. La razón, es que son reutilizables y presentan bajas presiones de vapor, por lo cual son considerados como solventes verdes [21]. En los últimos años se ha estudiado la extracción de los compuestos azufrados presentes en combustibles líquidos utilizando ILs. Entre los principales líquidos empleados para la desulfuración extractiva (EDS) se destacan: [BMIM]BF₄, [BMIM]PF₆, [OMIM][OcSO₄], entre otros [21], [22].

Sin embargo, su uso como agente de extracción puede llevar a bajas eficiencias, lo que origina la necesidad de oxidar previamente los compuestos azufrados, dando lugar a la combinación de una metodología de desulfuración oxidativa convencional (ODS) y extractiva (EDS), y así mejorar el rendimiento en la remoción de azufre [23].

1.2.2 Desulfuración oxidativa con líquidos iónicos. El primer reporte de desulfuración oxidativa-extractiva empleando ILs, fue propuesto por Lo *et al* para un aceite modelo constituido por tetradecano y DBT, utilizando varios agentes de extracción (acetonitrilo, DFM, [BMIM]PF₆, [BMIM]BF₄), peróxido de hidrógeno como agente oxidante y ácido acético como catalizador [24]. Dichos autores concluyen que el uso de los ILs, mejora el rendimiento de la desulfuración, ya que actúan como medio de extracción y brindan las condiciones adecuadas para que se dé la oxidación de los compuestos azufrados. Así mismo, Chen *et al* [23] evaluaron cinco ILs de carácter ácido en la extracción (EDS) y en la oxidación (ODS) (ver Tabla 1), resaltando que la eficiencia de la desulfuración es mayor al emplearse un sistema ODS-EDS simultáneamente y destacan el rol del anión sobre la capacidad de desulfuración.

Tabla 1. Porcentaje de remoción utilizando EDS y ODS con cinco ILs diferentes

ILs	$[(\text{CH}_2)\text{SO}_3\text{HMIM}][\text{Tos}](\%)$	$[(\text{CH}_2)\text{SO}_3\text{HMIM}][\text{HSO}_4](\%)$	$[(\text{CH}_2)\text{SO}_3\text{HMIM}][\text{H}_2\text{PO}_4](\%)$	$[(\text{CH}_2)\text{SO}_3\text{HMIM}][\text{ZnCl}_3](\%)$	$[(\text{CH}_2)\text{SO}_3\text{HMIM}][\text{FeCl}_4](\%)$
EDS	15.1	10.2	14.1	28.3	14.9
ODS	32.6	21.1	22.9	35.39	16.6

Fuente: X. Chen et al, 2015

Como se mencionó anteriormente, la desulfuración oxidativa es más eficiente cuando se utiliza un catalizador de naturaleza ácida (ácidos orgánicos y algunos metales de transición). No obstante, la dificultad en la separación y regeneración del mismo, así como la posible contaminación por cambios en el pH del aceite, limitan el empleo del ácido acético y otros ácidos orgánicos [25].

1.3. LÍQUIDOS IÓNICOS SOPORTADOS EN MATERIALES POROSOS

Aun cuando los líquidos iónicos se han empleado en múltiples aplicaciones bien sea como solventes o catalizadores, se observan algunos inconvenientes como son su alta viscosidad y la necesidad de emplear grandes cantidades de ILs. Este inconveniente puede ser superado al soportar el líquido iónico en materiales porosos de alta área superficial, estables térmicamente y poco densos [26]. Es decir, un sólido que proporcione un entorno heterogéneo para llevar a cabo la reacción catalítica y facilite la separación en etapas posteriores [27].

La inmovilización de líquidos iónicos en materiales conformados por SiO_2 , ha permitido alcanzar altas actividades catalíticas en la oxidación del DBT, un ejemplo de ello son los resultados obtenidos por Li *et al*, al impregnar $[\text{BMIM}]\text{FeCl}_4$ en silica gel y soportar $[\text{PMIM}]\text{MnCl}_3$, $[\text{PMIM}]\text{NiCl}_3$, $[\text{PMIM}]\text{CuCl}_3$ y $[\text{PMIM}]\text{FeCl}_4$ en materiales mesoporosos como SBA-15 y MCM-41, pues se observa que al emplear este tipo de anclajes en los sistemas de desulfuración oxidativa-extractiva con ILs como agentes de extracción, los porcentajes de remoción de azufre se incrementan hasta alcanzar valores superiores al 90% [26], [27].

Una alternativa a las sílices como soportes de líquidos iónicos son las zeolitas, ya que además de cumplir con las características mencionadas anteriormente, poseen un carácter ácido que podría ser favorable en el proceso ODS. Siendo ésta la hipótesis del presente trabajo, se resalta que hasta la fecha no se han encontrado reportes acerca de la evaluación de ILs-zeolitas en la ODS.

El uso de zeolitas como soportes de ILs es un tema relativamente poco estudiado, excluyendo el sistema NaY/HMITFSI (H-3-metilimidazol bis(trifluorometanosulfonil)) usado en celdas de combustible [28] y el anclaje MFI/[BMIM]PF₆ empleado como catalizador en la reacción de acoplamiento de Suzuki [29]. Pero es reconocido que el empleo de zeolitas como soporte de líquidos iónicos, está condicionado por el tamaño de poro de los sólidos [30].

A partir de los antecedentes expuestos, se establece como objetivo de este trabajo de investigación, impregnar el líquido iónico [BMIM]BF₄ sobre la zeolita ZSM-5 y evaluar la actividad de este material en la desulfuración oxidativa de una mezcla modelo de aceite pirolítico.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 REACTIVOS Y MATERIALES

La zeolita ZSM-5 fue sintetizada por el Grupo de Investigación en Química Estructural (GIQUE) de la Universidad Industrial de Santander, en el marco del trabajo de pregrado de la estudiante Jessyka Padilla, empleando los siguientes reactivos: hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH 40%p/p, Merck), tetraetilortosilicato (TEOS >99% Alfa Aesar), nitrato de aluminio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Merck), etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{OH})$, Merck) y agua desionizada Milli-Q. Adicionalmente se trabajó con el líquido iónico [BMIM] BF_4 ($\geq 98\%$, Merck) y con los solventes 1,2 dicloroetano ($\geq 99.5\%$, Merck) y tolueno ($\geq 99.7\%$, JT Baker). Para la etapa de evaluación de la actividad en la ODS la mezcla modelo preparó usando tolueno ($\geq 99.7\%$, JT Baker) como solvente y DBT ($\geq 98\%$, Alfa Aesar) o BTH ($\geq 97\%$, Alfa Aesar) como solutos, ya que son representantes de los compuestos organosulfurados presentes en el aceite pirolítico.

2.2 PREPARACION DEL MATERIAL IMPREGNADO

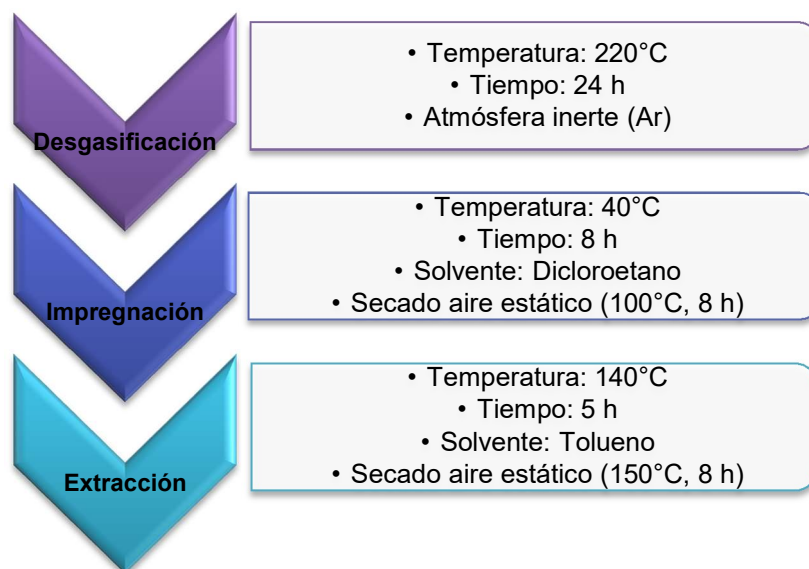
2.2.1 Selección del material a anclar.

2.2.1.1 Selección de la zeolita. Teniendo en cuenta que los medios ácidos favorecen la desulfuración oxidativa, se estableció como principal criterio para la selección del material a emplear, la acidez. Adicionalmente se tuvo en cuenta la afinidad del material hacia compuestos orgánicos y el tamaño de poro. En este sentido, se decidió trabajar con la zeolita ZSM-5 ya que es un sistema de acidez intermedia [31] que presenta una alta afinidad por los compuestos orgánicos [32] y un tamaño de poro medio.

2.2.1.2 Selección del IL. La selección del IL se realizó de acuerdo a su afinidad con los compuestos azufrados y los productos oxidados, esto con el fin de favorecer su remoción de la fase orgánica. A partir de esto se decidió emplear el [BMIM]BF₄ que es un IL ampliamente reportado en la extracción de dichos compuestos [33]–[36].

2.2.2 Proceso de impregnación. El proceso de anclaje del líquido iónico sobre la zeolita, se llevó a cabo en tres etapas, tal como se puede apreciar en la Figura 4:

Figura 4. Esquema del proceso de impregnación



2.2.2.1 Desgasificación. En esta etapa, la zeolita se calentó a 220°C durante 24 horas, con el fin de eliminar el agua y el CO₂, adsorbidos sobre la superficie del material poroso. Este proceso se llevó a cabo en un balón de tres bocas sumergido en un baño de arena. La boca central del balón se acopló a un tubo refrigerante provisto de un sistema de dos válvulas conectadas a una bomba de vacío y un globo con argón, con el fin de garantizar la presencia de la atmósfera inerte durante la desgasificación. Sobre la segunda boca se colocó un termopar para el control de la temperatura y la última se utilizó para la inyección del líquido iónico y el solvente durante la etapa de impregnación, como se muestra en la Figura 5.

