

**DESULFURIZACIÓN DE COMBUSTIBLE DIESEL COLOMBIANO
UTILIZANDO LOS LÍQUIDOS IÓNICOS TETRAFLUOROBORATO DE 1-
METIL-3-OCTILIMIDAZOLIO [OMIM][BF₄] Y TETRAFLUOROBATO DE 1-
BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄] COMO MEDIO EXTRACTIVO**

Magda Alejandra Salazar Vega

Melissa Julieth Cely Pinto

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

**DESULFURIZACIÓN DE COMBUSTIBLE DIESEL COLOMBIANO
UTILIZANDO LOS LÍQUIDOS IÓNICOS TETRAFLUOROBORATO DE 1-
METIL-3-OCTILIMIDAZOLIO [OMIM][BF₄] Y TETRAFLUOROBATO DE 1-
BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄] COMO MEDIO EXTRACTIVO**

Magda Alejandra Salazar Vega

Melissa Julieth Cely Pinto

**Proyecto de Grado en modalidad de Trabajo de investigación como
requisito parcial para optar al título de Químicas**

Director

Luz Ángela Carreño Díaz, Ph.D.

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2013

AGRADECIMIENTOS

A la Profesora Luz Angela Carreño Díaz, directora de esta investigación, quien orientó científicamente el rumbo de este proyecto y de sus autoras.

Al Laboratorio de Investigación en Química Sostenible que hizo posible la culminación de este trabajo.

A la UIS por el financiamiento otorgado para asistir al Congreso Latinoamericano de Química CLAQ 2012 desarrollado en México-Cancún.

Al profesor Jose Carlos Gutierrez, por la disposición y colaboración brindada.

A Petrobras por las muestras de diesel B2 otorgadas para la realización de este proyecto de Investigación.

A la Vicerrectoría de Investigación y Extensión por la colaboración en el proyecto 5178.

DEDICATORIA

A Dios que nunca me abandona y siempre me ha dado la fuerza para seguir en los peores momentos.

A mi madre Torcoroma Vega mi principal motor, por ser esa excelente madre. Mis abuelos Manuel Jose Vega y Petrona Prada que siempre han cuidado de mí y me han dado todo su amor. Mi tía Rosalba Vega y mis hermanitas Erika y Kathe Leal Vega quienes siempre han creído en mí y me han dado su apoyo incondicional, porque son mi fuente de inspiración, porque me han enseñado cosas que nadie más podría enseñarme.

A Melissa Cely porque este logro es de las dos, por su incondicionalidad y por ser esa gran persona de la que aprendí muchas cosas para la vida.

A mis amigos de siempre por su gran preocupación y apoyo en cada paso dado y con quienes he compartido momentos de alegría y tristeza Viviana, Nando, Cesar, Camilo, Mauricio, Bom, Aleja, July y Silvia Ayala.

DEDICATORIA

A Dios, por darme la vida y haberme permitido llegar hasta este punto, sin Él nada de esto sería posible.

A mis padres Eddy Pinto y Gelver Cely, por ser el pilar fundamental en todo lo que soy, en toda mi educación, tanto académica como de vida, por ser ejemplo de perseverancia y por su incondicional apoyo.

A mi familia, Mary, Dexy , Albita, Janeth, y a mis abuelas por apoyarme siempre, esto también se los debo a ustedes.

A todos mis amigos, Jairo, Viviana, July, Gloria, Laura, Alejandra, Paola, Cindy, Camilo, Nando, Mauricio y en especial a Alejandra Salazar, por ofrecerme siempre esa mano desinteresada en todo momento, por ser realmente mis amigos.

CONTENIDO

INTRODUCCIÓN	28
1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	30
2. JUSTIFICACIÓN.....	32
3. OBJETIVOS.....	34
3.1. OBJETIVO GENERAL.....	34
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	34
4. MARCO REFERENCIAL.....	35
4.1. Marco conceptual.....	35
4.1.1. Crudo de petróleo	35
4.1.2. Propiedades del crudo de petróleo.....	35
4.1.2.1. Densidad, ° API.....	35
4.1.2.2. Contenido de azufre	36
4.1.3. Diesel.....	36
4.1.4. Hidroprocesamiento del petróleo	36
4.1.4.1. Hidrotratamiento	37
4.1.5. Líquidos iónicos.....	38
4.1.6. Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos.....	38
4.1.6.1. Punto de fusión	38
4.1.6.2. Densidad.....	39
4.1.6.3. Solubilidad	39
4.1.6.4. Viscosidad	39
4.1.6.5. Conductividad iónica.....	40
4.1.6.6. Estabilidad térmica.....	40
4.2. Estado del arte.....	40
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	47
5.1. Materiales	47
5.1.1. Reactivos.....	47
5.2. Equipos.....	47
5.3. Técnicas Instrumentales.....	47
5.3.1. Cromatografía de gases	47

5.3.2.	Resonancia magnética nuclear	47
5.3.3.	Espectroscopia de Fluorescencia Molecular	48
6.	METODOLOGÍA	49
6.1.	Hipótesis.....	49
6.2.	Preparación de patrones de sustancias azufradas.....	49
6.3.	Análisis Cromatográfico	50
6.3.1.	Condiciones del equipo.....	50
6.3.2.	Determinación del límite de detección y límite de cuantificación (LOD y LOQ)	50
6.4.	Extracciones líquido-líquido de sustancias azufradas con líquidos iónicos como medio de extracción	51
6.4.1.	Extracción líquido-líquido de sustancias azufradas con [BMIM][BF ₄]	52
6.4.1.1.	Variación velocidad de agitación.....	53
6.4.1.2.	Variación temperatura de extracción.....	53
6.4.1.3.	Variación de los parámetros: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción: diseño experimentos sustancias aromáticas	54
6.4.1.4.	Variación parámetros: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción: diseño experimentos sustancias alifáticas.....	54
6.4.2.	Extracción líquido-líquido de sustancias azufradas con [OMIM][BF ₄] como medio de extracción	55
6.4.2.1.	Variación velocidad de agitación.....	55
6.4.2.2.	Variación de los parámetros: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción: diseño experimentos sustancias aromáticas	56
6.4.2.3.	Variación parámetros: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción: diseño experimentos sustancias alifáticas.....	57
6.5.	Evaluación condiciones de extracción: mezcla equimolar alifáticos y aromáticos	57
6.6.	Métodos de limpieza LIs.....	58
6.6.1.	Calentamiento	58
6.6.2.	Limpieza MeOH.....	58
6.7.	Caracterización LIs	59
6.7.1.	Resonancia Magnética nuclear	59
6.7.2.	Espectroscopia de Fluorescencia Molecular	59
6.8.	Evaluación de los ciclos útiles de los LIs	59

6.9.	Extracción de compuestos azufrados en diesel.....	60
7.	ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	61
7.1.	Estudio del método de extracción.....	61
7.1.1.	Calibración y determinación de la precisión	61
7.1.2.	Curvas de calibración	61
7.1.3.	Resumen del análisis	63
7.2.	Cálculo del LOD y LOQ.....	64
7.3.	Estudio de la velocidad de agitación en la extracción líquido-líquido de sustancias azufradas con los LIs [BMIM][BF ₄] y [OMIM][BF ₄]	65
7.4.	Estudio de la temperatura de extracción líquido-líquido de sustancias azufradas con el LI [BMIM][BF ₄].....	66
7.5.	Estudio de los parámetros de extracción: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción en un diseño de experimentos para sustancias azufradas aromáticas	67
7.6.	Análisis estadístico de los resultados de los diseños de experimentos [BMIM][BF ₄] y [OMIM][BF ₄] sustancias aromáticas.....	70
7.6.1.	Diseño de experimentos sustancias aromáticas: de 1-benzotiofeno con [BMIM][BF ₄].....	70
7.6.2.	Diseño de experimentos sustancias aromáticas: tiofeno con [OMIM][BF ₄].....	73
7.7.	Estudio de los parámetros de extracción: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción en un diseño de experimentos para sustancias azufradas alifáticas	75
7.8.	Análisis estadístico de los resultados de los diseños de experimentos para sustancias alifáticas utilizando [BMIM][BF ₄] y [OMIM][BF ₄]	76
7.8.1.	Análisis diseño de experimentos sustancias alifáticas: 1-propanotiol con [BMIM][BF ₄].....	76
7.8.2.	Diseño de experimentos sustancias alifáticas : 1-propanotiol con [OMIM][BF ₄].....	77
7.9.	Consideraciones de la extracción de compuestos azufrados aromáticos y alifáticos.	77
7.10.	Estudio métodos de limpieza LIs.....	79
7.11.	Caracterización de los LIs	79
7.11.1	Análisis por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR-H)	79
7.11.1.1.	Análisis de resonancia magnética nuclear de protón para el LI [BMIM][BF ₄].....	79

7.11.1.2.	Análisis de resonancia magnética nuclear de protón para el LI ...	82
	[OMIM][BF ₄]	82
7.11.2.	Análisis por espectroscopia de Fluorescencia Molecular	85
7.11.2.1.	Análisis de Fluorescencia Molecular del LI [BMIM][BF ₄]	86
7.11.2.2.	Análisis por fluorescencia molecular del LI [OMIM][BF ₄]	88
7.12.	Estudio de la eficiencia de los LIs [BMIM][BF ₄] y [OMIM][BF ₄]	90
7.13.	Análisis de la mezcla equimolar	91
7.14.	Análisis de azufre en una muestra de diesel real	94
8.	CONCLUSIONES	97
9.	RECOMENDACIONES	98
10.	DIVULGACIÓN DE RESULTADOS	99
	BIBLIOGRAFÍA	100
	ANEXOS	106

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1. Sistema de extracción	52
Figura 2. Montaje limpieza MeOH	58
Figura 3. Influencia de la velocidad de agitación en la remoción de azufre de (a) [OMIM][BF ₄] y solución de tiofeno, (b) [BMIM][BF ₄] y solución de 1–benzotiofeno	65
Figura 4. Influencia de la temperatura de extracción en la remoción de azufre de la solución de 1–benzotiofeno con el LI [BMIM][BF ₄].	66
Figura 5. Influencia de la relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción en la remoción de sustancias azufradas aromáticas en soluciones de, (a) 1–benzotiofeno con el LI [BMIM][BF ₄] y, (b) tiofeno con el LI [OMIM][BF ₄]	68
Figura 6. Influencia del tiempo de extracción en la remoción de Sustancias azufradas aromáticas de soluciones de tiofeno con el LI [BMIM][BF ₄] durante tres ciclos de extracción.	69
Figura 7. Diagramas de Cajas y Bigotes, a) Relación másica–Porcentaje de extracción para compuestos aromáticos utilizando el [BMIM][BF ₄], b) Tiempo de extracción–Porcentaje de extracción	72

para compuestos aromáticos utilizando el [BMIM][BF ₄].	
Figura 8. Diagramas de Cajas y Bigotes, a) Relación másica– Porcentaje de extracción para compuestos aromáticos utilizando el [OMIM][BF ₄], b) Tiempo de extracción–Porcentaje de extracción para compuestos aromáticos utilizando el [OMIM][BF ₄]	74
Figura 9. Influencia de relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción en la remoción de azufre de sustancias alifáticas de soluciones de, (a) 1–propanotiol con el LI [BMIM][BF ₄], (b) 1–propanotiol con el LI [OMIM][BF ₄].	76
Figura 10. Estructura de los LI empleados, (a) [BMIM][BF ₄], (b) [OMIM][BF ₄]	78
Figura 11. ¹ H-RMN [BMIM][BF ₄] Merck	79
Figura 12. ¹ H-RMN [BMIM][BF ₄] (sucio) limpieza MeOH	80
Figura 13. Ampliación de las señal de 1H-RMN de carbonos 3a y 1 (a) [BMIM][BF ₄] Merck, b) [BMIM][BF ₄] (sucio) limpieza MeOH.	81
Figura 14. ¹ H-RMN [OMIM][BF ₄] Merck	82
Figura 15. ¹ H-RMN [OMIM][BF ₄] (sucio) Limpieza MeOH	83
Figura 16. Ampliación de las señal de ¹ H-RMN a) Carbonos 4 y 5 [OMIM][BF ₄] usado en el proceso de extracción, b) Señales características del tiofeno	84

Figura 17. Comparación de espectros de emisión de fluorescencia del [BMIM][BF ₄] Merck y nuevo luego del proceso de limpieza MeOH.	86
Figura 18. Comparación de los espectros de fluorescencia del [BMIM][BF ₄] sometido a limpieza con calentamiento 110 °C, (a) con [BMIM][BF ₄], nuevo limpieza MeOH, (b) con [BMIM][BF ₄] sin limpiar.	87
Figura 19. Comparación de los espectros de fluorescencia del [BMIM][BF ₄] (sucio) sometido a limpieza con MeOH a 24 h, (a) con [BMIM][BF ₄] sin limpiar, (b) con [BMIM][BF ₄] nuevo limpieza MeOH	88
Figura 20. Comparación de los espectros de fluorescencia del [OMIM][BF ₄] (sucio) sometido a limpieza con MeOH a 24 h, (a) [BMIM][BF ₄] Merck, (b) [OMIM][BF ₄] sin limpiar.	89
Figura 21. Eficiencia de los LIs después de cuatro ciclos de limpieza. (a) para sustancias alifáticas, (b) para sustancias aromáticas.	90
Figura 22. Perfil cromatográfico de la Mezcla equimolar de compuestos azufrados	91

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Estructuras químicas de los iones más usados para elaborar líquidos iónicos.	41
Tabla 2. Diseño de experimentos de sustancias aromáticas y alifáticas para el LI [BMIM][BF ₄]	54
Tabla 3. Diseño de experimentos de sustancias aromáticas y alifáticas para el LI [OMIM][BF ₄]	56
Tabla 4. Evaluación de la precisión para el análisis del 1-propanotiol, sistema CG – FID	62
Tabla 5. Resumen regresión lineal y Anova para el análisis del 1-propanotiol, sistema CG–FID	62
Tabla 6. Resumen comparativo de los análisis de regresión para las sustancias azufradas empleadas.	63
Tabla 7. Valores de LOD y LOQ calculados para los diferentes	64

analitos (en ppm)	
Tabla 8. Resultados del experimentos de compuestos aromáticos utilizando [BMIM][BF ₄]	70
Tabla 9. Contraste de Kruskal- Wallis para compuestos aromáticos utilizando el [BMIM][BF ₄]	71
Tabla 10. Máximización de la variable de respuesta	73
Tabla 11. Resultados diseño de experimentos de compuestos aromáticos utilizando [OMIM][BF ₄]	73
Tabla 12. Señales de ¹ H-RMN de los LIs [BMIM][BF ₄] Merck y [BMIM][BF ₄] Merck limpieza MeOH.	80
Tabla 13. Señales de ¹ H-RMN de los LIs [OMIM][BF ₄] Merck y el LI (sucio) sometido a limpieza con MeOH	83
Tabla 14. Datos cromatográficos de los compuestos de la mezcla equimolar	92
Tabla 15a. Porcentajes de extracción de compuestos azufrados Aromáticos en la mezcla equimolar	92

Tabla 15b. Porcentajes de extracción de compuestos azufrados Alifáticos en la mezcla equimolar	93
Tabla 16. Identificación de muestras para el análisis de azufre en una muestra de diesel real.	94
Tabla 17. Resultados de Azufre en muestras de diesel real	95

LISTA DE ANEXOS

	Pág
Anexo A. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del bencilmercaptano, sistema CG–FID	106
Anexo B. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del dibenzotiofeno, sistema CG–FID	107
Anexo C. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del difenilsulfuro, sistema CG–FID	108
Anexo D. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del dodecanotiol, sistema CG–FID	109
Anexo E. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del tiofeno, sistema CG–FID	110
Anexo F. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del 1–benzotiofeno sistema CG–FID	111
Anexo G . Influencia del tiempo de extracción en la remoción de sustancias azufradas aromáticas de soluciones de tiofeno con el LI [OMIM][BF ₄] durante tres ciclos de extracción	112
Anexo H Resultados del diseño de experimentos de compuestos alifáticos utilizando [BMIM][BF ₄]	113

Anexo I. Diagrama de Cajas y Bigotes. A)Relación molar- Porcentaje de extracción para compuestos alifáticos utilizando el [BMIM][BF ₄], B) Tiempo de extracción- Porcentaje de extracción para compuestos alifáticos utilizando el [BMIM][BF ₄]	114
Anexo J. Diagrama de Cajas y Bigotes. A)Relación molar- Porcentaje de extracción para compuestos alifáticos utilizando el [OMIM][BF ₄], B) Tiempo de extracción- Porcentaje de extracción para compuestos alifáticos utilizando el [OMIM][BF ₄]	115
Anexo K. Espectro de ¹ H-RMN del [BMIM][BF ₄] limpieza 110°C/24h	116
Anexo L. Espectro de ¹ H-RMN del Tiofeno (Experimental)	117
Anexo M. Espectro de ¹ H-RMN del Tiofeno [31]	118
Anexo N. Espectro de ¹ H-RMN del Propanotiol (Experimental)	119
Anexo O. Espectro de emisión de fluorescencia del 1-benzotiofeno	120
Aexo P. Constancia de asistencia al CLAQ 2012 Cancún, México	121

LISTA DE ABREVIATURAS

[OMIM][BF₄] Tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio

[BMIM][BF₄] Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio

ICP Instituto Colombiano de Petróleo

LIs Líquidos Iónicos

rpm Revoluciones por minuto

Tr Tiempo de retención

RSD Desviación estándar relativa

R² Coeficiente de correlación

GC Cromatografía de gases

Extracción L-L Extracción líquido-líquido

ppm Partes por millón

LOD (*Limit of Detection*) Límite de detección

LOQ (*Limit of Quantification*) Límite de Cuantificación

RMN-H (*Nuclear Magnetic Resonance*) Resonancia magnética de protón

ECOPETROL Empresa Colombiana de Petróleos

BPDC Barriles por día calendario

HDT Hidrotratamiento

API (*American Petroleum Institute*) Instituto de petróleo Americano

HYD Hidrocraqueo

HDS Hidrodesulfurización

HDN Hidrodenitrogenación

HDA Hidrodearomatización

BDS Biodesulfurización

ODS Desulfurización oxidativa

OPy Octil pirrolidinio

GLOSARIO

Extracción Líquido-Líquido: Proceso fisicoquímico empleado para separar una mezcla utilizando la diferencia de solubilidad de sus componentes entre dos líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles.

Base de Brønsted: Una base de Brønsted-Lowry es una sustancia capaz de ganar o aceptar un protón [H⁺].

Derivados fósiles: Sustancias que provienen del petróleo, carbón y gas natural; son derivados no renovables ya que no se reponen por procesos biológicos.

Compuestos orgánicos volátiles: compuestos en estado de agregación gaseoso que contienen carbono, y elementos como hidrógeno, oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Los COV son liberados por la quema de combustibles, como el diesel.

Adsorción: Interacción en la superficie entre dos sustancias.

Hidrotratamiento: Proceso en el que ocurren reacciones de hidrogenación utilizando hidrógeno gaseoso sobre mezclas de sustancias, complejas como combustibles. En reacciones industriales es habitual el uso de catalizadores, y altas temperaturas.