Figura 5. Montaje empleado en el proceso de impregnación del IL en la zeolita



2.2.2.2 Impregnación. Una vez desgasificada la zeolita, se llevó el sistema a 40°C y se adicionó el líquido iónico diluido en dicloroetano, en las tres relaciones másicas IL/ZSM-5 propuestas (1, 0.5, 0.1), manteniendo una agitación constante a 80 rpm durante 8 horas. Después de este tiempo, el balón con la muestra impregnada se llevó a una mufla a 100°C por 8 horas con el fin de eliminar el solvente utilizado.

2.2.2.3 Extracción. Con el fin de remover el IL que no se ancló correctamente en la zeolita, se realizó una extracción. Esta se llevó a cabo en un equipo Soxhlet sumergido en un baño de arena a 140°C por 5 horas usando tolueno como solvente y finalmente el material fue secado a 150°C durante 8 horas.

2.3 CARACTERIZACIÓN

2.3.1 DRX. La estructura cristalina del material se analizó mediante difracción de rayos X usando un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE con geometría DaVinci, bajo las siguientes condiciones: voltaje 40 (kV), corriente 30 (mA), rendija de divergencia 0.6 (mm), rendijas soller primario 2.5°, muestreo 0.01525° 2theta, rango de medición 5-90° 2theta, radiación CuK α I, filtro níquel, detector Lineal LynxEye, tipo de barrido a pasos y tiempo de muestreo de 0.4 segundos. Para el análisis de los difractogramas se utilizó el software Search-match.

2.3.2 IR. Para la identificación de los grupos funcionales presentes en la zeolita, el IL y en los sólidos impregnados, se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo marca NICOLET IS50, empleando una celda Platinum ATR y el software OMNIC.

2.3.3 ATG. El contenido de IL impregnado en la zeolita antes y después de la extracción Soxhlet, fue determinado por análisis termogravimétrico, registrando la pérdida de masa en función de la temperatura. El equipo utilizado fue un Q600 de TA Instruments, con una resolución másica de 0.00001 mg. El protocolo de análisis consistió en un calentamiento entre 30 y 650°C, empleando una rampa de 5°C.min⁻¹, bajo un flujo de nitrógeno de 10 mL.min⁻¹.

2.3.4 Adsorción-desorción de N₂. La determinación del área superficial de la zeolita antes y después de la impregnación, se realizó mediante la construcción de isothermas empleando nitrógeno líquido (-196°C) y aplicando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller, 1938) de 5 puntos. El análisis fue llevado a cabo en un equipo marca Micromeritics 3FLEX, previa desgasificación de la muestra sometida a un vacío de 3.75x10⁻¹⁰ mmHg y una temperatura de 183°C. Para la determinación del volumen de poro se utilizó el método DFT.

2.4 PROCESO DE DESULFURACIÓN OXIDATIVA

Para la evaluación de la actividad de los sistemas propuestos en la ODS, se utilizó un reactor batch. Este sistema de reacción, al igual que el empleado en la etapa de impregnación (Figura 5), está conformado por un balón de tres bocas acoplado a un sistema de refrigeración, un termopar para el control de la temperatura y un sistema de toma de muestras.

2.4.1 Preparación de la mezcla modelo. Las mezclas modelo del aceite pirolítico se prepararon por disolución de los compuestos organosulfurados: dibenzotiofeno (DBT) o benzotiazol (BTH) en tolueno, este se seleccionó frente a otros solventes debido a la alta solubilidad de los solutos en él, así como su bajo costo. La concentración de las disoluciones preparadas fue de 2700 ppm, de acuerdo a estudios previos realizados por Gómez *et al* en su tesis de maestría (Grupo de Investigación de Química Estructural -GIQUE) [37].

2.4.2 Condiciones de reacción. Las condiciones de temperatura, relación volumétrica oxidante/carga y tiempo de reacción se establecieron de acuerdo con los resultados obtenidos en el trabajo de investigación realizado por Gómez *et al* [37], y corresponden a 75°C, relación 0.3 y 5 horas, respectivamente. Debido a que el H₂O₂ (30% en peso) y el aceite modelo forman un sistema bifásico, se utilizó una agitación constante de 500 rpm, con el fin de mejorar el contacto entre ambas fases.

2.4.2.1 Desulfuración oxidativa en presencia de la zeolita ZSM-5. En la primera parte del estudio, se evaluó el efecto de la presencia del material poroso ZSM-5 en la desulfuración de los aceites modelo, para lo cual se llevaron a cabo dos reacciones: una con H₂O₂ (30% en peso) como agente oxidante y otra en ausencia de oxidante. La cantidad de zeolita adicionada (0.1 g), se estableció de acuerdo a los datos bibliográficos reportados sobre cantidad de catalizador sólido (Anexo A).

2.4.2.2 Desulfuración oxidativa en presencia del líquido iónico. Se estudió el efecto del líquido iónico [BMIM]BF₄ en la desulfuración de las mezclas modelo mediante dos reacciones: una con H₂O₂ (30% en peso) como agente oxidante y otra en su ausencia. La relación másica IL/mezcla modelo se estableció en 1:20, resaltando que este valor está muy por debajo de las relaciones empleadas en la literatura (1:2) [23] y que es bien conocido que la eficiencia de la desulfuración aumenta en función de dicha relación. No obstante, debido a la limitada disponibilidad de líquido iónico, se decidió trabajar bajo estas condiciones.

2.4.2.3 Desulfuración oxidativa en presencia del anclaje. En la etapa final de la investigación se estudió el efecto de la impregnación del líquido iónico [BMIM]BF₄ sobre la zeolita, con tres relaciones másicas IL/ZSM-5 (1; 0.5 y 0.1) en la desulfuración de las mezclas modelo. Todas estas reacciones se llevaron a cabo en presencia de H₂O₂ (30% en peso) como agente oxidante. La cantidad de sólido impregnado utilizado (0.1 g) al igual que en el caso de la zeolita, se estableció de acuerdo a los reportes, sobre cantidad de catalizador sólido empleado (Anexo A).

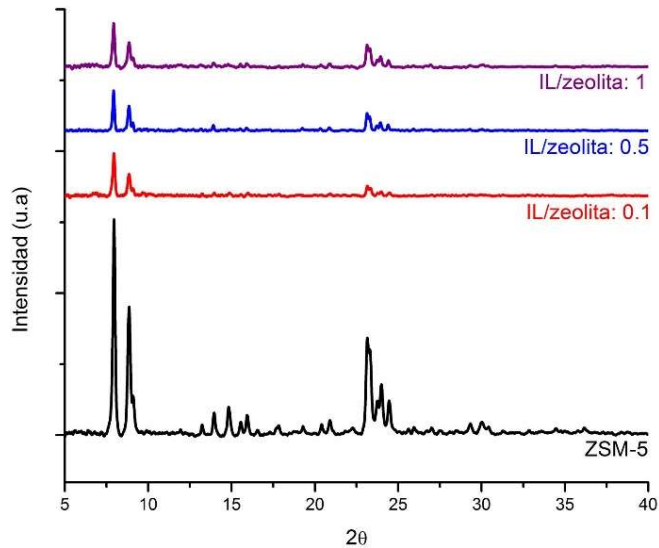
2.4.3 Cuantificación de los compuestos azufrados. La evaluación de los diferentes materiales se realizó en términos de la desulfuración, mediante la cuantificación del contenido de DBT o BTH presente en la fase orgánica. Para ello se usó el cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL (columna HP-5, 30 m x 250 µm x 0,25 µm) marca Agilent, provisto de un detector FID. Los protocolos de los análisis cromatográficos se presentan en los Anexos B y C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN

3.1.1 DRX. En la Figura 6 se presentan los difractogramas de la zeolita antes de impregnación (en color negro) y de las muestras IL/zeolita con tres relaciones másicas correspondientes a 0.1, 0.5, 1. La alta cristalinidad de la zeolita ZSM-5 se puede apreciar claramente en el difractograma, destacando las señales de máxima intensidad características de la zeolita tipo MFI, a ángulos 2θ de 7.9, 8.8, 23, 23.9 y 24.3°, tal como se reporta en la bibliografía [38]. Adicionalmente, los difractogramas no sugieren modificaciones de la estructura cristalina de los materiales producto del proceso de impregnación, en el rango de relaciones IL/zeolita estudiado. Sin embargo, se observan cambios significativos en la intensidad y ancho de los picos, lo cual coincide con la literatura científica, respecto al efecto resultante del llenado de los poros con el IL, lo cual debilita el contraste de dispersión [26].