Grados de libertad: Es un estimador del número de categorías independientes en una prueba particular o experimento estadístico.

Test de Shapiro-Wilks: El Test de Shapiro–Wilk se usa para contrastar la normalidad de un conjunto de datos, haciendo uso de un valor-p Shapiro-Wilks, el cual si es mayor a 0.05, se asume que los datos provienen de una distribución normal.

Test de Kruskal-Wallis: La prueba de Kruskal-Wallis es el método más adecuado para comparar poblaciones cuyas distribuciones no son normales, arrojando un valor que se conoce como, si este valor es menor a 0.05, la variable a analizar tiene significancia relevante en el proceso del 95% de confianza.

RESUMEN

TÍTULO: DESULFURIZACIÓN DE COMBUSTIBLE DIESEL COLOMBIANO UTILIZANDO LOS LÍQUIDOS IÓNICOS TETRAFLUOROBORATO DE 1-METIL-3-OCTILIMIDAZOLIO [OMIM][BF₄] Y TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄] COMO MEDIO EXTRACTIVO.*

Autor: Melissa Julieth Cely Pinto**, Magda Alejandra Salazar Vega **.

Palabras Claves: Líquidos iónicos, desulfurización, extracción líquido-líquido, combustible diésel.

El Laboratorio de Investigación en Química Sostenible, interesado en mostrar la versatilidad de nuevas sustancias que contribuyan a la disminución de la contaminación, desarrolló el estudio de la desulfurización de combustible diesel colombiano utilizando los LIs: tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio [OMIM][BF₄], y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] como medio extractivo. En el diesel las sustancias azufradas como el tiofeno, benzotiofeno y derivados son resistentes al proceso de hidrotreamiento, método usado convencionalmente en la remoción de compuestos azufrados; por lo cual se requiere el estudio de nuevos procedimientos que permitan llegar a los niveles de azufre establecidos en las normas internas para su comercialización. Para evaluar este proceso con LIs la primera etapa consistió en determinar el límite de detección de soluciones patrón y la implementación de un método cromatográfico que permitiera la separación de los compuestos azufrados, así mismo, se determinaron las variables más influyentes en el proceso de extracción líquido-líquido (LL) que son temperatura de extracción, relación en masa de LI:carga solución patrón (azufrado), tiempo de extracción y velocidad de agitación (rpm), con las que se establecieron los parámetros que aseguraron los mejores porcentajes de remoción de azufre. Este estudio fue llevado a cabo en sustancias azufradas alifáticas y aromáticas haciendo uso de los LIs mencionados y monitoreados por la técnica instrumental cromatografía de gases, utilizando un equipo GC-FID SHIMADZU 2014.

Para estudiar la posibilidad de reutilizar los LIs, estos fueron sometidos a diferentes métodos de limpieza después de cada ciclo de uso y con la ayuda de las técnicas de resonancia magnética nuclear y espectroscopia de emisión de fluorescencia molecular. Finalmente, los parámetros establecidos se evaluaron en muestras reales de diesel B2 colombiano.

Los resultados obtenidos permitieron hasta un 10 % de remoción de compuestos azufrados en su primer ciclo de extracción obteniendo así un combustible de mejor calidad.

* Proyecto de grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Directora Luz Angela Carreño Díaz.

ABSTRACT

TITLE: DESULFURIZATION OF COLOMBIAN DIESEL FUEL WITH IONIC LIQUIDS TETRAFLUOROBORATE 1-METHYL-3-OCTYLIMIDAZOLIUM [OMIM][BF₄] AND TETRAFLUOROBORATE 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM [BMIM][BF₄] USING LIQUID-LIQUID EXTRACTION.

Authors: Magda Alejandra Salazar Vega **, Melissa Julieth Cely Pinto.**

Keywords: Ionic Liquids, desulfurization, liquid-liquid extraction, Colombian diesel fuel.

The research in Sustainable Chemistry Laboratory is interested in reduce pollution, and is developing a series of investigations with ionic liquids (ILs), one of these studies is desulfurization of Colombian diesel fuel using LIs: tetrafluoroborate 1-methyl-3-octylimidazolium [OMIM] [BF₄], and tetrafluoroborate 1-butyl-3-methylimidazolium [BMIM] [BF₄] using liquid-liquid extraction. The presence of sulfur compounds in the diesel fuel like thiophene, benzothiophene and derivatives are resistant to hydrotreating process, conventional technology used for removing sulfur compounds. As a consequence it is required study new procedures to reach the sulfur levels established by colombian law number 1205 of 2008 for marketing [8]. To evaluate this process, the first step was the determination of the detection limit from standard solutions and implementing a chromatographic method that allows the separation of all sulfur compounds, likewise, identify cation of the most influential variables for the liquid-liquid extraction process, those are: temperature, load/IL ratio, extraction time and stirring speed (rpm); the parameters were established in order to have the best performance of the removal process. This study was applied in both aliphatic and aromatic sulfur substances making use of the ILs mentioned using GC-FID SHIMADZU 2014 instrument. To study the possibility of reusing the LIs, they were clear through methodologies and after each cycle and then by using molecular fluorescence and nuclear magnetic resonance (NMR-H) it was carried out the monitoring of their purity, thereby, this allowed to determine the number of useful cycles. Finally, the best parameters were evaluated in real samples of colombian diesel and B2 diesel.

The results enable us to establish that the L-L extraction using ILs, is an efficient process that allows desulfurization of fuels like diesel with removal percentages up to 10% in its first cycle and obtaining a better quality fuel¹.

* Undergraduate Project

** Science Faculty. Chemistry School. Director Luz Angela Carreño Díaz.

INTRODUCCIÓN

Eliminar compuestos azufrados de combustibles derivados del petróleo como el diesel es de gran importancia para Colombia, porque el consumo de este es de gran demanda en el país. Estos combustibles al ser sometidos al proceso de combustión en el motor causan gran cantidad de emisiones de CO₂, uno de los principales promotores de contaminación ambiental y problemas respiratorios [9]. Debido a que sustancias orgánicas azufradas como el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados, presentes en el diesel son resistentes al proceso de hidrotratamiento catalítico, Ecopetrol se ha visto en la obligación de desarrollar diversas tecnologías como la nueva planta de hidrotratamiento [9] encaminada a la eliminación de azufre en derivados fósiles, con el fin de generar combustibles que cumplan con las especificaciones nacionales e internacionales y así mismo comercializar combustibles con concentraciones menores a 50 ppm de azufre para suministro de todo el país [19].

El uso de líquidos iónicos (LIs), en procesos de extracción LL de sustancias azufradas es considerado una nueva alternativa para la obtención de combustibles más limpios, porque presentan propiedades fisicoquímicas como su baja presión de vapor, alta resistencia térmica y además de su composición estructural formada por un catión orgánico y un anión inorgánico, que los hacen favorables frente a los solventes orgánicos normalmente empleados en el proceso de hidrotratamiento.

Con base en algunos estudios reportados en la literatura [7],[17], en este trabajo se propuso estudiar el proceso de desulfurización de combustible diesel colombiano utilizando los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio [OMIM][BF₄] y el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄].

En el presente trabajo se muestran los resultados de la investigación de la remoción de compuestos azufrados de combustible diesel mediante extracción con dos líquidos iónicos (LIs).

Inicialmente, se estableció un método cromatográfico (CG-FID) que permitió separar y cuantificar los siguientes compuestos azufrados: tiofeno, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno, bencilmercaptano, 1-propanotiol, dodecanotiol, difenilsulfuro, con el cual se determinó el límite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) para cada una de las sustancias mencionadas, para ello se emplearon soluciones patrón en diferentes rangos de concentración con isooctano como solvente. Este programa de temperatura se empleó para el monitoreo del proceso de extracción de compuestos azufrados por medio del método de cuantificación de curva de calibración. El proceso de extracción con los LIs de estas soluciones patrón permitió identificar las variables más influyentes como temperatura, velocidad de agitación, etc.

Para determinar la posibilidad de reutilizar los LIs fue necesario determinar el mejor método para su limpieza. Con ello se pudo obtener información de la cantidad de ciclos que estos podían ser utilizados con lo que se pudo establecer su efectividad en la extracción de compuestos azufrados debido a que cada LI fue analizado por resonancia magnética nuclear de protón (RMN-H) y espectroscopia de fluorescencia molecular. Finalmente, los parámetros de extracción y número de etapas útiles de los LIs fueron utilizados en combustible diesel B2.

1. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

Actualmente Colombia cuenta con tres refinerías, todas propiedad de ECOPETROL. Esta empresa tiene una capacidad de refinación de crudo cercana a 305.000 BPDC (barriles por día calendario). El crudo en general se clasifica según la concentración de sus componentes en crudos livianos, medianos y pesados, siendo el diesel colombiano un tipo de combustible automotriz e industrial que consiste de una mezcla de hidrocarburos $C_{10} - C_{18}$ procedente de diferentes procesos de refinación del petróleo tales como la destilación atmosférica y la ruptura catalítica.

En los últimos años el consumo nacional de combustible diesel ha aumentado notablemente superando los 80.000 BPDC [9]. El diesel que se produce actualmente (con una concentración de 500 ppm de azufre), ha tenido problemas para su comercialización, debido a que esta concentración de azufre esta por fuera de las especificaciones según la ley colombiana 1205 de año 2008 diesel con menos de 500 ppm hasta el 31 de diciembre de 2012 [9,10]. Para poder lograr lo mínimo de 50 ppm de azufre establecido por la ley ECOPETROL ha tenido que recurrir a la importación de diesel con muy bajo contenido de azufre procedente de refinerías extranjeras y hacer *blending* para estar en capacidad de comercializar combustibles con concentraciones de 50 ppm.

Este alto contenido de azufre en el diesel es debido a que sustancias como el tiofeno y el dibenzotiofeno, entre otras, son resistentes al proceso de desulfurización (hidrotratamiento) al cual es sometido el crudo en una de las etapas de la refinación [17] debido a que el átomo de azufre presenta gran impedimento estérico en el anillo aromático en el que se encuentra ubicado. Este proceso se realiza a temperaturas de aproximadamente 400 °C utilizando solventes orgánicos convencionales. Los solventes orgánicos como el tolueno, benceno, acetonitrilo y metanol, se encuentran como volátiles a las condiciones

de temperatura y presión de los procesos industriales, siendo descargados a la atmósfera. Se estima que 2/3 de todas las emisiones industriales son debidas a solventes orgánicos volátiles (COV); estas emisiones han influido en el cambio climático, la mala calidad del aire urbano y enfermedades humanas [19].

Las emisiones industriales no son las únicas generadoras de contaminantes atmosféricos. Las emisiones por fuentes vehiculares radican principalmente en compuestos de tipo (CO, NO_x, SO_x y COV), el aporte de cada uno de ellos en el sector de Bogotá según el Modelo Internacional de Emisiones Vehiculares (IVE) realizado en el año 2005 por la Universidad de los Andes muestra aproximadamente emisiones de 6 Ton d⁻¹ para PM₁₀, 2500 Ton d⁻¹ para CO, 200 Ton d⁻¹ para COV, 150 Ton d⁻¹ para NO_x y 7 Ton d⁻¹ para SO_x, de los combustibles vehiculares el diesel es uno de los de mayor demanda en la ciudad y el país [19].

En regiones como Canadá y la Unión Europea la tendencia es disminuir contenidos de compuestos azufrados en el diesel a 50 ppm. ECOPETROL con la nueva planta de hidrotratamiento de combustibles (HDT) inaugurada en septiembre de 2010 ha disminuido el contenido de azufre a 500 ppm [11]. Para llegar a los valores de contenido de azufre de estándares internacionales en los combustibles producidos en planta se requiere continuar realizando diversos estudios que permitan remover azufre de estos combustibles de manera que cumplan con las especificaciones para su comercialización y adicionalmente se disminuya la tasa de emisiones de compuestos azufrados a la atmósfera.

Hoy en día se estudian diferentes métodos que permitan remover azufre de estos combustibles contribuyendo a mejorar su calidad, entre los que se encuentran los líquidos iónicos como [OMIM][BF₄] y [BMIM][BF₄], los cuales exhiben propiedades estructurales que le permiten la fácil extracción con los compuestos azufrados.

2. JUSTIFICACIÓN

Los líquidos iónicos con temperatura de fusión inferiores a 100 °C, utilizados como solventes en reacciones de síntesis y procesos de extracción a nivel de laboratorio e industrial poseen una serie de propiedades que los hacen atractivos con respecto a los solventes orgánicos convencionales (tolueno, benceno, acetonitrilo y metanol). Dentro de las propiedades más destacadas de estos compuestos iónicos (LIs) se encuentran: facilidad de trabajo con sustancias orgánicas e inorgánicas debido a que son sales constituidas por un catión orgánico y un anión inorgánico, baja toxicidad, despreciable presión de vapor, puntos de fusión relativamente bajos y resistencia a temperaturas de trabajo de hasta 400 °C [31].

Estas propiedades permiten trabajar con mayor facilidad en condiciones experimentales a las que con solventes convencionales no se podría. Los solventes orgánicos se caracterizan por tener presión de vapor alta, por lo que no deben someterse a altas temperaturas y grandes presiones sin que hayan pérdidas por volatilidad, ya que sufren un cambio en el estado de agregación, siendo esta una de las mayores fuentes de contaminación atmosférica. Desde hace ya varios años los líquidos iónicos (LIs) se han empleado en diversos campos de trabajo (petroquímica, bioquímica, química orgánica y química analítica) en los que son destacados como medio para extracción en fase líquida, síntesis orgánica, fases estacionarias para cromatografía, entre otras aplicaciones [28].

La gran versatilidad de los LIs en sus propiedades ha permitido mejorar procesos de extracción LL enfocándose en la remoción de compuestos azufrados, obteniendo buenos resultados que permiten corroborar las ventajas

que tienen frente a solventes orgánicos, ya que pueden ser utilizados y regenerados durante varios ciclos de extracción donde su eficiencia en la remoción de azufrados disminuye en un porcentaje bajo [7].

Diferentes estudios han mostrado la eficiencia de los LIs para la remoción de compuestos azufrados en combustibles diesel. Un análisis de las publicaciones reportadas nos permitió determinar que los LIs tetrafluoroborato de 1–metil–3–octilimidazolio [OMIM][BF₄] y el tetrafluoroborato de 1–butil–3–metilimidazolio [BMIM][BF₄] ofrecen mayores eficiencias como solventes para la remoción de compuestos azufrados debido al carácter de base de Brønsted, y a la reactividad del catión imidazolio, permitiendo obtener combustibles de mejor calidad y a su vez disminuyendo considerablemente la emisión vehicular de compuestos azufrados volátiles (COV).

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Determinar las condiciones experimentales adecuadas para el proceso de extracción líquido-líquido que permita la remoción de compuestos azufrados en combustible diesel colombiano utilizando líquidos iónicos.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

3.2.1. Realizar ensayos preliminares que permitan obtener las variables críticas del proceso de remoción de azufre de soluciones patrón para diseñar un modelo experimental que permita mejorar el proceso de desulfurización.

3.2.2. Monitorear el proceso de extracción de compuestos azufrados mediante líquidos iónicos empleando cromatografía de gases con detector FID (GC-FID) como técnica analítica.

3.2.3. Evaluar el comportamiento de los líquidos iónicos sometidos a ciclos consecutivos de extracción así como determinar las mejores condiciones de regeneración de los líquidos iónicos.

3.2.4. Evaluar las condiciones de remoción de azufre en muestras reales de combustible diesel colombiano.

3.2.5. Comparar la eficiencia en la extracción de compuestos azufrados de los líquidos iónicos utilizados

4. MARCO REFERENCIAL

4.1. Marco conceptual

4.1.1. Crudo de petróleo

El crudo de petróleo es la materia prima para la fabricación de combustibles de las refinerías. La composición química de los crudos de petróleo son principalmente Carbono 84–87%, Hidrógeno 11–14%, Azufre 0–2%, Nitrógeno 0,2% en peso [23]. El contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno puede ser muy variable de un crudo a otro, afectando la volatilidad, peso específico y viscosidad de este [1]. Los crudos se clasifican según su base en parafínicos, naftalénicos, asfálticos, base mixta.

4.1.2. Propiedades del crudo de petróleo

Por su complejidad al petróleo se le realizan pruebas analíticas que permiten la evaluación del crudo entre crudos livianos, medianos y pesados. Estas propiedades son:

4.1.2.1. Densidad, ° API

La gravedad API es una medida de densidad que en comparación con el agua, indica que tan pesado o liviano es el petróleo. La densidad API se relaciona con el peso específico, de tal manera que un aumento en la densidad API corresponde a una disminución en el peso específico. La mayoría de los crudos de petróleo tienen una gravedad comprendida en el intervalo de 20 ° a 45 ° API [23]. Los crudos se clasifican por su gravedad API en: pesados con un rango de 10 a 15 ° API, extra-pesados entre 5 a 10 ° API y livianos con gravedad API entre 35 y 60 ° [1].

4.1.2.2. Contenido de azufre

El contenido de azufre se expresa como porcentaje en peso de azufre, el cual varía entre 0,1 y 0,5 %. Los crudos con contenido mayor al 0,5 % requieren de procesos más extensos y son conocidos como crudos ácidos [1].

4.1.3. Diesel

El diesel producto de la refinación del petróleo, es una fracción media proveniente de la destilación a presión atmosférica, tiene un intervalo de ebullición entre 182 y 316 °C y está constituido por moléculas que contienen entre 10 y 28 átomos de carbono [1].

En casos alternos es fabricado a partir de la mezcla de gasóleos con querosinas, y aceite cíclico ligero el cual es producto del proceso de desintegración catalítica fluida.

El diesel colombiano proveniente de diferentes crudos se caracteriza por tener un alto contenido de azufre 500 ppm [10], el cual contribuye al desgaste del motor, a la aparición de depósitos en este y aporta al aumento de las emisiones principalmente de SO₂.

4.1.4. Hidroprocesamiento del petróleo

Los destilados primarios del petróleo son sometidos a un hidroprocesamiento, un complejo de dos sistemas conformados por el hidrotratamiento (HDT) y el hidrocrqueo (HYD). A su vez el hidrotratamiento está compuesto principalmente por la hidrosulfuración (HDS), hidrogenación (HDN),

hidrogenación e hidrodearomatización (HDA), en este proceso no hay cambio en la distribución del tamaño molecular. En el hidrocrackeo sí hay cambio en la distribución del tamaño molecular al hacer más pequeño el tamaño de los hidrocarburos trabajados.

4.1.4.1. Hidrotratamiento

El proceso de hidrotratamiento tiene como objetivo remover nitrógeno, trazas de metales pesados Níquel y Vanadio (Ni, Va), descomponer compuestos de alto peso molecular y saturar compuestos insaturados (compuestos con dobles enlaces) y remover azufre por la conversión de los compuestos azufrados presentes a H₂S (ácido sulfhídrico) y su hidrocarburo principal. Las condiciones típicas en los reactores empleados son temperaturas de 350 °C y presiones de hidrógeno de 30 a 100 bar [33].

El gas producido en la hidrodeshulfuración es enviado a una planta recuperadora de azufre, en la que se realiza la eliminación del H₂S. La cual inicialmente separa el gas del H₂S por medio de un proceso de absorción en soluciones acuosas de aminas, estas soluciones ricas en sulfhídrico son regeneradas con vapor recirculante a la torre de absorción, y el H₂S separado se envía al proceso Claus donde primeramente se realiza una combustión parcial de este para generar una proporción adecuada de H₂S y SO₂ que posteriormente se hacen reaccionar catalíticamente para generar azufre elemental [24].

Las principales razones por las que se requiere remover azufre de las fracciones del petróleo, son:

- Reducir la corrosión durante las operaciones de refinación, manejo o almacenamiento de las fracciones que se obtengan.
- Evitar el envenenamiento del catalizador de procesos subsecuentes.

- Incrementar el desempeño (octanaje), resistencia a la formación de gomas y la estabilidad de color de los combustibles.
- Mejorar las características de combustión y cumplir con las regulaciones ambientales.

4.1.5. Líquidos Iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) son sales compuestas por cationes orgánicos y aniones inorgánicos, lo que los hace capaces de disolver sustratos orgánicos e inorgánicos, son líquidos a temperaturas menores a 100°C, presentan una presión de vapor considerada despreciable, son sales muy asimétricas lo que impide el empaquetamiento, inhibiendo su cristalización [4].

Tienen una presión de vapor despreciable lo que los hace solventes no volátiles [28], atractivos en diferentes usos ya que no son inflamables y resisten temperaturas de hasta 400 °C [26], considerándose como sustancias útiles en procesos de extracción de compuestos azufrados y nitrogenados [22].

4.1.6. Propiedades fisicoquímicas de los líquidos iónicos

Las propiedades de los líquidos iónicos varían según el catión o el anión del que esté constituido el LI, como estos pueden ser diseñados según la necesidad, sus propiedades varían de la misma manera. El punto de fusión, densidad, viscosidad, estabilidad térmica, solubilidad, y reactividad son algunas de las propiedades más comunes [6].

4.1.6.1. Punto de fusión

La temperatura de fusión de los líquidos iónicos oscila entre 90–200 °C [31]. La presencia de sustituyentes con cadenas largas en el catión y halogenuros de alquilo como aniones en estas sales hacen que sus puntos de fusión sean más altos que aquellas que tienen aniones más voluminosos y sustituyentes de cadenas cortas [32].

4.1.6.2. Densidad

Esta propiedad física es de gran importancia para procesos de extracción LL debido a que cualquier cambio en las condiciones de trabajo (presión y temperatura) afectan considerablemente. La densidad de los líquidos iónicos puede modificarse cambiando la longitud de la cadena del sustituyente del anillo imidazólico; a medida que crece el número de carbonos de la cadena disminuye la densidad. En general los LIs tienen mayor densidad que el agua. Por ejemplo, (BMIM)(PF₆) tiene una densidad de 1,37 g/cm³ a 20°C [32].

4.1.6.3. Solubilidad

Debido a su naturaleza iónica y a su composición orgánica los líquidos iónicos son capaces de disolver compuestos orgánicos, compuestos inorgánicos e incluso materiales poliméricos [32]. La solubilidad del líquido iónico depende de factores como el tipo de catión y anión del que esté constituido, las sales imidazol con halogenuros, acetato, nitrato, tetrafluoroborato y trifluoroacetato como aniones son totalmente solubles en agua, las sales imidazol con PF₆ y (CF₃SO₂)₂N⁻ como contracciones no se mezclan [29]. La solubilidad del LI puede ser controlada por la adaptación prudente de sustituyente del catión. El aumento de la cadena disminuye la solubilidad en agua aumentando el carácter hidrófobo del catión.

4.1.6.4. Viscosidad

Los líquidos iónicos son, por su propia naturaleza iónica, mucho más viscosos que sustancias convencionales como el metanol o el tolueno [32]. La viscosidad es una propiedad que afecta la solubilidad debido a que desfavorece la transferencia de masa y parámetros de operación utilizados a nivel industrial como la agitación de la mezcla y el bombeo de los fluidos.

Son considerados fluidos newtonianos ya que su viscosidad es constante con el tiempo, debido a que son sales asimétricas. La viscosidad de los LIs es

dependiente de la temperatura ya que sus cationes tienen la tendencia a formar puentes de hidrógeno e interacciones de tipo Van der Waals y varía con el número de carbonos del radical del anillo aromático. La viscosidad aumenta al aumentar la longitud de la cadena del sustituyente del catión [32].

4.1.6.5. Conductividad iónica

La conductividad iónica es una de las propiedades más importantes de los líquidos iónicos. Esta propiedad depende del tamaño del anión que conforma al LI; un anión de gran tamaño puede reducir la movilidad de iones, disminuyendo la conductividad del LI. La planaridad del anillo imidazolio es responsable de la alta conductividad de estos LIs, ya que la presencia de los sustituyentes por encima y por debajo del plano del anillo no interfieren en la movilidad del mismo debido a su geometría planar, lo que proporciona un aumento en su conductividad. Por otra parte, la deslocalización de la carga en el catión imidazolio da lugar a una mejora en el grado de disociación de iones en comparación a otros cationes como el pirrol cuya carga está localizada [14].

4.1.6.6. Estabilidad térmica

Los LIs se caracterizan por presentar alta estabilidad térmica. En la mayoría de los casos la temperatura de descomposición de estos es superior a la de las sustancias que los acompañan en diferentes procesos químicos [32]. Esta propiedad está ligada directamente a su naturaleza. Aquellos con aniones menos voluminosos y con menor carácter nucleofílico se caracterizan por tener mayor resistencia térmica que aquellos LIs que tienen como anión un grupo que pueda ceder pares de electrones y enlazarse [14].

4.2. Estado del arte

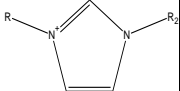
La industria química actual se ve en la necesidad de aportar soluciones a los problemas ambientales que ocasionan los disolventes orgánicos volátiles empleados en la desulfurización de combustibles, razón principal que justifica

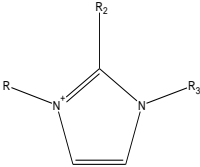
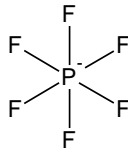
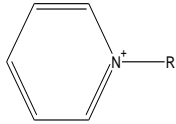
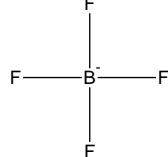
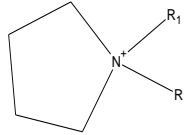
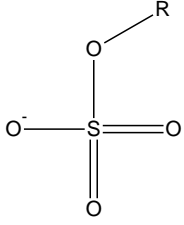
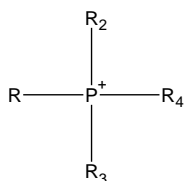
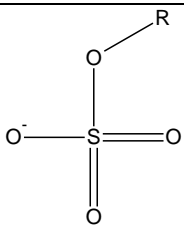
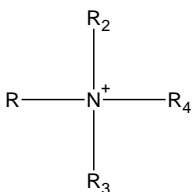
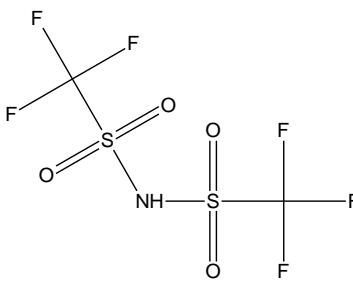
el interés por conocer el comportamiento de los LIs en extracciones LL que puedan aportar a procesos más favorables para el medio ambiente [32].

El uso de este tipo de compuestos se remonta a tiempos atrás, donde el primer líquido iónico sintetizado fue el nitrato de etilamonio ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$) en el año de 1914 [3]. Para los años 70's y 80's los líquidos iónicos tomaron auge en aplicaciones electroquímicas [23], debido a propiedades como la conductividad iónica y su resistencia térmica, involucrando la geometría del compuesto como la principal razón que altera estas propiedades [14]. A pesar de que el estudio de LIs viene desde hace ya varias décadas, sus aplicaciones se han ampliado a diversas ramas de la química incluyendo la síntesis orgánica, reacciones catalíticas, electroquímica, cromatografía y sistemas de extracción.

Actualmente, el número de líquidos iónicos utilizados como solventes oscila entre seiscientos y setecientos utilizados en la industria. Los líquidos iónicos se pueden clasificar por grupo funcional del catión en: imidazolios, piridinius, pirrolidinius, fosfonios, amonios, guanidinius e isouronios. Los aniones más utilizados son los haluros, alquilsulfatos, amidas, tetrafluoroborato y hexafluorofosfato, descritos en la Tabla 1. Debido a la gran diversidad que hay de aniones y cationes estos pueden ser diseñados según la aplicación específica ya que sus propiedades varían según la combinación de catión y anión [15].

Tabla 1. Estructuras químicas de los iones más usados para elaborar líquidos iónicos.

Cationes	Estructura Química	Aniones	Estructura Química
Imidazolios disustituidos		Haluros	Cl^- Br^- F^-

Imidazolios trisustituidos		Hexafluorofosfato	
Piridinios		Tetrafluoroborato	
Pirrolidinius		Alquilsulfatos	
Fosfonios		Alquilsulfonatos	
Amonios		Bis (trifluorometilsulfonil) Amida	

Fuente: Datos tomados de referencia [6]

La elección del anión del líquido iónico afecta considerablemente varias propiedades químicas y físicas de este, entre ellas la solubilidad y viscosidad. Las sales de imidazol con halogenuros, acetatos, nitrato, trifluoroacetato y tetrafluoroborato, como aniones, son solubles en agua [4]. Camacho reporta

que el uso de líquidos con aniones PF_6^- al ser sometidos a diversos cambios de temperatura en presencia de agua forman fácilmente ácido fluorhídrico, siendo este un ácido fuerte que debe ser manipulado con cautela ya que corroe cualquier tipo de material metálico, demostrando la importancia de selección del anión [6].

La extracción de compuestos azufrados con líquidos iónicos en diferentes combustibles ha sido un tema de estudio muy atractivo para diferentes investigadores en Europa y Asia. Se han realizado algunas investigaciones en China sobre la remoción de compuestos azufrados como benzotiofeno y dibenzotiofeno, usando LIs sintetizados con cationes de base imidazol y pirrol con diferentes sustituyentes alquilo. En este caso particular partiendo de la reacción de *N*-metilimidazol o piridina respectivamente con R-Cl, (donde R hace referencia a sustituyentes benzilo, *n*-C₄H₁₁ o *n*-C₈H₁₇ [4]), han mostrado mayor extracción aquellos LIs que presentan sustituyentes alifáticos más largos unidos a una base imidazol. Chu Xuemei y colaboradores han reportado en un estudio con combustibles reales Dongying y Liaohe que los líquidos con mayor eficiencia de extracción tienen como catión el [OMIM] con 29.96 % de remoción de compuestos azufrados y [OPy] con 16.17 % [7].

Actualmente, existen nuevas tecnologías alternativas a la hidrodeshulfuración, las cuales presentan ventajas significativas en rendimiento, requerimiento energético y rentabilidad. Entre los procesos más destacados se encuentran: la biodesulfuración, la adsorción selectiva, y la desulfurización oxidativa, previos a la desulfurización [35].

La biodesulfurización (BDS) se considera como un proceso alternativo y/o complementario a la hidrodeshulfuración (HDS), con el que se logra remover los compuestos azufrados del combustible. Esta técnica utiliza una serie de reacciones catalizadas por microorganismos, algunos genéticamente modificados que aumentan el rendimiento de remoción de azufre. Algunos de

estos microorganismos son capaces de eliminar el átomo de azufre de los compuestos azufrados y convertirlo en sulfato [12]. La BDS no requiere alta temperatura, presión o procesos colaterales, reduciendo considerablemente gastos energéticos, el capital y los costos de operación. Con ella se pueden lograr mejores estándares ambientales que, no alteran significativamente el valor del calor de combustión y no degrada el octano utilizado como solvente en el proceso de extracción de compuestos azufrados [30].

La BDS es un proceso que actualmente se encuentra en fase de investigación, con estudios que abarcan el aislamiento y la caracterización de microorganismos desulfurizadores, los tratamientos con gas, carbón, petróleo y destilados del petróleo, así como el desarrollo de procesos con células libres que inmovilizan los átomos de azufre en pequeña escala [35], con miras a desarrollar un proceso que facilite la remoción de este tipo de compuestos.

La adsorción selectiva, método basado en el contacto de la corriente azufrada con un adsorbente sólido, en el cual quedan atrapados los compuestos azufrados. Dado que se trata de un sistema sólido-líquido, la separación es sencilla. El adsorbente es regenerado y a su vez se obtienen los compuestos azufrados separados [13].

Otro método de remoción de azufre es la desulfurización oxidativa (ODS) la cual emplea un proceso químico de adsorción a condiciones de temperatura y presión más bajas que en el HDS, por tanto requiere de un menor consumo energético reduciendo significativamente los costos de operación y los costos de capital [35].

El proceso de desulfuración oxidativa es una alternativa para producir diesel con bajo contenido en azufre con menos del 0.0015% en peso [35]. Este método se puede llevar a cabo en diferentes fases: líquido-líquido, líquido-

sólido o en un sistema trifásico. Se emplean diversos oxidantes como el peróxido de hidrógeno y catalizadores, que han demostrado que los compuestos azufrados pueden ser transformados a sulfóxidos y posteriormente a sulfonas, las cuales son más fáciles de extraer que sus compuestos iniciales ya que tienen en su estructura átomos más electronegativos como el oxígeno, facilitando la extracción de estos con los LIs que se comportan como bases de Brønsted [35].

El estudio sobre LIs ha ido creciendo considerablemente. Se han reportado investigaciones sobre las ventajas del uso de los LIs, ya que exhiben procesos químicos de separación más rentables debido a su carácter reutilizable, y un consumo mínimo de energía al momento de la extracción [35]. Campos de investigación que involucran el uso de LIs en extracciones de compuestos azufrados y nitrogenados indican que los LIs pueden atraer a los compuestos azufrados aromáticos más que a los hidrocarburos lineales, debido a la similitud en su geometría planar y los electrones libres de su estructura [22].

No obstante, los líquidos iónicos también pueden disolver mejor a los alquenos que a los alcanos, debido a que los hidrocarburos no saturados tienen nubes de electrones π - π que los hace más afines a los líquidos iónicos generando algunas dificultades en la extracción de los compuestos azufrados [17], estos estudios también han observado que los hidrocarburos son menos solubles en líquidos iónicos que los alcoholes o alquilbencenos de peso molecular semejante.

Lo anterior lleva al desarrollo de investigaciones de desulfurización de combustibles con LIs, ya que las propiedades de los líquidos iónicos constituyen un aliciente para introducir profundos cambios en la industria química y farmacéutica debido a su capacidad para efectuar reacciones limpias y eficientes sin necesidad de utilizar disolventes nocivos, como lo reportado por C. Xumei, en donde obtuvo un porcentaje de 8.03 y 16.09 % de remoción de

azufre en combustible Liahoe utilizando el [BMIM][BF₄] y el [OMIM][BF₄] respectivamente [17].

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. Materiales

5.1.1. Reactivos

Los reactivos empleados para el desarrollo de la investigación fueron: propanotiol, tiofeno, dodecanotiol, dibutil sulfuro, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno, difenil sulfuro, de Merck (Darmstad, Alemania). Los LIs, tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolío de Merck (Darmstad, Alemania) y el tetrafluoroborato de 1-metil-3-octil-imidazolío de Sigma Aldrich. Los gases de alta pureza nitrógeno, argón, aire e hidrógeno de Cryogas (Bucaramanga-Colombia).

5.2. Equipos

Para la realización de los procesos llevados a cabo en el desarrollo de la investigación se emplearon los siguientes equipos: cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID, balanza analítica Ohaus Explorer-PRO, agitador industrial Baldor Industrial Motor, placa de calentamiento Velp Scientifica, baño de agua marca Lauda.

5.3. Técnicas Instrumentales

5.3.1. Cromatografía de gases

Se utilizó un cromatógrafo de gases con una columna capilar apolar de marca SGE 100% polidimetilsiloxano, que permitió la identificación de las sustancias patrón por sus tiempos de retención. Además se empleó el método de curvas de calibración para cada una de las sustancias azufradas trabajadas y se halló las concentraciones de los patrones sometidos a procesos de extracción.

5.3.2. Resonancia magnética nuclear

El empleo del equipo Bruker Avance de 400 MHz. permitió obtener de forma clara y precisa información estructural de los LIs trabajados durante el proceso de extracción líquido-líquido donde estos fueron utilizados como medio de extracción, información de su pureza después de ser sometidos a procesos de limpieza, garantizando la presencia única del LI, al ser comparado el espectro del LI iónico puro. En el análisis de los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] se empleó agua deuterada y diclorometano de Merck S.A como solventes respectivamente.

Se tomaron espectros de ¹H, donde se reportaron los valores de los desplazamientos químicos (δ) en ppm tomando como patrón interno el tetrametilsiloxano TMS ajustando a los valores del solvente (agua deuterada), las constante de acoplamiento (J) reportadas en Hz y la multiplicidad de las señales estan reportadas en base a las siguientes abreviaturas: singlete (s), doblete (d), triplete (t), doblete de dobletes (dd), doble doblete de dobletes (ddd), triplete de dobletes (td), doble de doblete de dobletes (dddd), triplete de tripletes (tt) y multiplete (m).

5.3.3. Espectroscopia de Fluorescencia Molecular

Se utilizó un equipo PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL, INC, ASOC10, que suministró información sobre la pureza de los LIs empleados en la remoción de compuestos azufrados después de ser sometidos a diferentes procesos de limpieza. Se reportan los espectros de fluorescencia y con ellos las longitudes de onda de máxima emisión de cada muestra analizada. En el análisis de los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] se empleó agua desionizada y etanol Merck S.A. como solventes.

6. METODOLOGÍA

6.1. Hipótesis

La extracción líquido-líquido de compuestos azufrados de combustible diesel colombiano utilizando líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio [OMIM][BF₄] y el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄] es un método innovador con buenos rendimientos de remoción de azufre con hasta un 40 y 60 por ciento de extracción para sustancias alifáticas y aromáticas, respectivamente. Dichos LIs pueden ser utilizados durante 3 ciclos sin ser sometidos a procesos de limpieza, aumentando los rendimientos de extracción y mejorando la calidad del combustible.

6.2. Preparación de patrones de sustancias azufradas

Los patrones utilizados para el análisis CG-FID (extracción LL) en el desarrollo de la presente investigación, fueron preparados con isooctano como solvente. Inicialmente, se prepararon soluciones *stock* (soluciones madre) de 1-propanotiol, tiofeno, dodecanotiol, dibutil sulfuro, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno, difenil sulfuro de concentración de 2000 ppm (partes por millón) de cada compuesto en balones aforados de 50 mL, estas soluciones *stock* fueron almacenadas durante un máximo de 3 meses bajo refrigeración en frascos ámbar para evitar la descomposición ya que algunos de estos compuestos azufrados son fotosensibles.