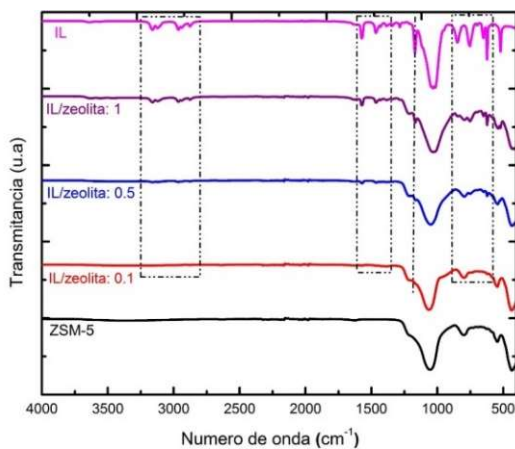
Figura 6. Difractogramas de la zeolita ZSM-5 antes y después de la impregnación bajo diferentes proporciones IL/zeolita



3.1.2 IR. Las bandas y los modos de vibración característicos del líquido iónico y de la zeolita no modificada se encuentran tabulados en el Anexo D. En las regiones comprendidas entre 700-500, 1800-1130 y 3200-2800 cm^{-1} se localizan las principales señales del espectro IR del líquido iónico [BMIM]BF₄: La flexión C-H fuera del plano, el estiramiento C-H aromático, la flexión C-C y C-N en el plano del anillo imidazol, la flexión de C-H, la flexión C-C y C-N en el plano del anillo imidazol, y el estiramiento [BF₄]⁻, respectivamente, las cuales se destacan en los recuadros punteados de la Figura 7 [39]. Mientras las bandas propias de la zeolita ZSM-5 se localizan entre 1250-950, 790-650 y 500-420 cm^{-1} , relacionadas con las vibraciones de estiramiento simétrico, el estiramiento asimétrico y la flexión de los tetraedros TO₄, respectivamente [40]

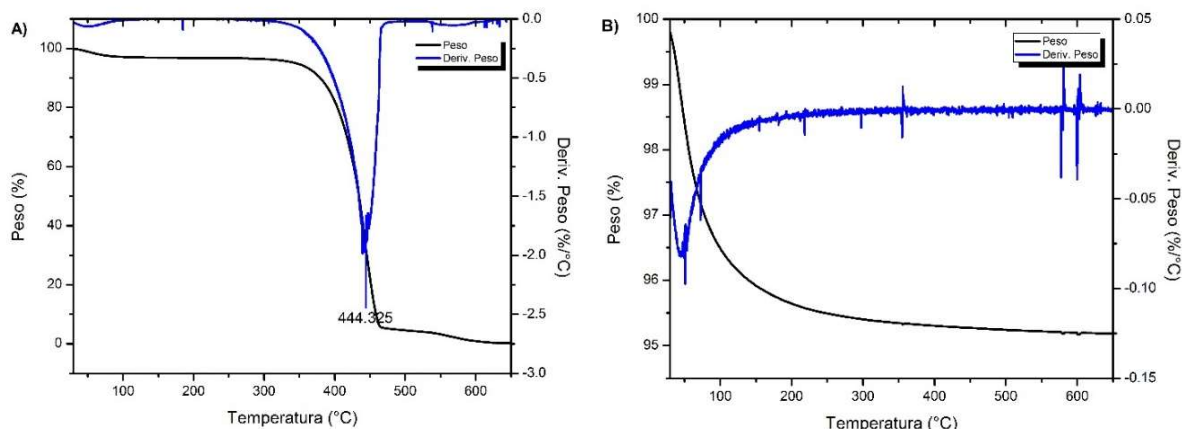
Los espectros IR de los sólidos impregnados en distintas proporciones se pueden apreciar en la Figura 7, así como los de la zeolita y el líquido iónico independientemente, a modo comparativo. Se resalta que las bandas características del líquido iónico se encuentran presentes para todos los materiales impregnados, siendo más pronunciadas en aquellos sólidos con una mayor relación IL/zeolita, lo cual corrobora los resultados de ATG que serán presentados a continuación.

Figura 7. Espectros IR del líquido iónico [BMIM]BF₄, zeolita ZSM-5 y sólidos impregnados (IL/zeolita: 0.1, 0.5, 1)



3.1.3 ATG. De acuerdo con la Figura 8.A, el líquido iónico [BMIM]BF₄ se descompone térmicamente a partir de los 300°C y termina cerca de los 600°C, tras lo cual pierde el 100% del peso. Por otra parte, en la Figura 8.B se aprecia que la zeolita sin impregnar presenta una pérdida progresiva de masa (5%) hasta los 300°C, la cual se relaciona con la desorción superficial de moléculas de agua (25-120°C) y CO₂ así como aguas de hidratación, que se encuentran presentes en la estructura (>120°C) [41].

Figura 8. Termogramas y derivada del %peso vs. Temperatura para A) IL [BMIM]BF₄ B) zeolita ZSM-5



Ahora bien, con el fin de determinar la cantidad de líquido iónico anclado en los soportes, se analizaron los sólidos después de la impregnación y la extracción, por ATG. En los termogramas de las muestras impregnadas (Anexo E), se identificaron dos eventos: El primero ocurre entre los 30-300°C y corresponde a la liberación de las moléculas de agua adsorbidas en la ZSM-5, tal como se observó en el análisis de la zeolita sin impregnar. El segundo se presenta en el intervalo de 300-650°C y está relacionado con la descomposición térmica del líquido iónico, sin descartar una pequeña contribución asociada con la desorción de las aguas de hidratación de la zeolita [42].

En la Tabla 2 se registran las cantidades de líquido iónico impregnado en las muestras, después del proceso de extracción con tolueno. De acuerdo con estos

resultados se evidencia que durante el tratamiento, se pierde muy poca cantidad de líquido iónico, lo que permite inferir que el IL se encuentra relativamente bien anclado al sólido. Adicionalmente, se observa una reducción de la cantidad de agua adsorbida sobre el sólido a medida que aumenta la presencia del líquido iónico, lo cual puede ser atribuido a la presencia de las moléculas de [BMIM]BF₄ en los poros de la zeolita.

Tabla 2. Porcentaje de líquido iónico soportado

Muestra	IL (wt%) nominal	IL (wt %) experimental-después de la extracción
IL/zeolita: 0.1	9.1	7.4 ± 0.4
IL/zeolita: 0.5	33.3	32.0 ± 0.9
IL/zeolita: 1	50.0	47.8 ± 1.5

3.1.4 Adsorción-desorción de N₂. La Tabla 3 condensa las propiedades texturales de los sólidos, correspondientes al área superficial y volumen de poro, tanto para la zeolita no modificada como para las muestras impregnadas. Puede apreciarse que al aumentar la relación IL/zeolita disminuye el área superficial y el volumen de poro, como consecuencia del posible cubrimiento o llenado de los poros del sólido con el líquido iónico, obstaculizando el acceso o la capacidad de alojamiento de las moléculas de adsorbato en los poros del sólido [43]. Esta hipótesis puede soportarse en el tamaño relativo del IL estimado por la aplicación computacional Jmol (catión 5.0 Å X 6.0 Å X 10 Å y diámetro del anión de 3 Å) y del diámetro de poro de la zeolita[44].

Tabla 3. Propiedades texturales de la zeolita no modificada y las muestras impregnadas.

Muestra	A _{sup} BET (m ² .g ⁻¹)	V _{total} poro ^a (cm ³ .g ⁻¹)
ZSM-5	528	0.59
IL/zeolita:0.1	276	0.51
IL/zeolita:0.5	25	0.08
IL/zeolita:1	N.P.	0.003

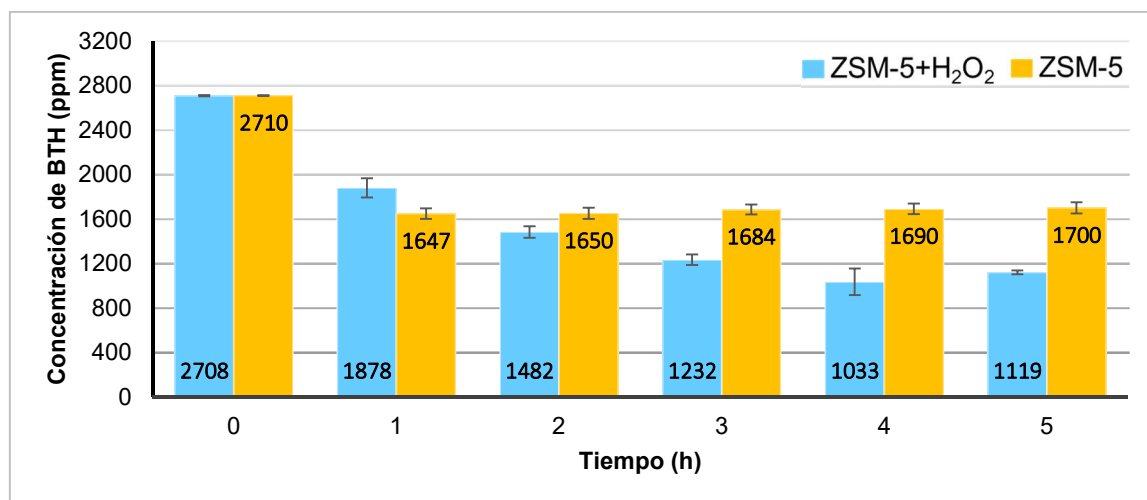
^a: DFT

3.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD EN LA ODS

3.2.1 Mezcla modelo para aceite pirolítico – BTH

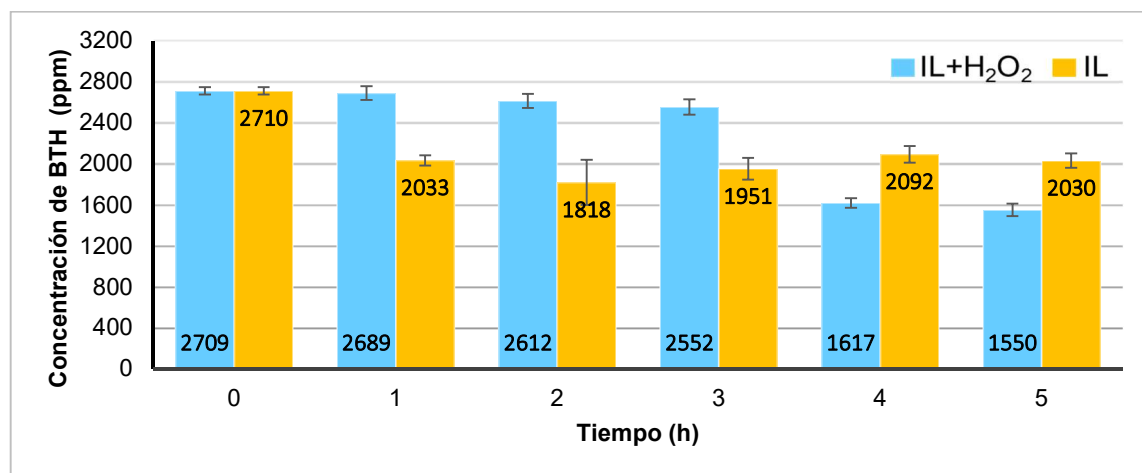
3.2.1.1 Desulfuración oxidativa en presencia de la zeolita ZSM-5. Los resultados sobre la evaluación de la actividad de la zeolita ZSM-5 en la desulfuración del BTH presentados en la Figura 9, indican que en la primera hora de reacción hay una disminución de la concentración del azufrado de 2710 a 1647 ppm, la cual permanece prácticamente constante a lo largo de las cinco horas de reacción y equivale al 39% de remoción. Mientras que en la desulfuración del BTH empleando la ZSM-5 y el agente oxidante H_2O_2 , se aprecia una disminución progresiva de su contenido durante las cuatro primeras horas de reacción, pasando de 2708 a 1033 ppm. Finalmente a la quinta hora, los resultados indican una estabilización de la concentración de BTH, alcanzando un valor cercano a las 1119 ppm, lo que equivale al 58% de remoción. Esto nos permite concluir que la diferencia de remoción entre un sistema y otro se debe a que el peróxido oxida la molécula de BTH en su respectivo sulfóxido y sulfona que son moléculas mucho más polares y con mayor peso molecular, por lo que se trasladan a la fase acuosa de la reacción que es mucho más a fin a ellas [11].