Se prepararon patrones de concentración (50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppm) de cada compuesto a partir de la solución *stock* utilizando el factor de dilución para conocer la cantidad de solución madre requerida para la preparación de cada uno de los patrones. Se emplearon balones aforados de 5 y 10 mL y micro pipetas Eppendorf que permitieron tomar los volúmenes indicados para la elaboración de cada patrón.

6.3. Análisis Cromatográfico

6.3.1. Condiciones del equipo

Para determinar la afinidad de los compuestos azufrados trabajados con la columna capilar apolar con fase estacionaria 100% dimetil polisiloxano marca SGE en un cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID, se realizaron ensayos preliminares a diferentes isoterms de temperatura (50, 80, 100 y 150 °C) de acuerdo con los puntos de ebullición de cada sustancia; esto permitió conocer los tiempos de elución de los compuestos de análisis.

Conociendo dichos tiempos se estudiaron diferentes programas de temperatura del horno, y el *SPLIT*, con el fin de obtener la mejor resolución para los ocho compuestos. Las condiciones de trabajo fueron:

- Puerto de inyección a 250 °C, en modo *SPLIT* 30, con helio como gas de arrastre.
- Columna capilar BP1, SGE, 30m X 0.32mm X 0.5 µm.
- Programación del horno: 45 °C (5 min) @9 °C/min; 160 °C (15 min).
- Flujo de purga: 3mL/min
- Flujo total: 50mL/min
- Flujo en la columna: 3.46 mL/min.
- Temperatura del detector FID: 250 °C

6.3.2. Determinación del límite de detección y límite de cuantificación (LOD y LOQ)

Dentro de la implementación del método cromatográfico, se determinó el LOD y el LOQ de las sustancias azufradas trabajadas (tiofeno, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno, 1-propanotiol, dibutil sulfuro, dodecanotiol, fenil sulfuro) estos límites fueron calculados tomando como base el valor *RMSE* (raíz de error cuadrático de la media) el cual fue obtenido de la regresión lineal de cada una

de las soluciones patrón recomendado por la US EPA por Johannes Corley [11] los cuales son expresados en unidades de concentración definidos como:

$$\text{LOD} = (3 \cdot \text{RMSE})/m$$

$$\text{LOQ} = (10 \cdot \text{RMSE})/m$$

Para el análisis de regresión lineal se utilizó el *software* del CG-FID GC-*solution* y las curvas de calibración fueron definidas según la ecuación $A = m \cdot C + b$, donde, A: es área del pico cromatográfico, m: la pendiente calculada, C: concentración del patrón en ppm, b: punto de corte, el valor *RMSE* fue calculado según la definición:

$$\text{RMSE} = \left[\frac{\sum_{j=1}^n E_j^2}{n-2} \right]^{1/2}$$

Donde n es el número de patrones, E: error de cada medición.

Para cada análisis fueron obtenidos tres datos de áreas y tiempo de retención con los cuales se analizó la precisión (repetibilidad) de la respuesta con base en la desviación estándar expresada como porcentaje (RSD%). La cuantificación de cada compuesto se realizó empleando las curvas de calibración obtenidas para cada analito.

6.4. Extracciones líquido-líquido de sustancias azufradas con líquidos iónicos como medio de extracción

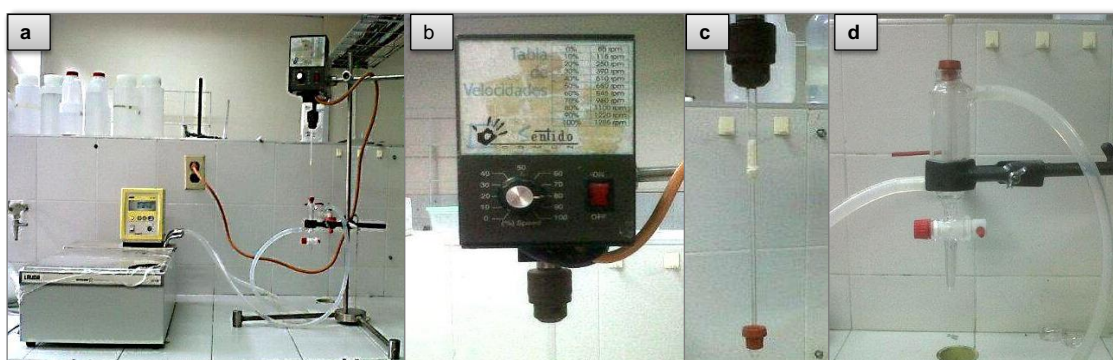
Para el desarrollo de las extracciones LL, se utilizaron los líquidos iónicos [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] como solvente. En cada experimento se realizaron pesadas de LI y solución patrón azufrado en jeringas de 5 mL de acuerdo al experimento que se ejecutaba. El montaje y los dispositivos empleados en la extracción LL se muestran en la figura **1a** el cual consta de un agitador

industrial Baldor Industrial Motor **(1b)**, un baño de agua marca Lauda, un agitador de vidrio de 20 cm de largo con un aspa de 0.7 cm de diámetro **(1c)** y un colector de vidrio de 17 X 1 cm **(1d)**.

Se realizaron experimentos preliminares en donde se evaluaron las variables de temperatura y velocidad de agitación con el fin de disminuir el número de experimentos en el diseño.

Cada extracción consistió de tres etapas, en donde cada una de ellas se realizó a las condiciones ya mencionadas, pasado el tiempo establecido para cada experimento se tomaron alícuotas de cada extracción y fueron monitoreadas por cromatografía de gases.

Figura 1. Sistema de extracción, **(1a)** Montaje de extracción L-L de los analitos, **(1b)** agitador industrial Baldor Industrial Motor, **(1c)** agitador de vidrio, **(1d)** colector de vidrio



Fuente: Fotografía tomada por el autor en el LIQS el 6 de junio de 2012.

6.4.1. Extracción líquido-líquido de sustancias azufradas con [BMIM][BF₄]

Se hizo uso del programa Statgraphics para diseñar un modelo experimental que fue desarrollado para sustancias aromáticas y alifáticas (fueron tomados como patrones de análisis el 1-benzotiofeno y 1-propanotiol de 400 ppm de concentración) debido a que las concentraciones esperadas en el diésel colombiano no son mayores a esta, en este diseño se tomaron como variables relación másica (L:Carga azufrado) y tiempo de extracción (min), en concordancia con la literatura [5,30]. Previamente, se realizaron experimentos preliminares para las condiciones de temperatura de extracción (°C) y velocidad de agitación (rpm).

6.4.1.1. Variación velocidad de agitación

Este estudio se basó en el rango de agitación de 85 a 1285 rpm del agitador industrial empleado; se manejaron las siguientes condiciones de extracción: temperatura de extracción 27 °C, relación en masa 1:1 LI:carga patrón azufrado y tiempo de extracción 30 min reportadas en la literatura [5, 30], las cuales se mantuvieron constantes. Se utilizó el patrón 1–benzotiofeno de 400 ppm para todos los análisis realizados los cuales fueron efectuados por triplicado. Inicialmente, se trabajó una velocidad de agitación de 85 rpm y de acuerdo a los resultados obtenidos se evaluaron velocidades de agitación de 390, 845, 960 y 1100 rpm. El proceso de extracción de 1–benzotiofeno con [BMIM][BF₄] fue monitoreada por la técnica instrumental CG-FID a las condiciones cromatográficas especificadas anteriormente.

6.4.1.2. Variación temperatura de extracción

Teniendo en cuenta que el isooctano, solvente utilizado en los patrones empleados, y que las muestras evaluadas en diesel B2 son sustancias que presentan alta volatilidad, se realizó un barrido de temperaturas basándose en la reportada en la literatura [6,33]. Las condiciones de extracción fueron: relación en masa 1:1 LI:carga patrón azufrado, tiempo de extracción 30 min y velocidad de agitación 845 rpm, la cual se determinó en experimentos preliminares al variar la velocidad del agitador industrial. Con estas variables establecidas se realizaron experimentos por triplicado a tres temperaturas diferentes 24, 27 y 32 °C debido a que a temperaturas mayores a 32 °C se presentaron problemas en la extracción, estas fueron monitoreadas por la técnica instrumental CG-FID; para estos ensayos se hizo uso del patrón de 1–benzotiofeno de 400 ppm

6.4.1.3. Variación de los parámetros: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción: diseño experimentos sustancias aromáticas

Tomando como base los experimentos preliminares, donde se varió la temperatura de extracción y la velocidad de agitación y tomando sus respectivos máximos de extracción de componente azufrado, a 27°C y 845 rpm para el [BMIM][BF₄] se elaboró un diseño multivariable experimental, con ayuda del programa estadístico *Statgraphics*.

Para el diseño experimental se tomaron dos factores y 3 niveles lo que resulta en 3² experimentos con dos bloques para un total de 18 experimentos. La tabla 2 muestra el diseño experimental del LI [BMIM][BF₄], trabajado para soluciones patrón de 400 ppm de 1-Benzotiofeno.

6.4.1.4. Variación parámetros: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción: diseño experimentos sustancias alifáticas

Para el diseño de experimentos de sustancias alifáticas, se trabajó el 1-propanotiol como analito y se emplearon las mismas condiciones de extracción empleadas en el diseño de experimentos de sustancias aromáticas del LI [BMIM][BF₄] mostrado en la tabla 2.

Tabla 2. Diseño de experimentos de sustancias aromáticas y alifáticas para el LI [BMIM][BF₄]

Bloque	Temperatura [°C]	Rev por minuto [rpm]	Tiempo de Ext por ciclo [min]	Relación másica [LI:Carga]
1	27	845	5.0	1:1
1	27	845	30.0	1:1
1	27	845	30.0	1:5
1	27	845	17.5	1:5
1	27	845	5.0	1:3

1	27	845	17.5	1:1
1	27	845	17.5	1:3
1	27	845	5.0	1:5
1	27	845	30.0	1:3
2	27	845	30.0	1:3
2	27	845	17.5	1:5
2	27	845	5.0	1:3
2	27	845	17.5	1:1
2	27	845	17.5	1:3
2	27	845	30.0	1:5
2	27	845	5.0	1:1
2	27	845	50	1:5
2	27	845	30.0	1:1

Fuente: datos tomados por el autor

6.4.2. Extracción líquido-líquido de sustancias azufradas con [OMIM][BF₄] como medio de extracción

Para el desarrollo de los experimentos de remoción de compuestos azufrados con el LI [OMIM][BF₄] se tuvo en cuenta como factor significativo en la extracción, la viscosidad del LI ya que este presenta mayor viscosidad que el LI [BMIM][BF₄]. Se tomaron como base los experimentos de temperatura de extracción realizados con el LI [BMIM][BF₄]. Se hizo uso del programa *Statgraphics* para diseñar un modelo experimental que fue desarrollado para sustancias aromáticas y alifáticas (fueron tomados como patrones de análisis el tiofeno y 1-propanotiol de 400 ppm de concentración), previamente se realizaron ensayos de velocidad de agitación (rpm) debidos a la viscosidad del LI [OMIM][BF₄]. El montaje de extracción se muestra en la figura 1.

6.4.2.1. Variación velocidad de agitación

Basados en la mayor viscosidad del LI [OMIM][BF₄] fue necesario reevaluar la velocidad de agitación en la eficiencia de la remoción de compuestos azufrados. Se estudiaron las velocidades de agitación de (85 a 1285 rpm

(revoluciones por minuto) del agitador industrial empleado. La extracción del patrón de 400 ppm de tiofeno fue monitorizada por la técnica instrumental CG-FID a las condiciones cromatográficas detalladas inicialmente.

6.4.2.2. Variación de los parámetros: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción: diseño experimentos sustancias aromáticas

Teniendo en cuenta los experimentos de variación de la velocidad de agitación y tomando sus respectivos máximos de extracción de compuestos azufrados se construyó un diseño experimental con las mismas características que las del diseño de experimentos del LI [BMIM][BF₄], donde la única variante fue la velocidad de agitación la cual fue trabajada a 1100 rpm ya que a estas revoluciones se obtuvo el máximo de extracción.

La tabla 3 muestra el diseño experimental del LI [OMIM][BF₄], trabajado para soluciones patrón de 400 ppm de tiofeno, el patrón trabajado fue sometido a tres ciclos de extracción y cada uno de ellos monitorizado por CG-FID.

Tabla 3. Diseño de experimentos de sustancias aromáticas y alifáticas para el LI [OMIM][BF₄]

Bloque	Temperatura [°C]	Rev por minuto [rpm]	Tiempo de Ext por ciclo [min]	Relación másica [LI:Carga]
1	27	1100	5.0	1:1
1	27	1100	30.0	1:1
1	27	1100	30.0	1:5
1	27	1100	17.5	1:5
1	27	1100	5.0	1:3
1	27	1100	17.5	1:1
1	27	1100	17.5	1:3
1	27	1100	5.0	1:5
1	27	1100	30.0	1:3
2	27	1100	30.0	1:3
2	27	1100	17.5	1:5
2	27	1100	5.0	1:3

2	27	1100	17.5	1:1
2	27	1100	17.5	1:3
2	27	1100	30.0	1:5
2	27	1100	5.0	1:1
2	27	1100	5.0	1:5
2	27	1100	30.0	1:1

Fuente: datos tomados por el autor

6.4.2.3. Variación parámetros: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción: diseño experimentos sustancias alifáticas

En el diseño de experimentos de sustancias alifáticas, se trabajó una solución de 400 ppm de 1-propanotiol y se emplearon las mismas condiciones de extracción para el diseño de experimentos de sustancias aromáticas del LI [OMIM][BF₄] mostrado en la tabla 3.

6.5. Evaluación condiciones de extracción: mezcla equimolar alifáticos y aromáticos

Se prepararon dos mezclas equimolares de soluciones patrón de 400 ppm de sustancias alifáticas (1-propanotiol, dibutilsulfuro, dodecanotiol) y de sustancias aromáticas (tiofeno, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno y difenilsulfuro), estas mezclas fueron sometidas a tres ciclos de extracción (extracción de LL) con los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] a las condiciones que arrojaron mejores resultados de extracción de compuestos azufrados evaluadas en el diseño de experimentos tabla 2-3, dichas condiciones fueron tiempo de extracción por ciclo 30 min, relación másica 1:1 [LI:carga azufrado], temperatura de extracción 27 °C y velocidades de agitación de 845 y 1100 (rpm) para los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] respectivamente. Esta evaluación fue realizada por triplicado y monitoreadas por CG-FID.

6.6. Métodos de limpieza LIs

6.6.1. Calentamiento

Los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] después de ser sometidos a tres ciclos de extracción con soluciones azufradas, fueron sometidos a una temperatura de 110 °C por 24 horas en un horno Thelco Laboratory oven de THERMO ELECTRO CORPORATION. Pasadas las 24 horas de calentamiento la temperatura del horno se fue disminuyendo periódicamente hasta alcanzar la temperatura ambiente para sacar los LIs y almacenarlos en un desecador.

6.6.2. Limpieza MeOH

El líquido iónico [BMIM][BF₄] (ca. 6.00 g) se introdujo en un balón de dos bocas provisto de un refrigerante, un termómetro y agitación constante y sobre él se agregó (ca. 4 g) de carbón activado y (ca. 143 g) de metanol. Esta mezcla fue calentada en una plancha VELP SCIENTIFICA hasta ebullición y fue puesta a reflujo por 24 horas. Posteriormente, la mezcla fue filtrada y rotoevaporada. Tal como lo muestra la figura 2. Este mismo procedimiento se realizó bajo las mismas condiciones para el LI [OMIM][BF₄].

Figura 2. Montaje limpieza MeOH



Fuente: Fotografía tomada por el autor en el LIQS el 20 de mayo de 2012

6.7. Caracterización LIs

6.7.1. Resonancia Magnética nuclear

Después de utilizar los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] durante tres ciclos de extracción de compuestos azufrados y de ser sometidos a diferentes procesos de limpieza descritos anteriormente, estos fueron analizados por resonancia magnética nuclear de protón por el equipo Bruker Avance de 400 MHz

6.7.2. Espectroscopia de Fluorescencia Molecular

Se trabajó con espectroscopia de fluorescencia, para analizar la pureza de diferentes muestras de LIs entre las cuales se encuentran los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] utilizados en el proceso de extracción, también los sometidos a los procesos de limpieza descritos previamente, debido a que estudios reportados por [15] muestran la fluorescencia del catión imidazolio. Para ello se hizo uso de un equipo PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL, INC, ASOC-10. Para el análisis se prepararon soluciones de 6000 ppm de ambos LIs, los cuales se analizaron a una longitud de excitación de 250 nm con un barrido espectral de 270 a 480.

6.8. Evaluación de los ciclos útiles de los LIs

Una vez establecido el mejor método de limpieza se procedió a evaluar a cuantos ciclos de limpieza podría ser sometido sin que se viera afectada la eficiencia de extracción de compuestos azufrados, esto se realizó monitoreando y comparando el porcentaje de extracción después de cada ciclo de limpieza.

Los LIs fueron sujetos a limpieza con MeOH a reflujo por 24 horas, una vez eliminado el metanol fueron utilizados en una nueva etapa de extracción. Dicho

proceso fue monitoreado por CG-FID. El número de ciclos de limpieza a los que fueron sometidos los LIs fue de cuatro.

6.9. Extracción de compuestos azufrados en diesel

El diesel suministrado por Petrobras de nombre B2 (diesel con 2% en masa de biodiesel) fue extraído con los dos LIs iónicos trabajados, las condiciones de extracción para cada LI fueron obtenidas de los diseños de experimentos que se realizaron tanto para sustancias aromáticas y sustancias alifáticas. Estas condiciones fueron: relación másica 1:1, tiempo de extracción por ciclo de 30 min, temperatura de extracción de 27 °C y velocidad de agitación de 845 rpm para los LIs [BMIM][BF₄]. El contenido de azufre antes y después de la extracción se determinó por la técnica espectrometría de fluorescencia de rayos X de longitud de onda dispersiva según la norma ASTM D2622, con un ánodo de rodio (Rh) a un voltaje de 2.308 V. Estos análisis fueron realizados por el laboratorio de espectroscopia del ICP (Instituto colombiano de petróleo).

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS

7.1. Estudio del método de extracción

En esta sección se analizaron las variables estudiadas en el método de extracción de sustancias azufradas con LIs, mostrando cualitativa y cuantitativamente el efecto de ellas sobre el porcentaje de azufre removido. La validación de las técnicas analíticas incluyendo el proceso de extracción, es de vital importancia para obtener resultados confiables y reproducibles.

7.1.1. Calibración y determinación de la precisión

De acuerdo con la metodología, se obtuvieron datos que permitieron generar curvas de calibración para el 1-propanotiol, tiofeno, dodecanotiol, dibutil sulfuro, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno, difenil sulfuro usando patrones de diferentes concentraciones. Esta validación se realizó para el sistema de análisis CG-FID.

7.1.2. Curvas de calibración

Las áreas cromatográficas, los tiempos de retención (T_r) obtenidos y el cálculo de la RSD % (desviación estándar relativa) para la determinación de las curvas de calibración de las sustancias azufradas (1-propanotiol) empleadas en los diseños experimentales con cada LI se muestran en la tabla 4. Con base en estos datos se pudo obtener la regresión lineal de los diferentes compuestos tal como se muestra en las tablas 5. Los datos obtenidos y calculados para el complemento de las sustancias azufradas restantes se muestran en los anexos 1-6.

Tabla 4. Evaluación de la precisión para el análisis del 1–propanotiol, sistema CG – FID

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	48.78	1.802	6943.4	0.08	8.94
		1.804	8146.7		
		1.801	8136.4		
Patrón 2	108.31	1.802	21228.7	0.06	5.17
		1.800	22465.8		
		1.802	23545.0		
Patrón 3	211.95	1.801	44010.5	0.03	2.11
		1.802	45320.3		
		1.801	45847.4		
Patrón 4	318.60	1.801	63819.9	0.06	5.55
		1.800	70963.0		
		1.799	69520.9		
Patrón 5	386.56	1.800	82796.0	0.03	1.31
		1.800	84000.7		
		1.801	81799.9		
Patrón 6	509.03	1.800	111940.5	0.00	3.86
		1.800	111882.7		
		1.800	104600.3		

Fuente: Datos obtenidos por el autor

Los valores RSD obtenidos en el sistema CG-FID para las mediciones de Tr fueron menores de 0.09 % para todos los azufrados analizados, lo que indica la alta precisión de la inyección manual de la muestra. Para las mediciones de área se obtuvieron valores máximos de RSD entre 5 y 11 % tal como lo muestra la tabla 4 y los anexos 1–6. Estos valores de RSD evidencian una precisión adecuada y aceptable para las determinaciones hechas con CG–FID. Tomando como referencia los parámetros indicados por Jimenez et al. (2002) [25], quien establece que el nivel de aceptación máximo permitido de RSD es entre 10–15 %.

Tabla 5. Resumen regresión lineal y Anova para el análisis del 1–propanotiol, sistema CG–FID

Parámetro	Valor estimado	Error estándar	Valor P
Intercepto (b)	-1035.579	1271.3	0.4610
Pendiente (m)	216.9397	4.1894	0.000
Coficiente de correlación (R)	0.9992550		

R cuadrado	0.9985105
Valor P para la pérdida de ajuste	0.4609
Error estándar del estimado (RMSE)	1633,804
Suma de cuadrados residual	10677259,37
Ejecución del modelo ajustado	$A = 216.9397 \cdot C - 1035.579$

Fuente: Datos obtenidos por el autor

7.1.3. Resumen del análisis

Teniendo en cuenta los datos obtenidos para cada una de las regresiones lineales de las sustancias azufradas, la tabla 6 muestra de manera comparativa los parámetros más importantes para el sistema CG–FID.

Tabla 6. Resumen comparativo de los análisis de regresión para las sustancias azufradas empleadas.

Sustancia azufrada	Parámetro			
	Pendiente (m)	Coefficiente de correlación (R)	Error estándar del estimado (RMSE)	Ecuación del modelo ajustado
1–propanotiol	216.9397	0.999	1633,804	$A = 216.9397 \cdot C - 1035.579$
Tiofeno	350.5219	0.998	4887.382	$A = 350.5219 \cdot C - 8113.816$
1–benzotiofeno	1986.847	0.9981	11716,339	$A = 1986.847 \cdot C - 49979.05$
Dodecanotiol	2916.499	0.997	21620,278	$A = 2916.499 \cdot C + 27341.54$
Difenilsulfuro	2428.531	0.997	20088,203	$A = 2428.531 \cdot C - 22304.41$
Bencilmercaptano	1667.958	0.998	23254,259	$A = 1667.958 \cdot C + 1471.125$
Dibenzotiofeno	1526.873	0.995	11786,280	$A = 1526.873 \cdot C - 33770.16$

Fuente: Datos obtenidos por el autor

El valor estadístico p correspondiente para la pendiente para todos los azufrados es inferior a 0.01 como lo muestra la tabla 5 y los anexos 1–6, lo que indica una relación estadística entre el área y la concentración. Mostrando que

todas las curvas de calibración tienen una tendencia lineal con un nivel de confianza del 99 % para todos los analitos.

El coeficiente de correlación (R^2) para todas las curvas de calibración de los azufrados es mayor a 0.995 (tabla 6) lo cual evidencia una relación lineal fuerte entre las dos variables, confirmando que el modelo ajustado explica un 99.5% de la variabilidad en el área observada para cada patrón azufrado. Debido a que el valor p para la pérdida de ajuste es mayor a 0.05, los modelos lineales son adecuados para los datos obtenidos de área en un intervalo de confianza del 95%.

7.2. Cálculo del LOD y LOQ

El LOD y el LOQ fueron calculados tomando como base el valor *RMSE* obtenido de la regresión lineal [12]. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 7 cuyos valores se expresan en partes por millón como unidad de concentración. Los valores del LOD y del LOQ fueron obtenidos con el sistema CG-FID. Es notable en la tabla 7 que los analitos con menor LOD y LOQ fueron el 1-propanotiol para sustancias azufradas alifáticas y para aromáticos son el tiofeno y el 1-benzotiofeno, escogidos por esta razón para el desarrollo del diseño experimental.

Tabla 7. Valores de LOD y LOQ calculados para los diferentes analitos (en ppm)

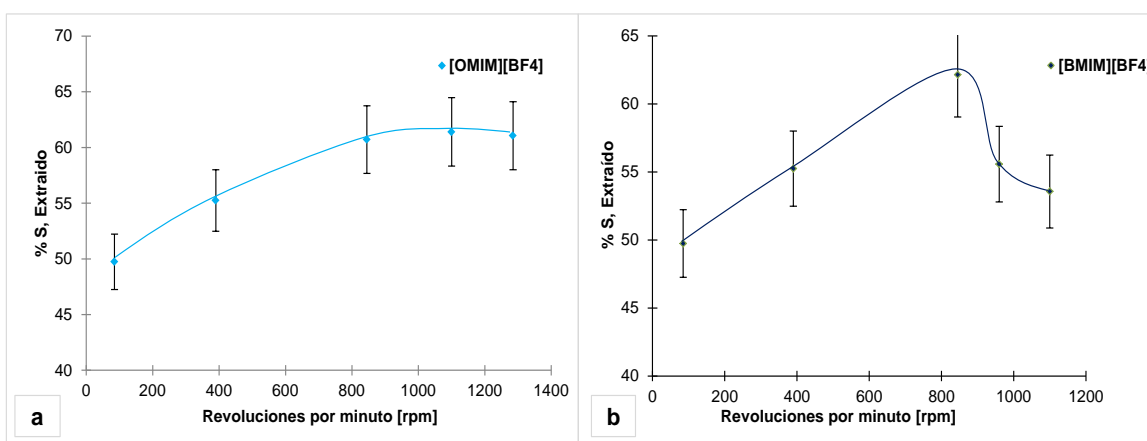
LL-CG-FID			
Sustancia azufrada	RMSE	LOD	LOQ
1-propanotiol	1633.8	22.6	75.3
Tiofeno	4887.4	41.8	139.4
1-benzotiofeno	23432.7	35.4	117.9
Dodecanotiol	43240.6	44.5	148.3
Difenilsulfuro	40176.4	49.6	165.4
Bencilmercaptano	23254.3	41.8	139.4
Dibenzotiofeno	27219.2	53.5	178.3

Fuente: Datos obtenidos por el autor

7.3. Estudio de la velocidad de agitación en la extracción líquido-líquido de sustancias azufradas con los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄]

Los resultados obtenidos al hacer el seguimiento de la remoción de compuestos azufrados variando la velocidad de agitación a la que fue sometido el sistema LI-azufrado, a 27 °C, presión atmosférica y relación másica 1:1 (LI:carga azufrado) se muestra en la figura 3. Dichos experimentos fueron realizados por triplicado.

Figura 3. Influencia de la velocidad de agitación en la remoción de azufre de (a) [OMIM][BF₄] y solución de tiofeno 400 ppm, (b) [BMIM][BF₄] y solución de 1-benzotiofeno 400ppm



Fuente: Datos obtenidos por el autor

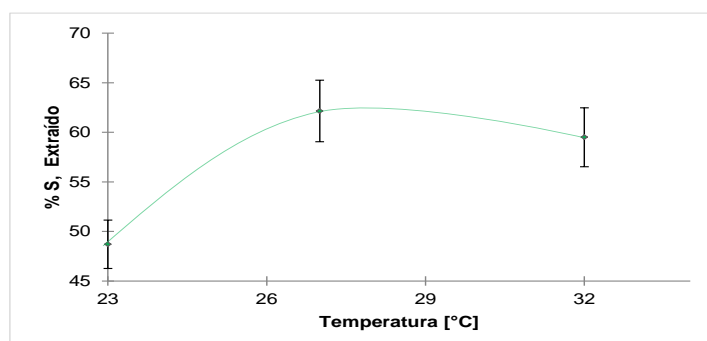
Como se puede observar en la figura 3b, el porcentaje de azufre extraído con el sistema [BMIM][BF₄]-patrón de 1-benzotiofeno se ve afectado considerablemente con el aumento de la velocidad de agitación (rpm), teniendo un máximo de extracción en 845 rpm con un porcentaje de azufre extraído del 62.2. De la misma manera se observa un descenso en el porcentaje de extracción de azufre de 55.6 y 53.6 % a velocidades de agitación de 960 y 1100 rpm respectivamente, a estos valores de velocidades de agitación se

observaron burbujas grandes (formación de micelas) las cuales se rompen por si solas cuando la agitación termina. Considerando que esta formación de burbujas impide el contacto entre las dos fases LI y patrón azufrado debido a que el sistema es abierto y hay presencia de aire, convirtiéndose el sistema de extracción a velocidades mayores de 845 rpm en un sistema de tres fases. Teniendo en cuenta las interferencias presentadas a revoluciones mayores a 845 se realizaron experimentos en presencia de atmosfera inerte y se observó pérdida total de solvente. Por ende las revoluciones tomadas para el desarrollo de los experimentos fue la obtenida inicialmente.

La figura 3a, para el sistema [OMIM][BF₄]-patrón de tiofeno con un máximo de extracción del 60.7 % a 1100 rpm muestra una tendencia constante en los valores del porcentaje de extracción a rpm mayores a 1100. El líquido iónico [OMIM][BF₄] a las velocidades trabajadas no presentó disminución en el porcentaje de azufre extraído y no se observaron burbujas aparentes en el sistema de extracción, debido a que la viscosidad de este LI comparada con la del [BMIM][BF₄] es mucho mayor y por ende la formación de micelas requiere de velocidades de agitación mayores a 1285 rpm (mayor energía).

7.4. Estudio de la temperatura de extracción líquido-líquido de sustancias azufradas con el LI [BMIM][BF₄]

Figura 4. Influencia de la temperatura de extracción en la remoción de azufre de la solución de 1-benzotiofeno de 400ppm con el LI [BMIM][BF₄].



Fuente: Datos obtenidos por el autor

Los resultados obtenidos en la remoción de compuestos azufrados variando la temperatura de extracción a la que fue sometido el sistema [BMIM][BF₄]-1-benzotiofeno, a condiciones de presión atmosférica, relación másica 1:1 (LI:carga azufrado) y velocidad de agitación de 845 rpm se muestran en la figura 4. Dichos experimentos fueron realizados por triplicado.

La figura 4 muestra un máximo en el porcentaje de extracción de azufre de 62.2% a una temperatura de 27 °C, un descenso en el porcentaje de extracción 21.7 % a 32°C. Esta caída en el porcentaje de azufre removido se atribuye a la naturaleza volátil que tiene el isooctano (98 °C) solvente utilizado en la preparación de los patrones. Esta volatilidad del solvente permitía el escape del analito disuelto (1-benzotiofeno) ocasionando pérdidas por volatilidad en el sistema.

En vista de que la temperatura del sistema influía negativamente en la matriz (patrón azufrado) se esperaba que al aumentar la temperatura de extracción el patrón azufrado presentara más pérdidas por volatilidad, por ello se optó por trabajar a 27 °C temperatura que arrojó mejores porcentajes de azufre removido. Teniendo en cuenta estas observaciones, la temperatura de trabajo para las extracciones con el LI [OMIM][BF₄] fue la obtenida para el LI [BMIM][BF₄].

7.5. Estudio de los parámetros de extracción: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción en un diseño de experimentos para sustancias azufradas aromáticas

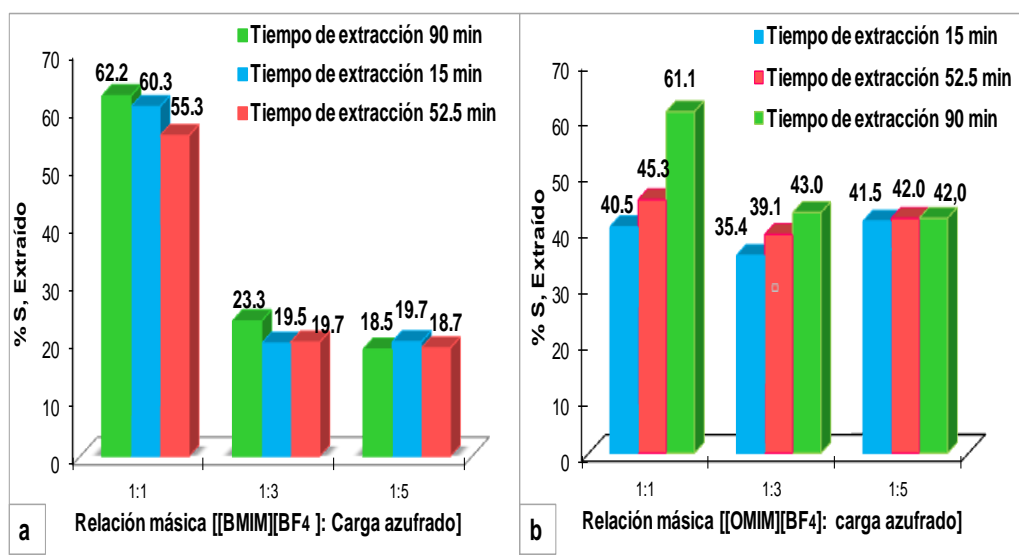
Para el estudio de sustancias azufradas aromáticas con LIs, se hizo uso de soluciones patrón de 400 ppm de tiofeno y de 1-benzotiofeno como matrices de análisis para la extracción con [OMIM][BF₄] y [BMIM][BF₄], respectivamente. Los resultados obtenidos para cada diseño de experimentos pueden

observarse en la figura 5, teniendo en cuenta que se trabajó a 27 °C y velocidades de agitación de 845 y 1100 rpm.

En la figura 5a se pueden observar los resultados obtenidos de los diferentes experimentos realizados a tres relaciones másicas y tiempos diferentes para el LI [BMIM][BF₄]. La figura 5a muestra que la relación 1:1 a 90 minutos (3 ciclos de 30 min) permiten obtener mejor porcentaje. Sin embargo se observa una diferencia entre 1.9–6.9 % de los valores de remoción obtenidos a los tres tiempos de extracción trabajados.

La figura 5b, muestra la influencia de estas variables en los estudios de la remoción de azufre en una solución de tiofeno donde se utilizo como medio de extracción el LI [OMIM][BF₄]. De igual manera los valores más altos de extracción de azufre se observan cuando la relación másica es 1:1 a 90 min de extracción total (3 ciclos de 30 min).

Figura 5. Influencia de la relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción en la remoción de sustancias azufradas aromáticas en soluciones de, (a) 1–benzotiofeno con el LI [BMIM][BF₄] y, (b) tiofeno con el LI [OMIM][BF₄]

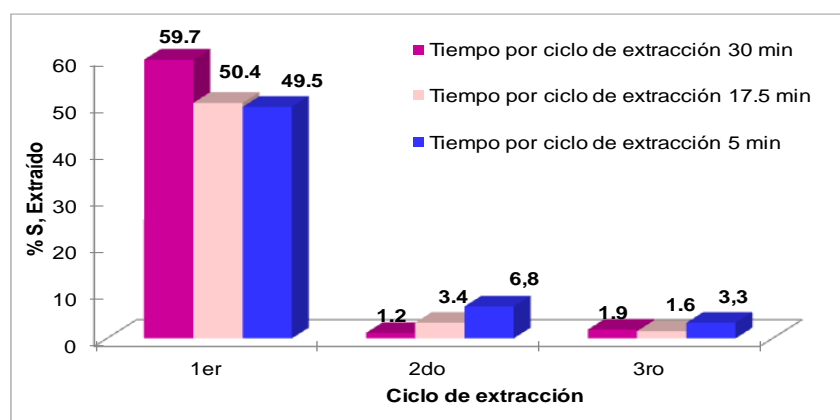


Fuente: Datos obtenidos por el autor

Esto, debido a que hay mayor contacto entre las dos fases LI y patrón azufrado, este fenómeno se observó claramente durante los experimentos realizados a relaciones másicas mayores a 1:1 donde el contacto entre las fases solo se daba en la intersección de estas dejando la parte superior del patrón azufrado fuera del sistema de agitación.

El tiempo de equilibrio de extracción se observó a los 30 min durante el primer ciclo de extracción como lo muestra la figura 6. La cual presenta un seguimiento a las extracciones de relación másica 1:1 donde se puede observar que la mayor cantidad de 1-benzotiofeno removido se da durante el primer ciclo de extracción en cualquiera de los tiempos empleados, presentando diferencias no muy elevadas en sus porcentajes de extracción, donde el mejor proceso es el de 30 min.

Figura 6. Influencia del tiempo de extracción en la remoción de sustancias azufradas aromáticas de soluciones de tiofeno con el LI [BMIM][BF₄] durante tres ciclos de extracción.



Fuente: Datos obtenidos por el autor

Es importante tener en cuenta que en el segundo y tercer ciclo de extracción fueron realizados con el LI utilizado inicialmente sin ser este sometido a ningún tipo de limpieza, lo que muestra una posible saturación durante estos dos ciclos realizados posteriormente ya que el porcentaje de 1-benzotiofeno removido es mucho menor comparado con el del primer ciclo de extracción haciéndose casi constante en los dos últimos tiempos empleados, tal como lo muestra la figura

6. Esta tendencia se presentó de manera similar para el diseño de experimento empleando el LI [OMIM][BF₄] con el patrón de tiofeno (anexo 7).

7.6. Análisis estadístico de los resultados de los diseños de experimentos [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] sustancias aromáticas

Para contrastar la normalidad del conjunto de datos obtenidos para la extracción de compuestos aromáticos y alifáticos usando los LIs se utilizó el test de Shapiro–Wilk, el cual plantea que si el diagnóstico de la p-valor Shapiro Wilks es mayor a 0.05, la hipótesis (porcentaje de extracción obtenido para compuestos aromáticos utilizando LIs) no es rechazada y se concluye que los datos siguen una distribución normal [18], haciendo posible el análisis estadístico de los mismos, mediante el análisis de varianza ANOVA.