Figura 9. Variación en el contenido de BTH en los sistemas ZSM-5 y ZSM-5/ H_2O_2 .



3.2.1.2 Desulfuración oxidativa en presencia del líquido iónico. En la Figura 10 se observa que a pesar de que se adicionaron tan solo 0.5 gramos de líquido iónico [BMIM]BF₄, la concentración inicial de 2710 ppm de BTH decae hasta 2033 ppm, este valor se mantiene constante durante las cuatro horas y corresponde al 24% de remoción. Por otro lado la adición de H₂O₂ a este sistema permite una mayor remoción de este azufrado, alcanzando una concentración de 1550 ppm después de cinco horas, lo que equivale al 42% de remoción. De lo anterior puede deducirse que al igual que en el caso de la zeolita la adición de H₂O₂ mejora la remoción del BTH ya que lo oxida en su respectivos sulfóxido y sulfona que son moléculas mucho más polares, aumentando la afinidad entre los azufrados y el IL [35].

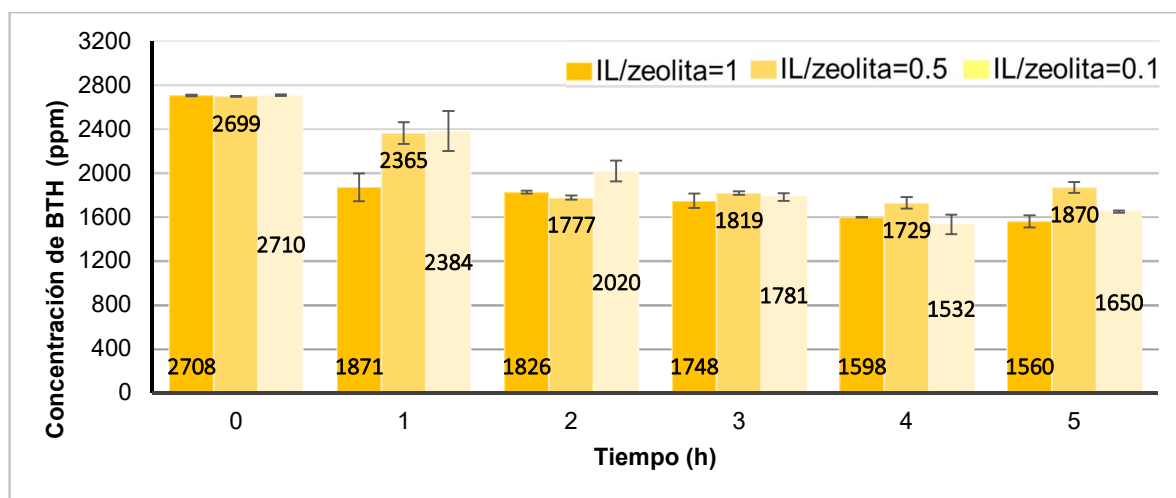
Figura 10. Variación en el contenido de BTH en los sistemas IL y IL/H₂O₂



3.2.1.3 Desulfuración oxidativa en presencia del anclaje. El efecto del anclaje IL-zeolita en la desulfuración del BTH, se puede apreciar en la Figura 11. Para una relación IL/zeolita=1, se evidencia una disminución progresiva de la concentración del azufrado hasta 1560 ppm, en la cuarta hora de reacción. Por otra parte, para el anclaje con una relación IL/zeolita=0.5, la concentración se estabiliza alrededor de la segunda hora, alcanzando un valor promedio de 1798 ppm. Por último, para el sólido de relación IL/zeolita=0.1, la concentración disminuye progresivamente

durante las cuatro horas de reacción y luego se estabiliza, logrando una reducción de S hasta los 1591 ppm. Lo que nos permite concluir que la desulfuración realizada por los anclajes es menor que la realizada por los sistemas formados por zeolita/H₂O₂ o IL/H₂O₂.

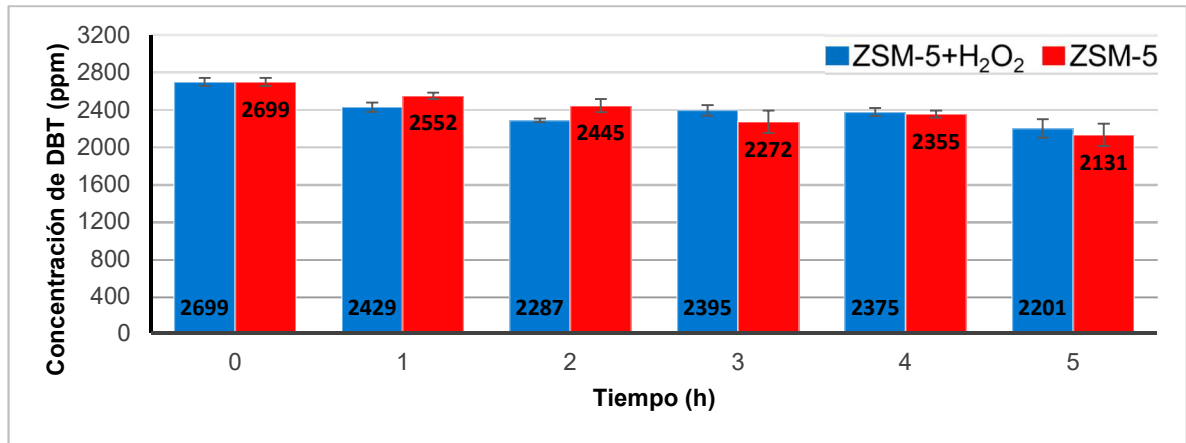
Figura 11. Efectos de los anclajes IL/ZSM-5 en el sistema ODS para la molécula de BTH



3.2.2 Mezcla modelo para aceite pirolítico – DBT

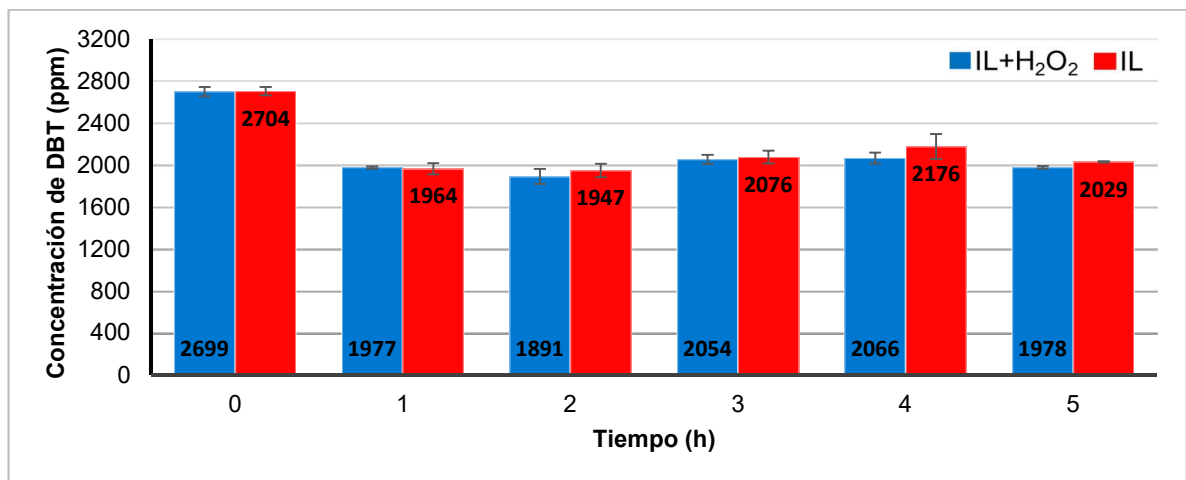
3.2.2.1 Desulfuración oxidativa en presencia de la zeolita ZSM-5. En la Figura 12 se observa que el uso de la zeolita ZSM-5 permite una ligera remoción de DBT luego de la segunda hora, alcanzando los 2131 ppm al final de la reacción, que corresponde al 21% de remoción. Adicionalmente, la concentración de DBT utilizando el sistema ZSM-5/H₂O₂ decae después de la segunda hora y se mantiene constante alrededor de 2314 ppm, que corresponde al 14% de remoción. Esto nos permite concluir que la adición del H₂O₂ al sistema no genera mayores efectos en la remoción de DBT, aun cuando esta molécula tiene menor estabilidad química que el BTH que tiene dos heteroátomos electronegativos y deslocalización de la densidad electrónica a través de toda la molécula [45].