7.6.1. Diseño de experimentos sustancias aromáticas: de 1-benzotiofeno con [BMIM][BF₄]

Los resultados del diseño de experimentos para el 1-benzotiofeno se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados del experimentos de compuestos aromáticos utilizando [BMIM][BF₄]

Experi- mento	Bloque	Temperatura [°C]	rpm	Tiempo [min]	Relación en masa	% Extracción	Promedio % Extracciones	Error %
1	1	27	845	5	1:1	60.8	60.3	1.396
16	2	27	845	5	1:1	59.7		
5	1	27	845	5	1:3	20.6	19.5	1.8
12	2	27	845	5	1:3	18.3		
8	1	27	845	5	1:5	17.1	19.7	18.5
17	2	27	845	5	1:5	22.3		
6	1	27	845	17,5	1:1	57.9	55.3	6.7
13	2	27	845	17,5	1:1	52.6		
7	1	27	845	17,5	1:3	18.3	19.7	9.9
14	2	27	845	17,5	1:3	21.0		
4	1	27	845	17,5	1:5	19.4	18.7	6.2
11	2	27	845	17,5	1:5	17.8		
3	1	27	845	30	1:5	20.1	18.5	12.0
15	2	27	845	30	1:5	16.7		
9	1	27	845	30	1:3	26.9	23.3	21.76
10	2	27	845	30	1:3	19.7		

2	1	27	845	30	1:1	61,3	62.2	1,,2
18	2	27	845	30	1:1	62.6		

Fuente: Datos observados por el autor

El test de Shapiro Wilks para la extracción de compuestos aromáticos (1-benzotiofeno) utilizando el [BMIM][BF₄] arrojó como diagnóstico un P-valor Shapiro- Wilks de 0.0313, siendo menor a 0.05, indicando que los resultados obtenidos no corresponden a una distribución normal, por lo que fue necesario realizar el análisis estadístico mediante la prueba no paramétrica Kruskal-Wallis, la cual parte de la base de que los datos analizados no adoptan una distribución normal.

Este test arroja un p-valor que si es inferior a 0.05, muestra la presencia de diferencias estadísticamente significativa entre las variables dentro de un nivel de confianza del 95 % [2] (Tabla 9).

Tabla 9. Contraste de Kruskal–Wallis para compuestos aromáticos utilizando el [BMIM][BF₄]

Variable	P-valor
Tiempo de extracción	0.4233
Relación másica	0.002323

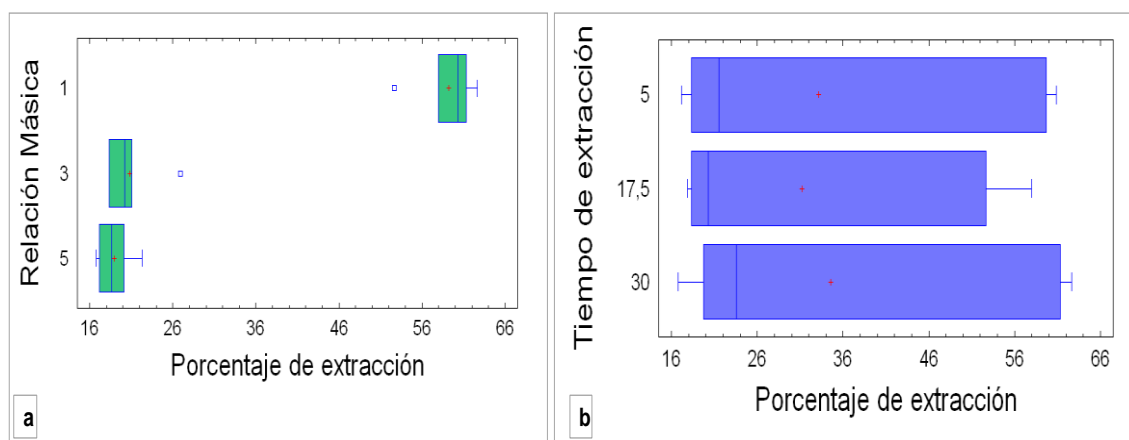
Fuente: Datos obtenidos por el autor con el *software statgraphics 5.0 plus*

El anterior análisis indica que la variable de mayor influencia en el proceso de extracción es la relación másica. Teniendo en cuenta lo anterior se determinó la mejor relación másica LI: Carga azufrado mediante el análisis del diagrama de cajas y bigotes el cual permite analizar la influencia de cada una de las variables en la extracción de compuestos azufrados aromáticos.

Este diagrama estadístico está representado por un rectángulo (caja), donde los lados más largos muestran el recorrido entre cuartiles y los segmentos ubicados a sus extremos hacen referencia a los valores mínimos y máximos de

las variables y la media está representada por un punto ubicado dentro de la caja, mostrando la tendencia central del conjunto de datos, la dispersión de los mismos y la posible presencia de datos atípicos (datos que se distribuyen fuera de los límites).

Figura 7. Diagramas de Cajas y Bigotes, **a)** Relación másica–Porcentaje de extracción para compuestos aromáticos utilizando el [BMIM][BF₄], **b)** Tiempo de extracción–Porcentaje de extracción para compuestos aromáticos utilizando el [BMIM][BF₄].



Fuente: Datos obtenidos por el autor con el *software statgraphics 5.0 plus*

En la figura **7a** los rectángulos verdes ubicados a valores 1, 3 y 5 en el eje y hacen referencia a las relaciones másicas 1:1, 1:3 y 1:5, mostrando que los datos obtenidos presentan una mayor significancia a relaciones másicas 1:1 siendo esta la variable de influencia. La figura **7b** muestra que el tiempo de extracción de 90 minutos es aquel que arroja un mayor porcentaje de extracción.

Mediante el diseño experimental realizado por *statgraphics* se pudo maximizar la variable de respuesta, para este caso, el porcentaje de extracción de compuestos azufrados aromáticos. La Tabla **10**, resume los valores de los parámetros hallados por el programa para obtener el máximo porcentaje de extracción.

Tabla 10. Máximización de la variable de respuesta

Factor	Bajo	Alto	Adecuado
Relación másica (IL:Carga azufrado)	1:5	1:1	1:1
Tiempo de extracción (minutos)	5	30	30

Fuente: Datos obtenidos por el autor con el *software statgraphics 5.0 plus*

7.6.2. Diseño de experimentos sustancias aromáticas: tiofeno con [OMIM][BF₄]

Los resultados del diseño de experimentos se encuentran en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados diseño de experimentos de compuestos aromáticos utilizando [OMIM][BF₄]

Experi-mento	Bloque	Temperatura [°C]	rpm	Tiempo [min]	Relación en masa	% Extracción	Promedio % Extraccio-nes	% Error
1	1	27	1100	5	1:1	40.7	40.5	0.7
16	2	27	1100	5	1:1	40.3		
5	1	27	1100	5	1:3	35.7	35.4	1.5
12	2	27	1100	5	1:3	35.0		
8	1	27	1100	5	1:5	43.7	41.5	7.4
17	2	27	1100	5	1:5	39.3		
6	1	27	1100	17.5	1:1	47.5	45.3	6.7
13	2	27	1100	17.5	1:1	43.2		
7	1	27	1100	17.5	1:3	39.0	39.1	0.5
14	2	27	1100	175	1:3	39.3		
4	1	27	1100	17.5	1:5	42.8	42.0	2.9
11	2	27	1100	17.5	1:5	41.1		
2	1	27	1100	30	1:1	61.2	61.1	0.8
18	2	27	1100	30	1:1	61.1		
9	1	27	1100	30	1:3	43.1	43.0	4.1
10	2	27	1100	30	1:3	42.8		
3	1	27	1100	30	1:5	41.7	42.0	1.3
15	2	27	1100	30	1:5	42.3		

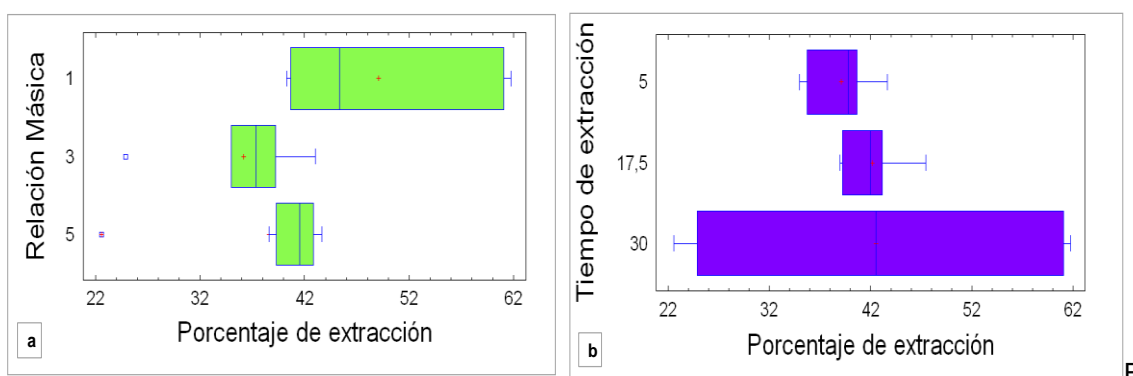
Fuente: Datos obtenidos por el autor

De la misma manera que el numeral anterior los resultados obtenidos para compuestos aromáticos utilizando el [OMIM][BF₄] corresponden a

distribuciones no normales, ya que el test de Shapiro–Wilk, arrojó un valor-p de 0.0269 por lo que el análisis estadístico se realizó de la misma manera que con los datos del [BMIM][BF₄].

El análisis de varianza indica los parámetros más influyentes en el proceso, con un intervalo de confianza del 95%, es decir, con un error permisible del 5%. La figura 8, muestra el análisis de datos de cada una de las variables que afectan el proceso de extracción

Figura 8. Diagramas de Cajas y Bigotes, **a)** Relación másica–Porcentaje de extracción para compuestos aromáticos utilizando el [OMIM][BF₄], **b)** Tiempo de extracción–Porcentaje de extracción para compuestos aromáticos utilizando el [OMIM][BF₄]



Fuente: Datos obtenidos por el autor con el software *statgraphics 5.0 plus*

De la figura 8 se observa claramente que los factores más influyentes sobre el proceso son, la relación molar 1:1 y el tiempo de extracción de 90 minutos. Esto indica que un cambio en la relación molar LI:carga azufrado y en el tiempo de extracción total, tendrá un efecto negativo en el porcentaje de extracción.

El efecto particular de cada una de las variables de entrada sobre la variable de respuesta incide considerablemente en la variable de respuesta, ya que al aumentar la relación másica, el porcentaje de extracción disminuye considerablemente debido a lo especificado anteriormente.

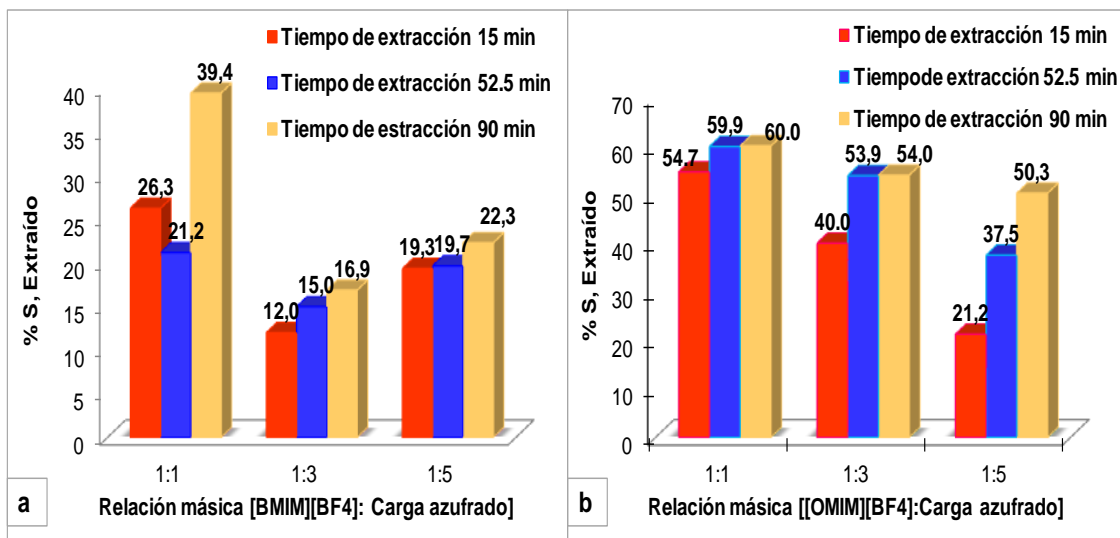
7.7. Estudio de los parámetros de extracción: relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción en un diseño de experimentos para sustancias azufradas alifáticas

En este estudio se hizo uso de soluciones patrón de 400 ppm 1-propanotiol como matriz de análisis para la extracción con [OMIM][BF₄] y [BMIM][BF₄]. Los resultados obtenidos para cada diseño de experimentos con cada LI utilizado se pueden observar en la figura 9, teniendo en cuenta que se trabajaron con los parámetros de temperatura y velocidad de agitación estudiados preliminarmente para cada uno de los LIs.

Las condiciones de mayor remoción para la extracción de 1-propanotiol con ambos LIs presentaron la misma tendencia que para los diseños de remoción de sustancias azufradas aromáticas. Las cuales fueron relación másica 1:1 y un tiempo total de extracción de 90 min que predominaron sobre los dos otros parámetros de relación másica y tiempo de extracción estudiados. Tal como se observa en la figura 9.

La figura 9a muestra que el mayor porcentaje de remoción de azufre alcanzado es de 39.4 % a condiciones de 27 °C, velocidad de agitación de 845 rpm, relación másica 1:1 y 90 min de extracción para el LI [BMIM][BF₄]. La figura 9b muestra que el mejor porcentaje de extracción fue de 60 % donde el único parámetro variante fue la velocidad de agitación del sistema que en este caso fue 1100 rpm.

Figura 9. Influencia de relación másica LI:carga azufrado y tiempo de extracción en la remoción de azufre de sustancias alifáticas de soluciones de, **(a)** 1-propanotiol con el LI [BMIM][BF₄], **(b)** 1-propanotiol con el LI [OMIM][BF₄].



Fuente: Datos obtenidos por el autor

7.8. Análisis estadístico de los resultados de los diseños de experimentos para sustancias alifáticas utilizando [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄]

7.8.1. Análisis diseño de experimentos sustancias alifáticas: 1-propanotiol con [BMIM][BF₄]

Los resultados del diseño de experimentos para 1-propanotiol se encuentran en el Anexo 8, donde se muestra que los resultados obtenidos presentaron la misma tendencia que para compuestos aromáticos. Los datos analizados para compuestos alifáticos no presentan distribución normal, ya que la p-valor Shapiro- Wilks fue de 0.0200, siendo analizados por el test de Kruskal Wallis donde el p-valor para el parámetro de relación másica fue de 0.001008, siendo menor que el obtenido para el tiempo de extracción, lo que infiere que la variable de relación molar es de gran importancia para el proceso.

El análisis para determinar la relación másica, y el tiempo adecuado para la extracción de compuestos alifáticos se realizó utilizando los diagramas de cajas

y bigotes para cada variable (Anexo 7), donde se obtuvo que la mejor relación másica fue 1:1 con un tiempo de extracción total de 90 min.

7.8.2. Diseño de experimentos sustancias alifáticas : 1-propanotiol con [OMIM][BF₄]

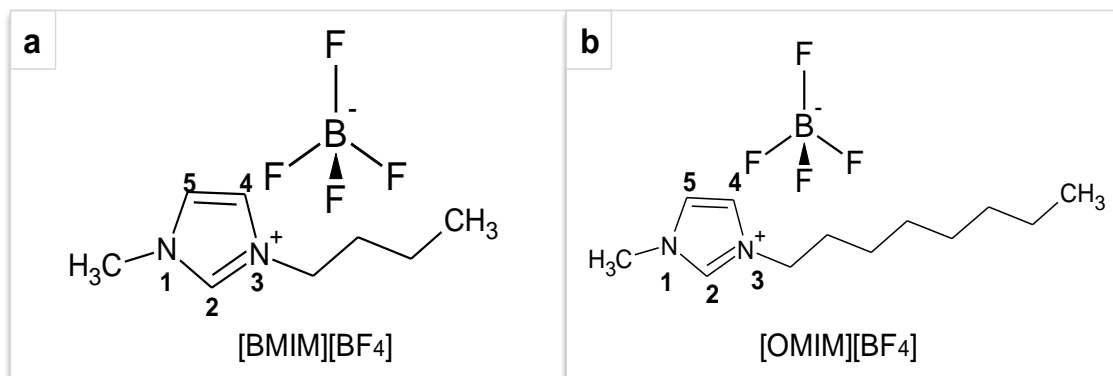
El análisis de datos para cada parámetro se realizó siguiendo el mismo procedimiento antes descrito, del análisis se concluye que los valores optimos para relación másica, y tiempo de extracción de compuestos alifáticos usando el [OMIM][BF₄] fueron 1:1 con 5 minutos de extracción. (Anexo 10).

7.9. Consideraciones de la extracción de compuestos azufrados aromáticos y alifáticos.

Los LIs utilizados en el proceso de extracción en este caso el [OMIM][BF₄] y el [BMIM][BF₄] se caracterizan por presentar en su estructura un catión imidazolio, anillo plano de carácter aromático con una carga positiva deslocalizada en cualquiera de los 2 nitrógenos en posición 1 y 3 figura 10. Ambos cuentan con el contracatión BF₄⁻ un anión de geometría simétrica tetraédrica que hace que su carga negativa se distribuya proporcionalmente entre los cuatro átomos electronegativos (F) haciendo que disminuya la basicidad del anión y dándole carácter reactivo al catión imidazolio.

Las interacciones presentadas entre el LI y el compuesto azufrado son de tipo electrostáticas, ya que la deslocalización de la nube electrónica π del catión imidazolio y del compuesto azufrado genera una atracción fuerte con distancias cortas de 3.82 y 3.84 Å [26] entre el átomo de azufre del compuesto azufrado con los átomos de hidrógeno y los átomos de flúor del LI.

Figura 10. Estructura de los LI empleados, (a) [BMIM][BF₄], (b) [OMIM][BF₄]



Fuente: Esquema obtenido por el *software ChemSketch*.

Los compuestos azufrados aromáticos como el tiofeno, el 1-benzotiofeno y el dibenzotiofeno son sustancias similarmente estructurales ya que son aromáticas planares y presentan una densidad electrónica fuerte que los hace atractivos hacia el catión imidazol de los LIs debido a los electrones deslocalizados presentes en sus estructuras.

El [OMIM][BF₄] presenta en la posición 3 de su anillo imidazolico una cadena de ocho carbonos mientras que el [BMIM][BF₄] en su posición 3 tiene una cadena de cuatro carbonos. El aumento de cuatro carbonos en la cadena lateral del [OMIM][BF₄] respecto a la del [BMIM][BF₄] le da una ventaja mayor en la extracción de compuestos azufrados alifáticos debido a que presentan mayor afinidad estructural, además de los criterios expuestos anteriormente donde se explica la interacción entre las sustancias azufradas y el catión imidazolico con una deficiencia electrónica mostrada en la presencia de la deslocalización de su carga positiva.

El carácter de base de Brønsted del anión BF₄⁻ de los LIs debido a que según el concepto de base de Brønsted es una sustancia que acepta protones cuya configuración electrónica en su átomo central (boro) tiene todos sus orbitales llenos, caracterizándose por ser un anión inerte que le da mayor basicidad al LI haciendo del catión imidazolico el centro reactivo de la molécula, lo que favorece la atracción de estas sustancias azufradas aromáticas y alifáticas.

7.10. Estudio métodos de limpieza LIs

Esta sección muestra la eficiencia de los dos métodos de limpieza empleados en los líquidos iónicos utilizados en la extracción de compuestos azufrados, dichos procesos de limpieza fueron: sometimiento de los LIs a calentamiento y limpieza con metanol a reflujo. La caracterización de los LIs después de ser sometidos a dichos proceso se realizó mediante las técnicas instrumentales de espectroscopia de resonancia magnética nuclear RMN-H y emisión de fluorescencia molecular.

7.11. Caracterización de los LIs

7.11.1 Análisis por espectroscopia de resonancia magnética nuclear (NMR-H)

Se tomaron espectros de RMN de ^1H para cada uno de los LIs utilizados, [BMIM][BF₄] de Merck y [OMIM][BF₄] de Sigma Aldrich, además de los LIs que fueron sometidos a los procesos de limpieza con MeOH y calentamiento a 110 °C descritos. En el análisis de dichos espectros se tuvo en cuenta que los valores de desplazamientos químicos (δ) se expresan en ppm y la constante de acoplamiento J en (Hz).

7.11.1.1. Análisis de resonancia magnética nuclear de protón para el LI [BMIM][BF₄]

Para este LI los espectros obtenidos se presentan a continuación:

Figura 11. ^1H -RMN [BMIM][BF₄] Merck

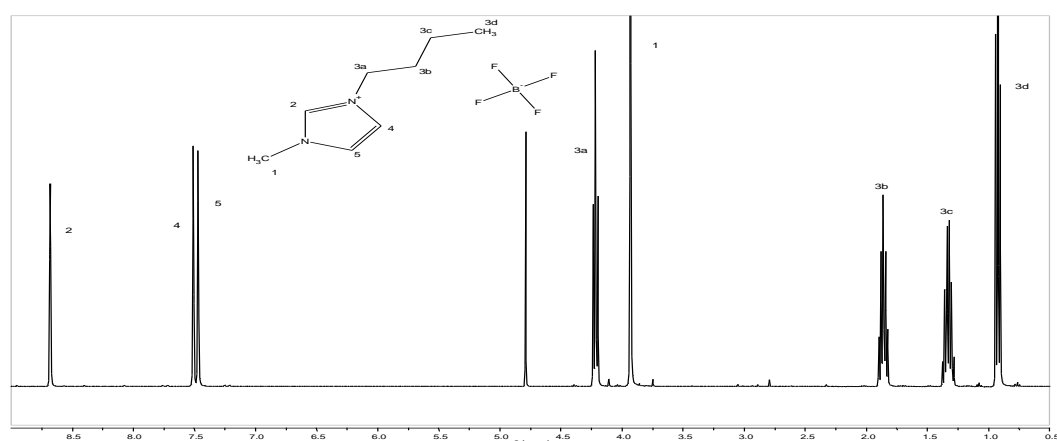
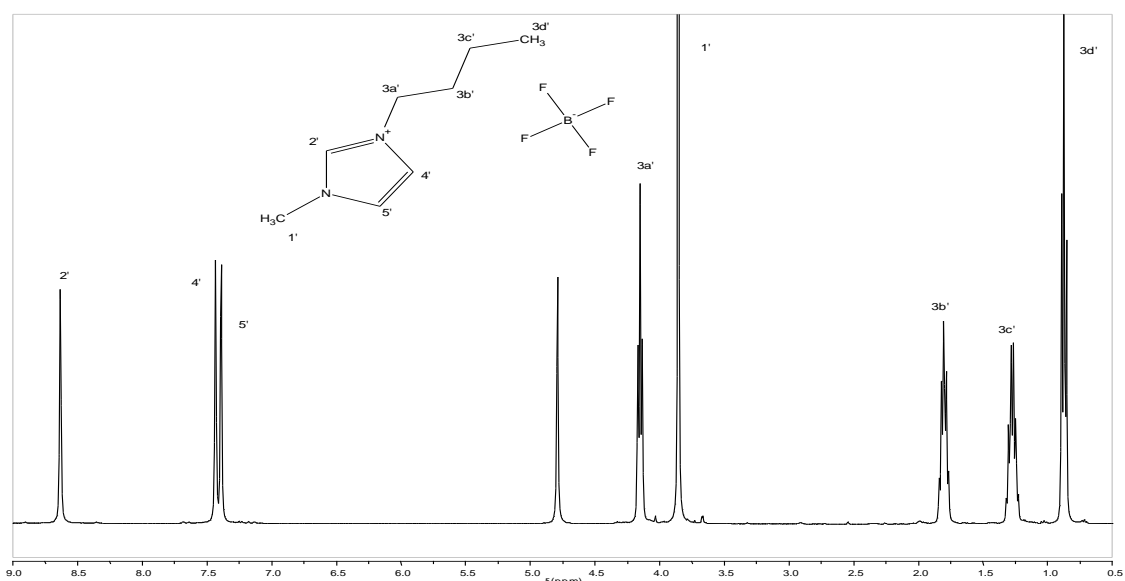


Figura 12. ^1H -RMN [BMIM][BF₄] (sucio) limpieza MeOH

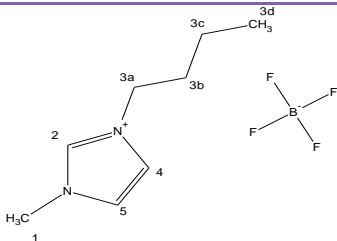


Fuente: Espectro obtenido por el autor y por el *software* MestreNova

El espectro de ^1H -RMN del LI que fue sometido al proceso de limpieza mediante calentamiento a 110 °C, no mostró similitud en las constantes de acoplamiento, lo que indicó alteraciones en las propiedades fisicoquímicas como el cambio de viscosidad aparente del líquido después del proceso de limpieza. (Anexo 11).

La tabla 12 muestra los valores de las constantes de acoplamiento (J) y los desplazamientos químicos δ [ppm] para las muestras [BMIM][BF₄] Merck y [BMIM][BF₄] Merck limpieza MeOH.

Tabla 12. Señales de ^1H -RMN de los LIs $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ Merck y $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ Merck limpieza MeOH.

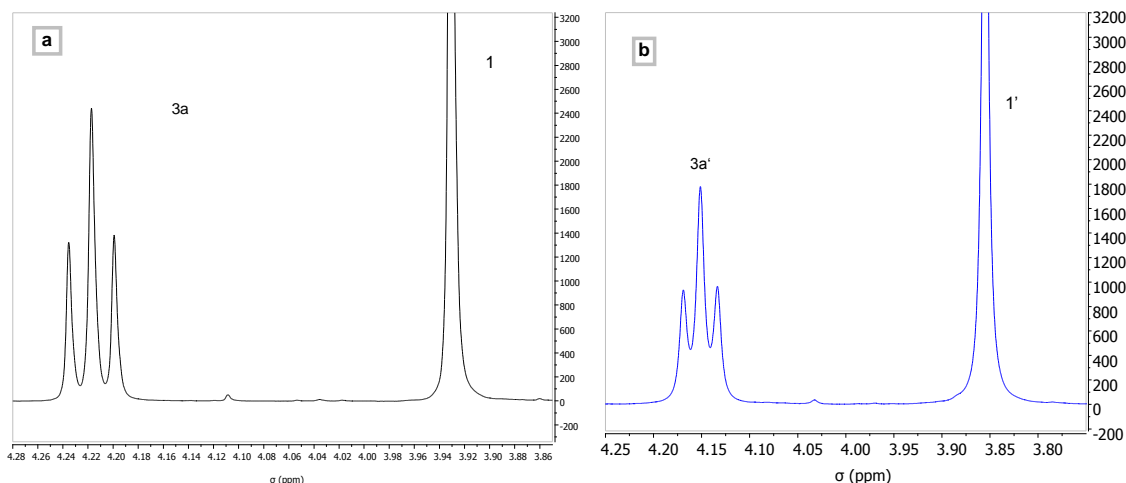


$[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ Merck			$[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ (sucio) Limpieza MeOH		
# de Carbono	δ [ppm]	J [Hz]	# de Carbono	δ [ppm]	J [hz]
1	3.45 (s, 3H)	--	1'	3.55 (s,3H)	--
2	8.20 (s,1H)	--	2'	8.63 (s,1H)	--
3 ^a	3.73 (t,2H)	7.3	3a'	3.85 (2H)t	7.1
3b	1.38 (p,4H)	7.3	3b'	1.80 (p, 4H)	7.1
3c	0.8 (sx, 5H)	7.6	3c'	0.8 (sx, 5H)	7.4
3d	0.44 (t, 2H)	7.6	3d'	0.44 (t,2H)	7.4
4	7.37 (d,2H)	17.4	4	7.39 (d,2H)	17.2
5			5		

Fuente: Datos obtenidos por el *software* MestreNova

El análisis anterior muestra una leve diferencia en los valores de desplazamiento químico δ [ppm] de ambos LIs, un ejemplo de ello es la señal correspondiente al carbono 3a del LI de Merck y 3a' del LI (sucio) limpieza MeOH a 3.73 y 3.85 ppm, estos protones forman un conjunto de tres señales (triplete) que son debidas al acoplamiento con los átomos de hidrógeno del carbono 3b y 3b' respectivamente; por otra parte la intensidad de las señales para ambos espectros es la misma, lo que se evidencia con más detalle en la figura 13

Figura 13. Ampliación de las señal de ^1H -RMN de carbonos 3a y 1, **(a)** $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ Merck, **(b)** $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ (sucio) limpieza MeOH.



Fuente: Espectro obtenido del *software* MestreNova

Dicho corrimiento puede atribuirse a que las muestras presentaron un ambiente químico diferente debido a la presencia del solvente empleado en la limpieza de este, además de la concentración de ambas sustancias al momento de la toma del análisis, donde factores como la cantidad de solvente utilizado (D_2O), temperatura y trazas de solvente como el MeOH del proceso de limpieza en el LI (sucio)[21].

De la misma manera cada protón presente en la molécula es representado por diferentes desdoblamientos de señales (singulete, doblete, triplete, pentete, sextete) que se originan cuando los espines magnéticos de dos tipos diferentes de protones interaccionan entre sí, acoplándose magnéticamente.

Las señales restantes en cada espectro de 1H -RMN, integran para un número total de 15 protones para cada LI [20]. Las constantes de acoplamiento (J) y los valores de desplazamiento químico δ [ppm] reportados en la literatura por Gwan-Hong Min [34] y los mostrados en la tabla 16, presentan similitud, determinando que el método de limpieza con MeOH del LI utilizado es efectivo para la remoción de azufre en el LI.

7.11.1.2. Análisis de resonancia magnética nuclear de protón para el LI [OMIM][BF₄]

Los resultados obtenidos para el [OMIM][BF₄] son:

Figura 14. ¹H-RMN [OMIM][BF₄] Merck

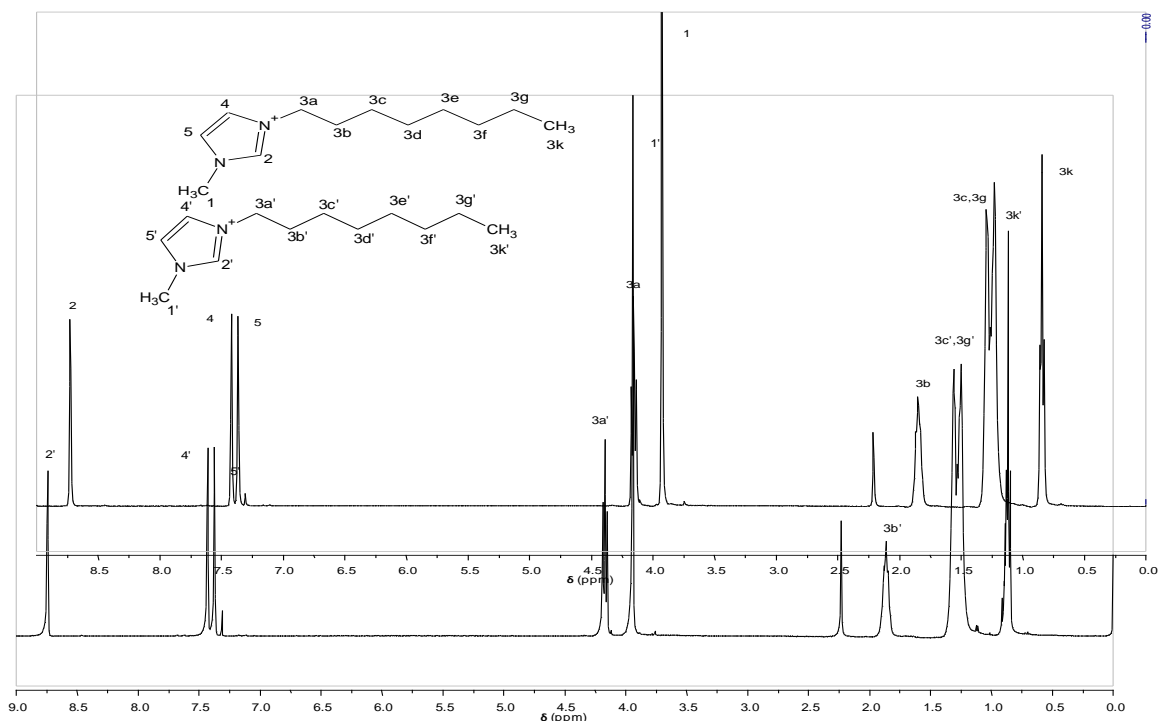


Figura 15. ¹H-RMN [OMIM][BF₄] (sucio) Limpieza MeOH

Fuente: Espectro obtenido del *software* MestreNova

Los resultados de desplazamientos químicos y constantes de acoplamiento, *J*, para cada señal en el [OMIM][BF₄] Merck y el LI (sucio) sometido a limpieza con MeOH se encuentran consignados en la tabla 13.

Tabla 13. Señales de ¹H-RMN de los LIs [OMIM][BF₄] Merck y el LI (sucio) sometido a limpieza con MeOH

[OMIM][BF ₄] Merck			[OMIM][BF ₄](sucio) Sometido a Limpieza		
# de Carbono	δ [ppm]	J [Hz]	# de Carbono	δ [ppm]	J [hz]

1	3.93 (s, 3H)	--	1'	3.94 (s, 3H)	--
2	8.73 (s, 1H)	--	2'	8.74 (s, 1H)	--
3^a	4.16 (t, 2H)	7.4	3a'	4.17 (t, 2H)	7.4
3b	1.80-1.90 (m, 2H)	--	3b'	1.80-1.91 (m, 2H)	--
3c-3g	1.15-1.35 (m, 10H)	--	3c'-3g'	1.15-1.36 (m, 10H)	--
3k	0.85 (t, 3H)	6.6	3k'	0.86 (t, 3H)	6.6
4	7.42 (s, 1H)	--	4'	7.43 (t, 1H)	1.7
5	7.37 (s, 1H)	--	5'	7.37 (t, 1H)	1.7

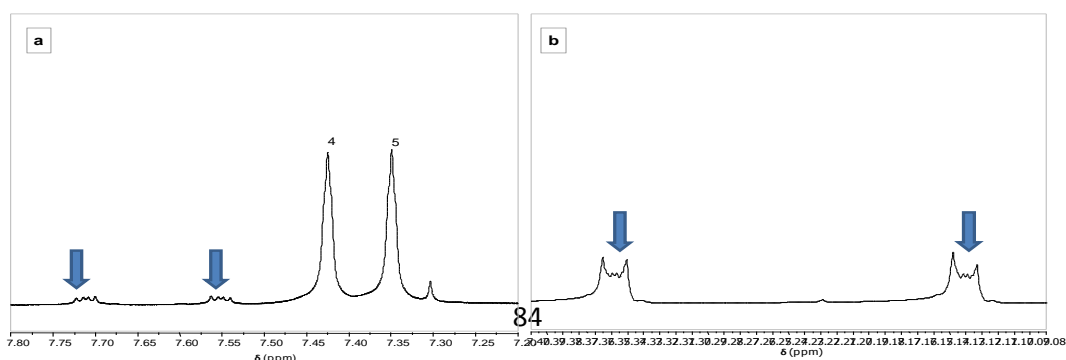
Fuente: Datos obtenido del *software* MestreNova

La tabla **13** muestra el acoplamiento de los protones de la molécula [OMIM][BF₄] Merck y el [OMIM][BF₄] (sucio) sometido a proceso de limpieza, que presenta un mínimo corrimiento en la escala de δ [ppm] con respecto al [OMIM][BF₄] de Merck, lo que evidencia que el ambiente químico de ambas muestras era diferente.

Así mismo, las constantes de acoplamiento J de ambos LI acoplan magnéticamente, confirmando que los diferentes tipos de protones de la molécula interactúan entre sí. Por otra parte, se tomó el espectro de ¹H-RMN de las sustancias trabajadas para compuestos azufrados alifáticos y aromáticos donde se utilizó el propanotiol y el tiofeno como muestras representativas de ambas clases. (Anexos **12 y 14**).

Después de realizar los tres ciclos de extracción utilizando el [OMIM][BF₄] y la solución de 400 ppm de tiofeno, se tomó el espectro de ¹H-RMN en CDCl₃ del LI usado en este proceso, donde se obtuvo como resultado las señales del espectro de la figura **16**

Figura 16. Ampliación de las señal de ¹H-RMN **a)** Carbonos 4 y 5 [OMIM][BF₄] usado en el proceso de extracción, **b)** Señales características del tiofeno



Fuente: Espectros obtenido por el *software* MestreNova

Las señales que se encuentran alrededor de 7.75 y 7.56 ppm, señaladas con flechas azules en la figura **16a**, presentan similitud con los multipletes obtenidos en el espectro del tiofeno experimental (figura **16b**) cuyas señales aparecen en 7.35 y 7.14 ppm (anexo **12**) [34], dichas diferencias en los corrimientos de las señales obtenidas en la figura **16a** son debidas a la presencia de diferentes compuestos azufrados en el LI.

Las señales características del tiofeno no presentan una constante de acoplamiento definida ya que el espectro de este compuesto es de orden 2, por lo que el análisis de RMN para el tiofeno es relativamente complicado ya que el δ [ppm] aumenta al incrementarse el campo magnético, pero las constantes de acoplamiento J disminuyen, es decir son menores a 8, lo que hace que las señales de los protones no se observen de manera clara [21].

Es apreciable que en la figura **16a** las señales correspondientes al tiofeno presentan un desplazamiento químico distinto al mencionado en la literatura (Anexo **13**), lo que se debe precisamente al proceso de extracción al que fue sometido el LI, desplazando las señales del tiofeno hacia la región de campo alto, además es evidente que estas señales desaparecen cuando el LI es sometido durante 24 horas al proceso de limpieza con MeOH hecho que corrobora la efectividad de dicho método (Figura 15 y Tabla 17).