Figura 12. Variación en el contenido de DBT en los sistemas ZSM-5 y ZSM-5/H₂O₂



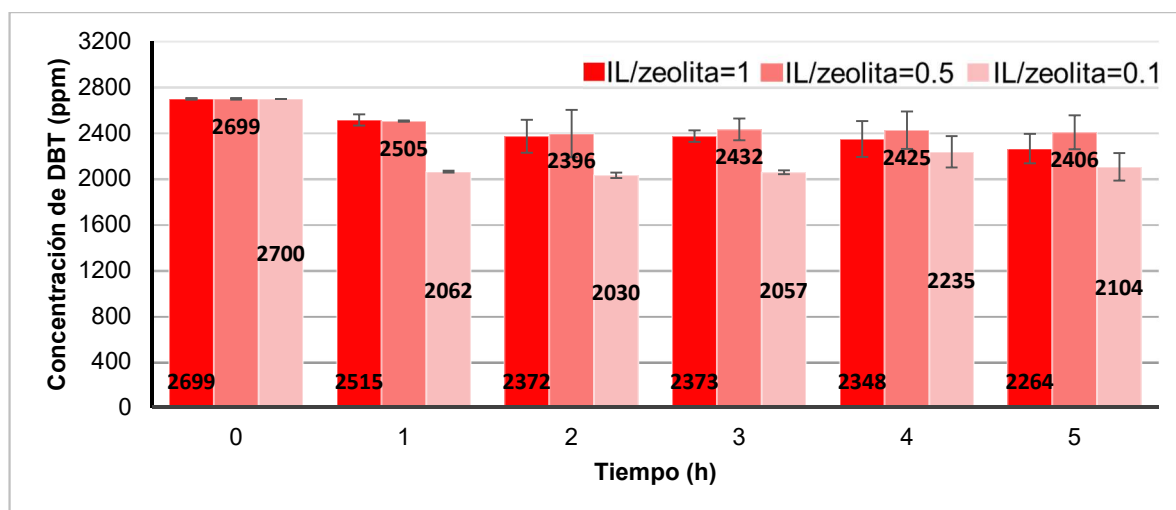
3.2.2.2 Desulfuración oxidativa en presencia del líquido iónico. Para el sistema de desulfuración IL/H₂O₂, presentada en la Figura 13 se observa que la remoción del DBT tiene lugar en la primera hora y luego la concentración se mantiene constante alrededor de las 1993 ppm, lo que corresponde a un 26% de remoción. Mientras que al emplear solo IL, permite la reducción del contenido de DBT hasta 2038 ppm, es decir, una remoción del 24%. Estos resultados ratifican que aun cuando el DBT debería ser más reactivo con respecto al BTH, la adición de H₂O₂ al sistema no conlleva cambios significativos en la desulfuración. Estos resultados son similares a los obtenidos por Zheng *et al* [34].

Figura 13. Variación en el contenido de DBT en los sistemas IL y IL/H₂O₂



3.2.2.3 Desulfuración oxidativa en presencia del anclaje. En la Figura 14 se observa que al igual que en la desulfuración del BTH, la remoción del DBT en presencia de los sólidos impregnados (IL/zeolita=1; 0.5; 0.1) ocurre en la dos primeras horas de reacción y posibilita la remoción de tan solo 300 ppm del compuesto azufrado. A partir de la tercera hora, se alcanzan valores de 2373, 2432 y 2097 ppm para las tres relaciones de anclaje y que la desulfuración realizada por los anclajes es menor que la realizada por los sistemas formados por zeolita/H₂O₂ o IL/H₂O₂. Adicionalmente se observa que la remoción de DBT sigue siendo menor que la del BTH.

Figura 14. Efectos de los anclajes IL/ZSM-5 en el sistema ODS para la molécula de DBT



De forma general, puede decirse que la remoción de los compuestos azufrados empleando la zeolita ZSM-5 está limitada por el tamaño de la molécula organosulfurada y su polaridad. Las dimensiones moleculares para el DBT son 9.1 Å x 4.8 Å y para el BTH son 5 Å x 6,8 Å, las cuales fueron calculadas mediante la optimización de la geometría de la moléculas, utilizando el programa de química computacional NWChem al nivel de teoría B3LYP/6-31G [46]. Mientras que el tamaño de poro de la zeolita ZSM-5 reportado es 5.4 x 5.6 Å y 5.1 x 5.5 Å [44]. De

acuerdo con esto, se puede deducir que la molécula de DBT necesita una orientación preferencial para poder tener acceso a los poros del material y por ende su adsorción resulta mucho más compleja que la del BTH, con un tamaño molecular inferior.

Esto es más evidente para los sistemas anclados, ya que además de que el diámetro de poro de la zeolita restringe el acceso del compuesto azufrado, la presencia del IL dentro de los poros bloquea la entrada a los mismos, incluso para el BTH que es una molécula más pequeña que el DBT, debilitando las interacciones IL - soporte - sistema azufrado [11].

Así mismo, dado que el sistema ODS empleado es bifásico (tolueno- H_2O_2), la polaridad de las moléculas es determinante en la remoción de azufre. En el caso del DBT que es una sustancia apolar, la reacción con el agente oxidante es desfavorable y por lo tanto la viabilidad para llevar a cabo la oxidación es restringida al empleo de catalizadores ácidos como el ácido acético, entre otros [45], [47]. Esto se ve reflejado en las Figuras 12 y 13, donde se aprecia que la desulfuración en presencia y ausencia de peróxido es muy similar. Por otra parte el BTH que es un compuesto polar debido a la presencia de átomos electronegativos en su estructura, tiene una mayor afinidad con la fase acuosa y por lo tanto mayor contacto con el oxidante, lo cual se refleja en la importante reducción de la concentración de BTH en la fase orgánica que se observa en las Figuras 9 y 10 [45].

4. CONCLUSIONES

El proceso de impregnación del líquido iónico [BMIM]BF₄ sobre la zeolita ZSM-5 bajo las tres relaciones estudiadas 0.1, 0.5 y 1, se realizó satisfactoriamente. El análisis DRX mostró una clara disminución de la intensidad de los picos, confirmando el bloqueo físico de los poros de la zeolita. Del mismo modo, el espectro IR mostró el solapamiento de los picos característicos del IL con los de la zeolita. Así como los resultados de área superficial y volumen de poro de las muestras impregnadas, reflejan una disminución conforme aumenta la relación líquido iónico/zeolita. Los resultados del ATG confirman que durante el proceso de extracción Soxhlet se remueve una pequeña fracción de IL, esta fracción corresponde al líquido iónico que no quedó impregnado en el material.

Se evidencia que la presencia de la zeolita ZSM-5 y el líquido iónico [BMIM]BF₄ en forma independiente en los sistemas de desulfuración oxidativa (H₂O₂ como agente oxidante), resultó favorable en la reducción de la concentración de BTH. Alcanzando en el caso de la zeolita un porcentaje de remoción del 58% y en el del líquido del 42%.

La implementación de los anclajes (IL/ZSM-5) en el proceso de desulfuración oxidativa (ODS), no tiene un efecto significativo en la disminución de la concentración de las moléculas azufradas (DBT y BTH) presentes en los sistemas. Esto se debe a que el anclaje disminuye las características individuales de los materiales empleados para su formación, en lugar de favorecerlas. En el caso de la zeolita el IL anclado obstruye los poros y por ende su capacidad adsorbente. Por otra parte la cantidad de IL presente en los anclajes es mucho menor que la empleada en los sistemas IL e IL/H₂O₂ lo que disminuye la eficiencia de la extracción.

5. RECOMENDACIONES

Considerando que el anclaje del líquido iónico sobre el material poroso se realizó satisfactoriamente, se recomienda la implementación de un líquido iónico ácido como [BMIM]HSO₄ y/o un material poroso con mayor acidez como la zeolita Y con el fin de mejorar las condiciones de oxidación de los compuestos azufrados. Adicionalmente se sugiere el uso de materiales mesoporosos con el fin de prevenir los problemas ocasionados por el impedimento estérico que presentan algunos de estos compuestos.

Por otra parte, con el fin de mejorar la eficiencia del proceso de desulfuración oxidativa, se sugiere añadir una fase de transferencia como el líquido iónico [BMIM]PF₆, que permita a los azufrados no polares como el DBT tener un mayor acceso al agente oxidante.

Por último teniendo en cuenta que durante la reacción el peróxido de hidrógeno sufre un agotamiento, se sugiere su constante realimentación con el fin de que su rendimiento como agente oxidante no se vea afectado.

REFERENCIAS

- [1] M. Höök and X. Tang, "Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review" *Energy Policy*, vol. 52, pp. 797–809, 2013.
- [2] B. L. Salvi, K. A. Subramanian, and N. L. Panwar, "Alternative fuels for transportation vehicles: A technical review" *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 25, pp. 404–419, 2013.
- [3] Sangeeta, S. Moka, M. Pande, M. Rani, R. Gakhar, M. Sharma, J. Rani, and A. N. Bhaskarwar, "Alternative fuels: An overview of current trends and scope for future" *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 32, pp. 697–712, 2014.
- [4] A. Cantanhede and G. Monge, "Estado del arte del manejo de llantas usadas en Las Américas" Lima, 2002.
- [5] R. C. Miranda, C. C. Segovia, and C. a. Sosa, "Pirólisis de llantas usadas: Estudio cinético e influencia de variables de operación" *Inf. Tecnológica*, vol. 17, no. 2, pp. 11–22, 2006.
- [6] J. D. Martínez, N. Puy, R. Murillo, T. García, M. V. Navarro, and A. M. Mastral, "Waste tyre pyrolysis - A review" *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 23, pp. 179–213, 2013.
- [7] V. K. Sharma, F. Fortuna, M. Mincarini, M. Berillo, and G. Cornacchia, "Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment" *Appl. Energy*, vol. 65, no. 1–4, pp. 381–394, 2000.
- [8] S. Frigo, M. Seggiani, M. Puccini, and S. Vitolo, "Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine" *Fuel*, vol. 116, pp. 399–408, 2014.
- [9] O. Arpa, R. Yumrutaş, and Ö. Kaşka, "Desulfurization of diesel-like fuel produced from waste lubrication oil and its utilization on engine performance and exhaust emission" *Appl. Therm. Eng.*, vol. 58, no. 1–2, pp. 374–381, 2013.
- [10] V. Lam, G. Li, C. Song, J. Chen, C. Fairbridge, R. Hui, and J. Zhang, "A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels" *Fuel Process.*

- Technol.*, vol. 98, pp. 30–38, 2012.
- [11] V. Chandra Srivastava, “An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels” *RSC Adv.*, vol. 2, no. 3, pp. 759–783, 2012.
- [12] R. A. Del Águila, “Biodesulfuración de fracciones petrolíferas con *Pseudomonas Putida* CECT5279: Optimización del proceso,” Universidad de Alcalá, 2010.
- [13] R. Javadli and A. Klerk, “Desulfurization of heavy oil” *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 1, no. 1–4, pp. 3–19, 2012.
- [14] C. Rodríguez, “Desulfurization of fuels with ionic liquids by extraction and oxidative extractive processes” Santiago de Compostela, 2013.
- [15] F. S. Mjalli, O. U. Ahmed, T. Al-Wahaibi, Y. Al-Wahaibi, and I. M. AlNashef, “Deep oxidative desulfurization of liquid fuels” *Rev. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 4, pp. 337–378, 2014.
- [16] D. Bunthid, P. Prasassarakich, and N. Hinchiranan, “Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/H₂O₂/pyrolysis char system” *Fuel*, vol. 89, no. 9, pp. 2617–2622, 2010.
- [17] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, and Ö. Hortaçsu, “A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications” *J. Supercrit. Fluids*, vol. 43, no. 1, pp. 150–180, 2007.
- [18] J. Chirinos, I. Darmania, A. Morillo, and J. Zárraga, “Líquidos iónicos en catálisis: avances en dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas” *Rev. la Univ. Zulia*, vol. 6, pp. 78–101, 2012.
- [19] A. M. Fernandes, M. A. A. Rocha, M. G. Freire, I. M. Marrucho, and A. P. Coutinho, “Evaluation of cation-anion interaction strength in ionic liquids,” *Phys. Chem.*, vol. 115, pp. 4033–4041, 2011.
- [20] D. Carlos, R. Rey, and R. Barrero, “Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados” *Ion*, vol. 25, pp. 61–87, 2012.
- [21] S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, and D. Z. Shende, “Extractive deep desulfurization of liquid fuels using Lewis-based ionic liquids” *J. Energy*,

- vol. 2013, pp. 1–4, 2013.
- [22] J. Li, B. Hu, and C. Hu, “Deep desulfurization of fuels by heteropolyanion-based ionic liquid” *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 34, no. 1, pp. 225–230, 2013.
- [23] X. Chen, Y. Guan, A. A. Abdeltawab, S. S. Al-Deyab, X. Yuan, C. Wang, and G. Yu, “Using functional acidic ionic liquids as both extractant and catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock” *Fuel*, vol. 146, pp. 6–12, 2015.
- [24] W.-H. Lo, H.-Y. Yang, and G.-T. Wei, “One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids” *Green Chem.*, vol. 5, pp. 639–642, 2003.
- [25] X. Chen, D. Song, C. Asumana, and G. Yu, “Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 359, pp. 8–13, 2012.
- [26] W. Ding, W. Zhu, J. Xiong, L. Yang, A. Wei, M. Zhang, and H. Li, “Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels” *Chem. Eng. J.*, vol. 266, pp. 213–221, 2015.
- [27] S. Xun, W. Zhu, D. Zheng, L. Zhang, H. Liu, S. Yin, M. Zhang, and H. Li, “Synthesis of metal-based ionic liquid supported catalyst and its application in catalytic oxidative desulfurization of fuels” *Fuel*, vol. 136, pp. 358–365, 2014.
- [28] S. Ntais, M. Moschovi, A. V. Dracopoulos, and V. Nikolakis, “Ionic liquid/zeolite composites: Synthesis and characterization using vibrational spectroscopy techniques” *ECS Trans.*, vol. 33, no. 7, pp. 41–47, 2010.
- [29] M.-J. Jin, A. Taher, H.-J. Kang, M. Choi, and R. Ryoo, “Palladium acetate immobilized in a hierarchical MFI zeolite-supported ionic liquid: a highly active and recyclable catalyst for Suzuki reaction in water” *Green Chem.*, vol. 11, no. 3, pp. 309–313, 2009.
- [30] T. Selvam, A. Machoke, and W. Schwieger, “Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials - A topical review” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 445–446, pp. 92–101, 2012.

- [31] D. K. Duarte. T and W. A. Vicuña. G, “Efecto de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de la zeolita ZSM-5 usada como aditivo en catalizadores de FCC, sobre su rendimiento hacia propileno” Universidad Industrial de Santander, 2011.
- [32] J. M. Gomez Martin, “Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas” Univerisidad Complutense de Madrid, 2001.
- [33] S. A. Dharaskar, K. L. Wasewar, M. N. Varma, D. Z. Shende, and C. Yoo, “Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel” *Arab. J. Chem.*, vol. 9, no. 4, pp. 578–587, 2013.
- [34] D. Zheng, W. Zhu, S. Xun, M. Zhou, M. Zhang, W. Jiang, Y. Qin, and H. Li, “Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using low-temperature-mediated titanium dioxide catalyst in ionic liquids” *Fuel*, vol. 159, pp. 446–453, 2015.
- [35] H. Li, L. He, J. Lu, W. Zhu, Y. Wang, and Y. Yongsheng, “Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by phosphotungstic acid in ionic liquids at room temperature” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 12, pp. 5929–5933, 2009.
- [36] D. Liu, J. Gui, L. Song, X. Zhang, and Z. Sun, “Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with task-specific ionic liquids” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 16, no. 6, pp. 881–884, 2008.
- [37] L. Gómez, “Desulfuración oxidativa de compuestos organosulfurados presentes en el aceite pirolítico (modelo y real) producido a partir de llantas usadas” Universidad Industrial de Santander, 2016.
- [38] A. Eguizábal, J. Lemus, M. Urbiztondo, A. M. Moschovi, S. Ntais, J. Soler, and M. P. Pina, “Ammonium based ionic liquids immobilized in large pore zeolites: Encapsulation procedures and proton conduction performance” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 9, pp. 4314–4323, 2011.
- [39] M. Ammam and J. Fransaer, “Synthesis and characterization of hybrid materials based on 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and Dawson-type tungstophosphate $\text{K}_7[\text{H}_4\text{PW}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ and $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ” *J. Solid State Chem.*, vol. 184, no. 4, pp. 818–824,

2011.

- [40] M. Quintero, M. Pérez, H. Meléndez, J. Rondón, and F. Imbert, "Síntesis y caracterización de la zeolita Beta" *Av. en Química*, vol. 7, no. 3, pp. 223–226, 2012.
- [41] V. Muñoz, J. C. Arroyave, J. Arboleda, and A. Echavarría, "Influencia de la relación Si/Al y del tamaño de cristal de la zeolita ZSM-5 en deshidrogenación oxidativa de propano" *Ing. y Compet.*, vol. 14, no. 1, pp. 9–22, 2012.
- [42] C. Klein and C. Hurlbut, *Manual de mineralogía*, Reverté. Barcelona, 2003.
- [43] S. Ntais, A. M. Moschovi, F. Paloukis, S. Neophytides, V. N. Burganos, V. Dracopoulos, and V. Nikolakis, "Preparation and ion transport properties of NaY zeolite-ionic liquid composites" *J. Power Sources*, vol. 196, no. 4, pp. 2202–2210, 2011.
- [44] J. Padilla, "Síntesis y caracterización de la zeolita ZSM-5 modificada con Fe Y Ti" Universidad Industrial de Santander, 2014.
- [45] D. Salas, F. Borrull, R. M. Marcé, and N. Fontanals, "Study of the retention of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in mixed-mode solid-phase extraction in environmental samples" *J. Chromatogr. A*, vol. 1444, pp. 21–31, 2016.
- [46] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, and W. A. De Jong, "NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations" *Comput. Phys. Commun.*, vol. 181, no. 9, pp. 1477–1489, 2010.
- [47] K.-E. Jeong, T.-W. Kim, J.-W. Kim, H.-J. Chae, C.-U. Kim, Y.-K. Park, and S.-Y. Jeong, "Selective oxidation of refractory sulfur compounds for the production of low sulfur transportation fuel" *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 30, no. 3, pp. 509–517, 2013.
- [48] D. Huang, Y. J. Wang, Y. C. Cui, and G. S. Luo, "Direct synthesis of mesoporous TiO₂ and its catalytic performance in DBT oxidative desulfurization" *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 116, no. 1–3, pp. 378–

385, 2008.

- [49] D. P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, I. Moreno, and S. Medina, "Hierarchical TS-1 zeolite as an efficient catalyst for oxidative desulphurization of hydrocarbon fractions" *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 146, pp. 35–42, 2014.
- [50] L.-J. Chen and F.-T. Li, "Oxidation of thiophene over modified alumina catalyst under mild conditions" *Energy and Fuels*, vol. 24, no. 6, pp. 3443–3445, 2010.
- [51] M. Li, M. Zhang, A. Wei, W. Zhu, S. Xun, Y. Li, H. Li, and H. Li, "Facile synthesis of amphiphilic polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization" *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 406, pp. 23–30, 2015.
- [52] C. Li and Z. Wu, "Microporous materials characterized by vibrational spectroscopies" in *Handbook of Zeolite Science and Technology*, S. M. Auerbach, K. A. Carrado, and P. K. Dutta, Eds. New York, 2003.

BIBLIOGRAFÍA

Ammam, M. & Fransaer, J. (2011). Synthesis and characterization of hybrid materials based on 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid and Dawson-type tungstophosphate $K_7[H_4PW_{18}O_{62}] \cdot 18H_2O$ and $K_6[P_2W_{18}O_{62}] \cdot 13H_2O$. *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (4), pp. 818-824.

Arpa, O., Yumrutaş, R. & Kaşka, Ö. (2013). Desulfurization of diesel-like fuel produced from waste lubrication oil and its utilization on engine performance and exhaust emission. *Applied Thermal Engineering*, 58 (1-2), pp. 374-381.

Bunthid, D., Prasassarakich, P. & Hinchiranan, N. (2010). Oxidative desulfurization of tire pyrolysis naphtha in formic acid/ H_2O_2 /pyrolysis char system. *Fuel*, 89 (9), pp. 2617-2622.

Cantanhede, A. & Monge, G. (2002). *Estado del arte del manejo de llantas usadas en Las Américas*. Lima.

Carlos, D., Rey, R. & Barrero, R. (2012). Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados. *Ion*, 25, pp. 61-87.

Chandra Srivastava, V. (2012). An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. *RSC Advances*, 2 (3), pp. 759-783.

Chen, L.-J. & Li, F.-T. (2010). Oxidation of thiophene over modified alumina catalyst under mild conditions. *Energy and Fuels*, 24 (6), pp. 3443-3445.

Chen, X. et al. (2015). Using functional acidic ionic liquids as both extractant and

catalyst in oxidative desulfurization of diesel fuel: An investigation of real feedstock. *Fuel*, 146, pp. 6-12.

Chen, X., Song, D., Asumana, C. & Yu, G. (2012). Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 359, pp. 8-13.

Chirinos, J., Darmania, I., Morillo, A. & Zárraga, J. (2012). Líquidos iónicos en catálisis : avances en dimerización, oligomerización y/o polimerización de olefinas . *Revista de la Universidad de Zulia*, 6, pp. 78-101.

Del Águila, R. A. (2010). *Biodesulfuración de fracciones petrolíferas con Pseudomonas Putida CECT5279: Optimización del proceso*. Universidad de Alcalá.

Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N. & Shende, D. Z. (2013). Extractive deep desulfurization of liquid fuels using Lewis-based ionic liquids. *Journal of Energy*, 2013, pp. 1-4.

Dharaskar, S. A., Wasewar, K. L., Varma, M. N., Shende, D. Z. & Yoo, C. (2013). Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel. *Arabian Journal of Chemistry*, 9 (4), pp. 578-587.

Ding, W. et al. (2015). Novel heterogeneous iron-based redox ionic liquid supported on SBA-15 for deep oxidative desulfurization of fuels. *Chemical Engineering Journal*, 266, pp. 213-221.

Duarte, T, D. K. & Vicuña, G, W. A. (2011). *Efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ de la zeolita ZSM-5 usada como aditivo en catalizadores de FCC, sobre su rendimiento hacia propileno*. Universidad Industrial de Santander.

Eguizábal, A. et al. (2011). Ammonium based ionic liquids immobilized in large pore zeolites: Encapsulation procedures and proton conduction performance. *Journal of Power Sources*, 196 (9), pp. 4314-4323.

Fernandes, A. M., Rocha, M. A. A., Freire, M. G., Marrucho, I. M. & Coutinho, A. P. (2011). Evaluation of cation-anion interaction strength in ionic liquids. *Physical Chemistry*, 115, pp. 4033-4041.

Frigo, S., Seggiani, M., Puccini, M. & Vitolo, S. (2014). Liquid fuel production from waste tyre pyrolysis and its utilisation in a Diesel engine. *Fuel*, 116, pp. 399-408.

Gomez Martin, J. M. (2001). *Síntesis, caracterización y aplicaciones catalíticas de zeolitas básicas*. *Diq.Uns.Edu.Ar*. Univerisidad Complutense de Madrid.

Gómez, L. (2016). *Desulfuración oxidativa de compuestos organosulfurados presentes en el aceite pirolítico (modelo y real) producido a partir de llantas usadas*. Universidad Industrial de Santander.

Höök, M. & Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review. *Energy Policy*, 52, pp. 797-809.

Huang, D., Wang, Y. J., Cui, Y. C. & Luo, G. S. (2008). Direct synthesis of mesoporous TiO₂ and its catalytic performance in DBT oxidative desulfurization. *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 (1-3), pp. 378-385.

Javadli, R. & Klerk, A. (2012). Desulfurization of heavy oil. *Applied Petrochemical Research*, 1 (1-4), pp. 3-19.

Jeong, K.-E. et al. (2013). Selective oxidation of refractory sulfur compounds for the production of low sulfur transportation fuel. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 30 (3), pp. 509-517.

Jin, M.-J., Taher, A., Kang, H.-J., Choi, M. & Ryoo, R. (2009). Palladium acetate immobilized in a hierarchical MFI zeolite-supported ionic liquid: a highly active and recyclable catalyst for Suzuki reaction in water. *Green Chemistry*, 11 (3), pp. 309-313.

Keskin, S., Kayrak-Talay, D., Akman, U. & Hortaçsu, Ö. (2007). A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications. *Journal of Supercritical Fluids*, 43 (1), pp. 150-180.

Klein, C. & Hurlbut, C. (2003). *Manual de minerología* (Reverté). Barcelona.

Lam, V. et al. (2012). A review of electrochemical desulfurization technologies for fossil fuels. *Fuel Processing Technology*, 98, pp. 30-38.

Li, C. & Wu, Z. (2003). Microporous materials characterized by vibrational spectroscopies. En Auerbach, S. M., Carrado, K. A. & Dutta, P. K. (Eds.), *Handbook of Zeolite Science and Technology*. New York.

Li, H. et al. (2009). Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by phosphotungstic acid in ionic liquids at room temperature. *Energy & Fuels*, 23 (12), pp. 5929-5933.

Li, J., Hu, B. & Hu, C. (2013). Deep desulfurization of fuels by heteropolyanion-based ionic liquid. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34 (1), pp. 225-230.

Li, M. et al. (2015). Facile synthesis of amphiphilic polyoxometalate-based ionic liquid supported silica induced efficient performance in oxidative desulfurization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 406, pp. 23-30.

Liu, D., Gui, J., Song, L., Zhang, X. & Sun, Z. (2008). Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with task-specific ionic liquids. *Chinese Journal of Chemical*

Engineering, 16 (6), pp. 881-884.

Lo, W.-H., Yang, H.-Y. & Wei, G.-T. (2003). One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids. *Green Chemistry*, 5, pp.

Martínez, J. D. et al. (2013). Waste tyre pyrolysis - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 23, pp. 179-213.

Miranda, R. C., Segovia, C. C. & Sosa, C. a. (2006). Pirólisis de llantas usadas: Estudio cinético e influencia de variables de operación. *Información Tecnológica*, 17 (2), pp. 11-22.

Mjalli, F. S., Ahmed, O. U., Al-Wahaibi, T., Al-Wahaibi, Y. & AlNashef, I. M. (2014). Deep oxidative desulfurization of liquid fuels. *Reviews in Chemical Engineering*, 30 (4), pp. 337-378.

Muñoz, V., Arroyave, J. C., Arboleda, J. & Echavarría, A. (2012). Influencia de la relación Si/Al y del tamaño de cristal de la zeolita ZSM-5 en deshidrogenación oxidativa de propano. *Ingeniería y Competitividad*, 14 (1), pp. 9-22.

Ntais, S. et al. (2011). Preparation and ion transport properties of NaY zeolite-ionic liquid composites. *Journal of Power Sources*, 196 (4), pp. 2202-2210.

Ntais, S., Moschovi, A. M., Dracopoulos, V. & Nikolakis, V. (2010). Ionic liquid/zeolite composites: Synthesis and characterization using vibrational spectroscopy techniques. *ECS Transactions*, 33 (7), pp. 41-47.

Padilla, J. (2014). *Síntesis y caracterización de la zeolita ZSM-5 modificada con Fe Y Ti*. Universidad Industrial de Santander.

Quintero, M., Pérez, M., Meléndez, H., Rondón, J. & Imbert, F. (2012). Síntesis y

caracterización de la zeolita Beta. *Avances en Química*, 7 (3), pp. 223-226.

Rodríguez, C. (2013). *Desulfurization of fuels with ionic liquids by extraction and oxidative extractive processes*. Santiago de Compostela.

Salas, D., Borrull, F., Marcé, R. M. & Fontanals, N. (2016). Study of the retention of benzotriazoles, benzothiazoles and benzenesulfonamides in mixed-mode solid-phase extraction in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 1444, pp. 21-31.

Salvi, B. L., Subramanian, K. A. & Panwar, N. L. (2013). Alternative fuels for transportation vehicles: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 25, pp. 404-419.

Sangeeta et al. (2014). Alternative fuels: An overview of current trends and scope for future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, pp. 697-712.

Selvam, T., Machoke, A. & Schwieger, W. (2012). Supported ionic liquids on non-porous and porous inorganic materials - A topical review. *Applied Catalysis A: General*, 445-446, pp. 92-101.

Serrano, D. P., Sanz, R., Pizarro, P., Moreno, I. & Medina, S. (2014). Hierarchical TS-1 zeolite as an efficient catalyst for oxidative desulphurization of hydrocarbon fractions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 146, pp. 35-42. doi:10.1016/j.apcatb.2013.05.025

Sharma, V. K., Fortuna, F., Mincarini, M., Berillo, M. & Cornacchia, G. (2000). Disposal of waste tyres for energy recovery and safe environment. *Applied Energy*, 65 (1-4), pp. 381-394.

Valiev, M. et al. (2010). NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations. *Computer Physics Communications*, 181 (9), pp. 1477-1489.

Xun, S. et al. (2014). Synthesis of metal-based ionic liquid supported catalyst and its application in catalytic oxidative desulfurization of fuels. *Fuel*, 136, pp. 358-365.

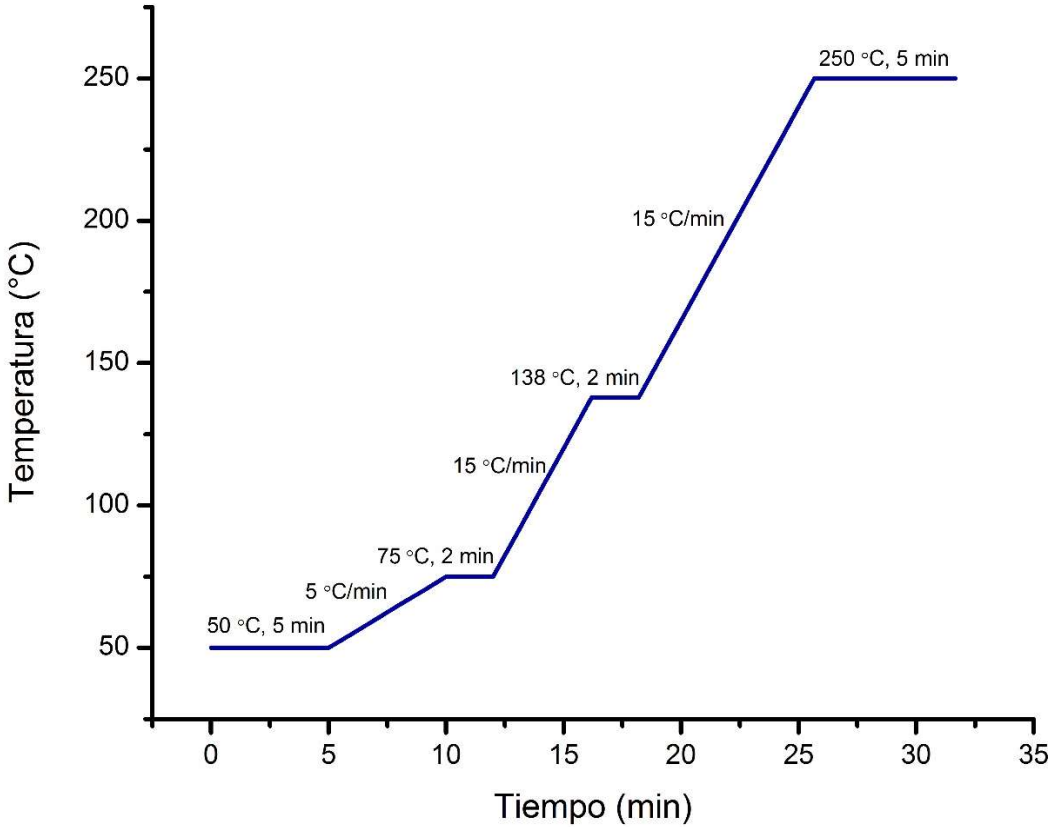
Zheng, D. et al. (2015). Deep oxidative desulfurization of dibenzothiophene using low-temperature-mediated titanium dioxide catalyst in ionic liquids. *Fuel*, 159, pp. 446-453.

ANEXOS

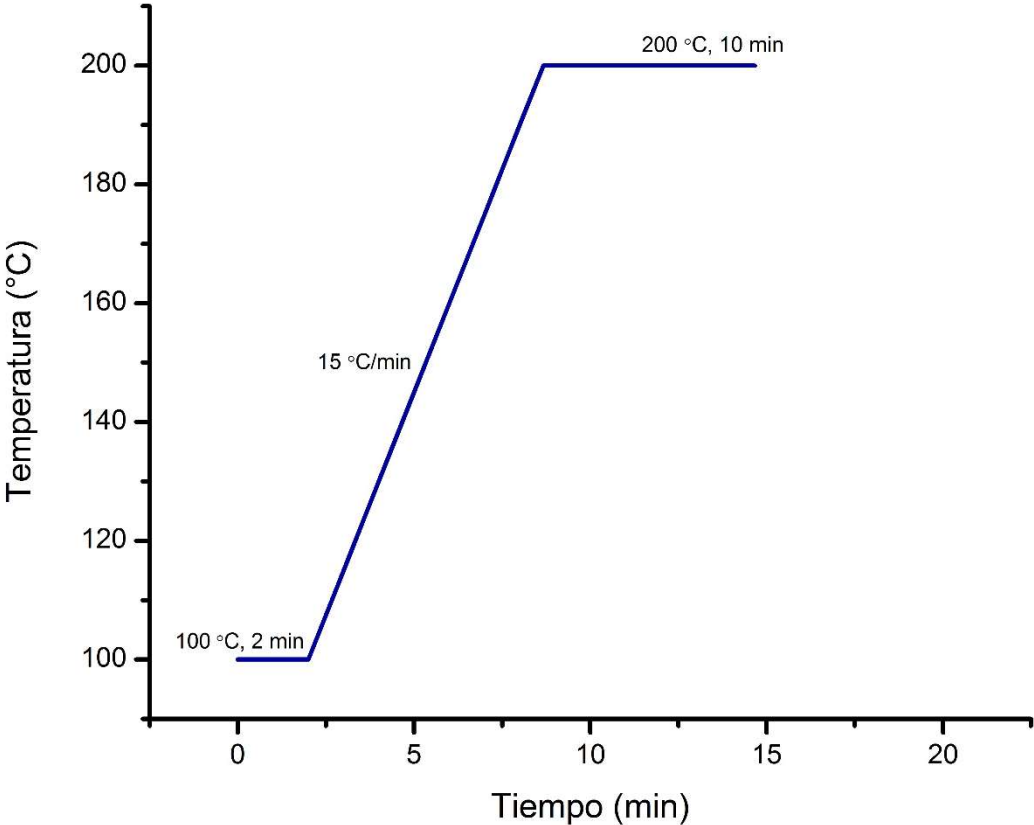
Anexo A. Condiciones y cantidad de catalizador para la desulfuración oxidativa de compuestos azufrados usando H₂O₂ como agente oxidante.

Ref	solución stock	Oxidante	Compuesto Azufrado	Catalizador	% desulfuración	Condiciones
[48]	n-octano	H ₂ O ₂	DBT	TiO ₂ (STAB)	45	Azufre: 3000 ppm de DBT Temperatura: 70°C VOctano/VH₂O₂: 50:1 Catalizador: 0.1 g Tiempo: 10 minutos
				TiO ₂ (CTAB)	35	
				TiO ₂ (TTAB)	35	
				TiO ₂ (DTAB)	20	
[49]	n-heptano	H ₂ O ₂	DBT	h-TS-1 (zeolita mesoporosa)	5	Azufre: 28 ppm de azufre. Temperatura: 80°C N Oxidante /nS-orgánico: 2 Catalizador: 0.0125 g Tiempo: 60 minutos
				TS-1 (zeolita microporosa)	<5	
[50]	n-heptano	H ₂ O ₂ /HCOOH	Tiofeno	Alúmina modificada CuO	90	Azufre: 69 ppm de Tiofeno Temperatura: 294-333 K nOxidante/nTiofeno: 8.72 Catalizador: 0.1 g V H₂O₂/V HCOOH: 1:1
				Alúmina modificada Fe ₂ O ₃	85	
				Alúmina modificada Ce ₂ O ₃	65	
				Alúmina modificada MnO ₂	60	
				Alúmina modificada ZnO	55	
				Alúmina no modificada	20	
[26]	n-octano	H ₂ O ₂	DBT	SBA-15	9.7	Azufre: 500 ppm de DBT, 250 ppm BT, 250 ppm. Temperatura: 30°C n(H₂O₂) /n(S): 5 Catalizador: 0.06 g Tiempo: 90 minutos
				[PMIM]FeCl ₄ - SBA-15	4.1	
[27]	n-octano	H ₂ O ₂	DBT, BT, 4,6 DMDBT	[BMIM]FeCl ₄ -silica gel	6.1	Azufre: 500 ppm DBT; 250 ppm BT; 250 ppm 4,6 DMDBT. Temperatura: 30°C n(H₂O₂) /n(DBT): 4 Catalizador: 0.05 g Tiempo: 60 minutos
[51]	n-octano	H ₂ O ₂	DBT, BT, 4,6 DMDBT	[C ₁₆ MIM] ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	80.6	Azufre: 500 ppm DBT, 250 ppm BT, 250 ppm 4,6 DMDBT. Temperatura: 60°C n(H₂O₂)/n(DBT): 3 Catalizador: 0.03 g Tiempo: 30 minutos
				[C ₄ MIM] ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	100	
				[C ₈ MIM] ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	92.1	

Anexo B. Rampa de calentamiento de la mezcla modelo empleando BTH para la cromatografía de gases.



Anexo C. Rampa de calentamiento de la mezcla modelo empleando DBT para la cromatografía de gases.



Anexo D. Bandas y modos de vibración IR del **(A)** líquido iónico [BMIM]BF₄ (Ammam & Fransaer, 2011) y **(B)** zeolita ZSM-5 (C. Li & Wu, 2003).

(A)

Número de onda (cm ⁻¹) [BMIM]BF ₄	Modo de vibración
3200-3100	Estiramiento de C-H alifático
3000-2800	Estiramiento de C-H aromático
1600-1550	Flexión C-C y C-N en plano del anillo imidazol
1200-1150	Estiramiento [BF ₄] ⁻
800-500	Flexión C-H fuera del plano

(B)

Número de onda (cm ⁻¹) ZSM-5	Modo de vibración
1222	Estiramiento asimétrico externo del doble anillo de 5 miembros
1054	Estiramiento asimétrico interno Si-O-T
796	Estiramiento simétrico externo Si-O
545	Estiramiento simétrico externo del doble anillo de 5 miembros
436	Flexión externa del SiO ₄ y AlO ₄

Anexo E. Termogramas de las muestras impregnadas con relación másica IL/zeolita: 1, 0.5, 0.1