7.11.2. Análisis por espectroscopia de Fluorescencia Molecular

Este estudio se hizo en teniendo en cuenta lo reportado por *Burrell* [4], en el que se reporta los espectros de Fluorescencia Molecular de los LIs iónicos con cationes imidazolios y pirrolidinius para establecer la pureza que presentan después de ser sintetizados. Se tomaron los espectros de Fluorescencia los LIs [OMIM][BF₄] y [BMIM][BF₄] teniendo en cuenta que el solvente utilizado en los

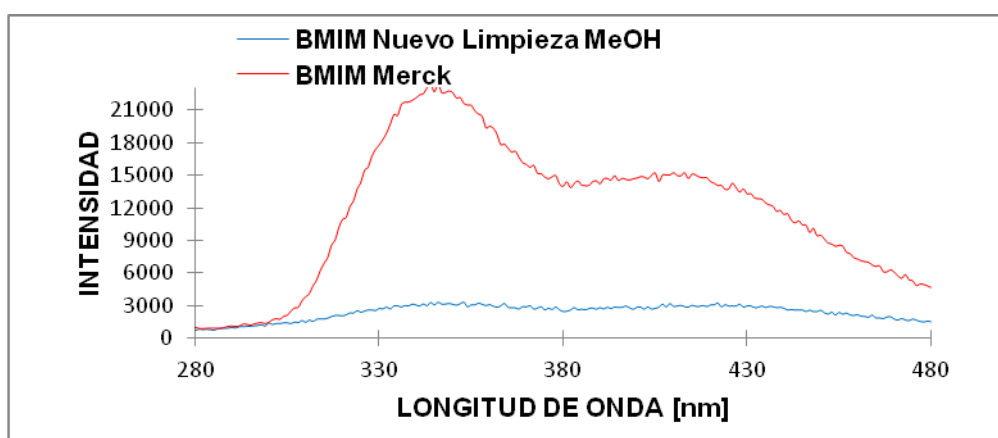
patrones de [BMIM][BF₄] fue agua desionizada y para los patrones de [OMIM][BF₄] se utilizó etanol.

7.11.2.1. Análisis de Fluorescencia Molecular del LI [BMIM][BF₄]

Los LIs sometidos a los diferentes procesos de limpieza fueron el [BMIM][BF₄] de Merck, [BMIM][BF₄] nuevo luego de la limpieza con MeOH, [BMIM][BF₄] limpieza 110°C/24h, [BMIM][BF₄] sin limpiar y [BMIM][BF₄] (sucio) limpieza MeOH. Cada uno de ellos mostró un espectro de fluorescencia molecular que permitió identificar el método de limpieza que mejor removió las sustancias azufradas.

Estas diferencias en las intensidades de ambos espectros puede ser efecto del solvente, ya que dentro del proceso de limpieza con MeOH a reflujo por 24 h se pudo eliminar alguna impureza proveniente de su síntesis, que generaba el exceso de fluorescencia. También podemos atribuir este efecto de “quenching” de la fluorescencia en el [BMIM][BF₄] limpieza MeOH a la solvatación del LI donde los grupos –OH (hidroxilo) del MeOH utilizado en el proceso de limpieza interactúan con el centro reactivo (catión imidazolio) alrededor de este.

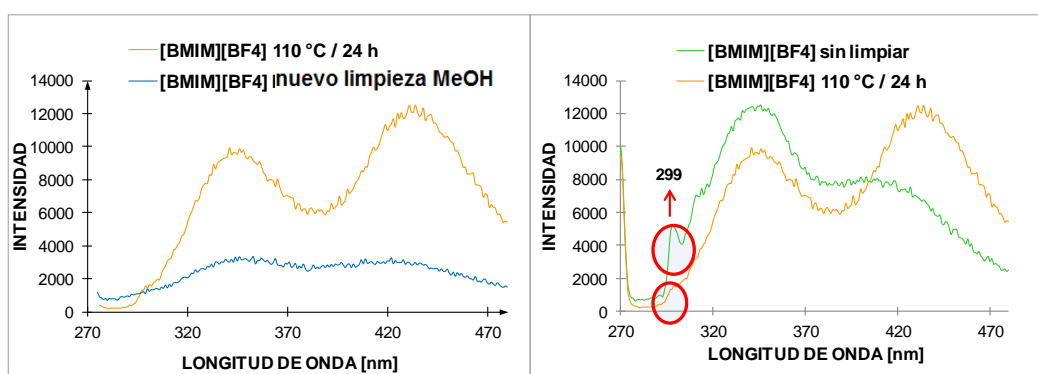
Figura 17. Comparación de espectros de emisión de fluorescencia del [BMIM][BF₄] Merck y nuevo luego del proceso de limpieza MeOH.



Fuente. Espectro tomado del equipo Photon technology international

Los espectros de emisión de fluorescencia molecular de los LIs utilizados en el proceso de remoción y posteriormente sometidos a procesos de limpieza con MeOH en refluxo y calentamiento a 110 °C se compararon con las muestras de [BMIM][BF₄] sin limpiar y [BMIM][BF₄] nuevo luego de limpieza con MeOH, mostradas en la figura 18.

Figura 18. Comparación de los espectros de fluorescencia del [BMIM][BF₄] sometido a limpieza con calentamiento 110 °C, (a) con [BMIM][BF₄] nuevo limpieza MeOH, (b) con [BMIM][BF₄] sin limpiar.

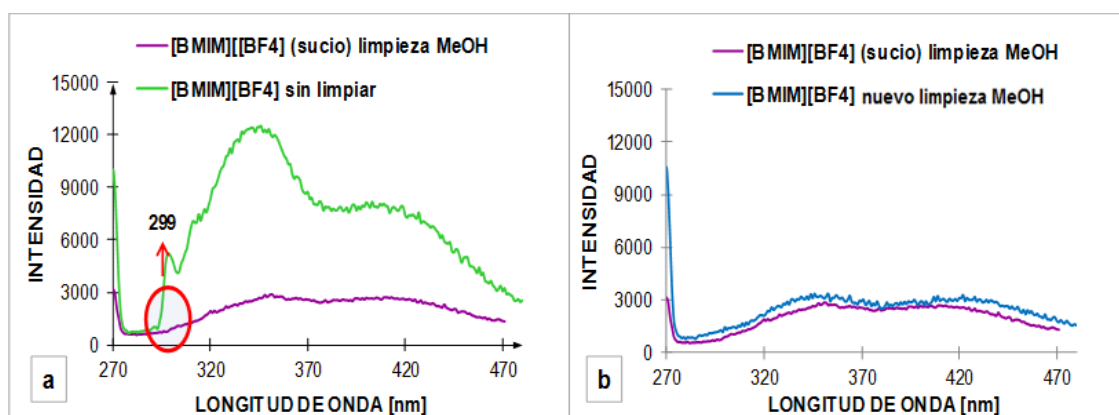


Fuente. Espectro tomado del equipo Photon technology internacional

La figura 18a muestra claramente que el proceso de limpieza con solvente en este caso MeOH afecta la fluorescencia del LI [BMIM][BF₄] como se mencionó anteriormente, al comparar las figuras 18a y 18b se puede observar claramente el solapamiento de una banda en 299 nm en la figura 18b que no se encuentra presente en la figura 18a en el espectro del LI [BMIM][BF₄] nuevo limpieza MeOH. Esta banda en 299 nm se pudo evidenciar en el espectro de emisión del 1-benzotiofeno (Anexo 15). Mostrando que el proceso de limpieza sometiendo el LI a 110 °C no es un proceso eficiente en la remoción de este tipo de sustancias azufradas.

El método de limpieza del LI [BMIM][BF₄] (sucio) limpieza con MeOH a reflujo mostró los mejores resultados comparados con los obtenidos por el proceso de calentamiento tal como lo muestra la figura **19a**.

Figura 19. Comparación de los espectros de fluorescencia del [BMIM][BF₄] (sucio) sometido a limpieza con MeOH a 24 h, (a) con [BMIM][BF₄] sin limpiar, (b) con [BMIM][BF₄] nuevo limpieza MeOH



Fuente. Espectro tomado por el autor del equipo Photon technology international

La figura **19a** muestra la comparación de los espectros de fluorescencia molecular de los LIs [BMIM][BF₄] (sucio) sometido a limpieza con MeOH y el [BMIM][BF₄] sin limpiar, donde es evidente la desaparición de la señal en 299 nm debida a la presencia del azufrado 1-benzotiofeno, la cual como se dijo anteriormente se lograba evidenciar en la figura **18b**. Otro hecho que prueba que el método de limpieza con metanol en los LIs es efectivo se muestra en la figura **19b** al comparar los espectros de emisión de los LIs [BMIM][BF₄] (sucio) sometido a limpieza con MeOH y el [BMIM][BF₄] nuevo sometido a limpieza con MeOH, se observa que ambos presentan la misma intensidad de fluorescencia.

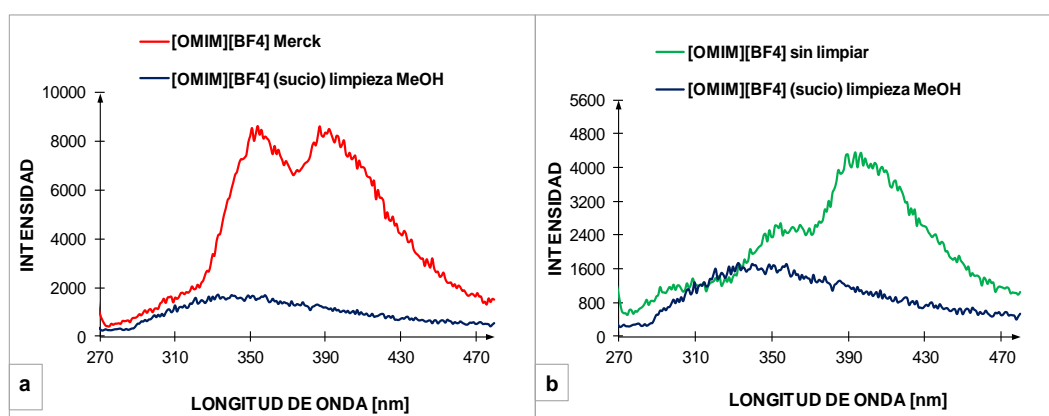
7.11.2.2. Análisis por fluorescencia molecular del LI [OMIM][BF₄]

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos para el LI [BMIM][BF₄] respecto a la limpieza con calentamiento el LI [OMIM][BF₄] solamente fue sometido al método de limpieza con reflujo en MeOH a 24 h.

Se tomaron espectros del [OMIM][BF₄] Merck, [OMIM][BF₄] (sucio) limpieza MeOH, y [OMIM][BF₄] sin limpiar.

El solvente utilizado en los patrones de [OMIM][BF₄] fue etanol, los cuales fueron sometidos al análisis de fluorescencia molecular, figura 20.

Figura 20. Comparación de los espectros de fluorescencia del [OMIM][BF₄] (sucio) sometido a limpieza con MeOH a 24 h, **(a)** [BMIM][BF₄] Merck, **(b)** [OMIM][BF₄] sin limpiar.



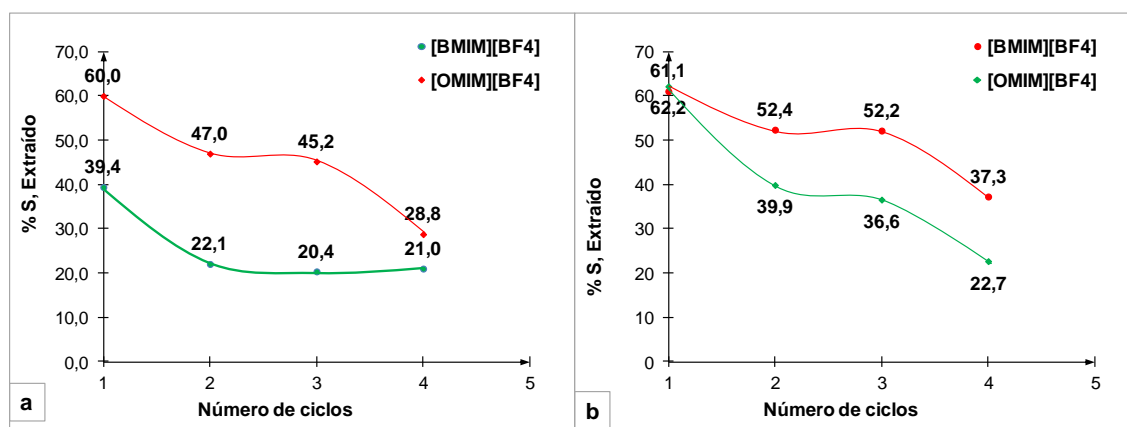
Fuente. Espectro tomado por el autor del equipo Photon technology international

Los espectros de emisión del [OMIM][BF₄] no muestran aparentemente la presencia de impurezas debidas a las sustancias azufradas, sin embargo se observa el mismo efecto de “quenching” de fluorescencia del LI [BMIM][BF₄] después de ser tratado con MeOH ,como se muestra en las figuras 20a–20b al comparar los espectros [OMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] sin limpiar se observaron diferencias notorias en cada uno de ellos en cuanto a sus intensidades. Estas diferencias se atribuyen netamente a error del instrumento ya que el lámpara del equipo estaba en mal estado y estaba ocasionando interferencias en las mediciones, como se puede observar estos espectros presentan mayor ruido que los obtenidos para el LI [BMIM][BF₄] los cuales se tomaron fechas antes.

7.12. Estudio de la eficiencia de los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄]

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos por espectroscopia de resonancia magnética nuclear y de emisión de fluorescencia para cada método de limpieza, se estableció el número de ciclos útiles de cada LI después de ser sometido a reflujo con MeOH. Estos resultados se muestran en la figura 21 en la cual se encuentran los porcentajes de extracción para las sustancias azufradas aromáticas y alifáticas.

Figura 21. Eficiencia de los LIs después de cuatro ciclos de limpieza **(a)** para sustancias alifáticas, **(b)** para sustancias aromáticas.



Fuente: Datos obtenidos por el autor

Como lo muestra la figura 21a el LI [BMIM][BF₄] muestra una tendencia constante a partir del segundo ciclo útil, perdiendo 48.2% de efectividad de extracción de azufre, siendo menor que la pérdida de efectividad mostrada por el LI [OMIM][BF₄], la cual es de 52%. Teniendo en cuenta que ambos LIs presentan similitudes estructurales se ven afectados de forma similar al ser sometidos al proceso de limpieza con MeOH, donde el catión imidazolio (centro reactivo) puede presentar una interacción con los OH⁻ presentes en el solvente utilizado. Sin embargo como se puede observar en la gráfica 21a el

[OMIM][BF₄] sigue siendo el LI que presenta mayor extracción de compuestos azufrados alifáticos.

En la figura **21b** se muestra la eficiencia de la remoción de azufre para compuestos aromáticos. El LI [BMIM][BF₄] presentó una pérdida de efectividad después de ser sometido a cuatro ciclos de limpieza de 40%, a diferencia del [OMIM][BF₄] con 63.5%, manteniendo la misma tendencia que se presentó para la extracción de sustancias alifáticas. La diferencia entre estos porcentajes puede ser atribuida a cambios en sus propiedades fisicoquímicas, como se pudo notar con el cambio de la viscosidad aparente de los LIs durante el proceso de limpieza con MeOH, donde estos pasaron de ser viscosos como un aceite a ser sustancias tan fluidas como un alcohol. Este cambio en esta propiedad evidencia una vez más la solvatación que sufre el LI durante el proceso de limpieza, mostrando que el método de separación LI-MeOH empleado no fue el apropiado.

7.13. Análisis de la mezcla equimolar

En este literal se muestra el análisis del porcentaje de azufre extraído en la mezcla equimolar. Dicha mezcla estaba compuesta por 7 compuestos azufrados (tiofeno, propanotiol, bencilmercaptano, benzotiofeno, dodecanotiol, difenilsulfuro, dibenzotiofeno), cuya concentración fue de 400 ppm, la cual contenía la misma cantidad en moles de las sustancias azufradas.

La figura **22**, permite observar con más detalle el cromatograma con los compuestos azufrados ya mencionados. La tabla **14**. resume los datos arrojados por el software GC-Solution del equipo analítico utilizado.

Figura 22. Perfil cromatográfico de la Mezcla equimolar de compuestos azufrados

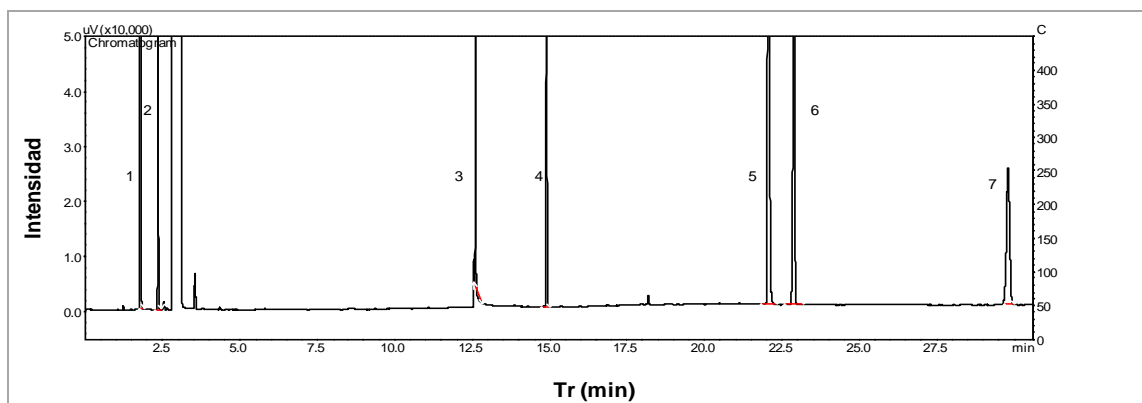


Tabla 14. Datos cromatográficos de los compuestos de la mezcla equimolar

Señal	Compuesto	Tiempo Retención	Área
1	Tiofeno	1.795	80166.1
2	Propanotiol	2.35	80321.5
3	Bencilmercaptano	12.61	142916.3
4	Benzotiofeno	14.89	130061.3
5	Dodecanotiol	22.05	442496.8
6	Difenilsulfuro	22.88	361216.5
7	Dibenzotiofeno	29.82	187908.5

Fuente: Datos obtenidos por el autor en el software *GC-Solution*

El porcentaje de extracción de esta mezcla se determinó haciendo uso de las áreas de cada pico y de las ecuaciones correspondientes a las curvas de calibración de cada compuesto como se muestra en la tabla 15. La extracción de los compuestos azufrados con ambos LIs se realizó con el fin de simular los posibles resultados al evaluar las condiciones de remoción de azufre determinadas en muestras reales de combustible diesel colombiano. La tabla 15a y 15b consigna los resultados obtenidos experimentalmente para cada uno de los compuestos con cada LI.

Tabla 15a. Porcentajes de extracción de compuestos azufrados alifáticos en la mezcla equimolar

LIs/Compuesto (% extracción de azufre)	Tiofeno	Propanotiol	Dodecanotiol
[BMIM][BF ₄]	57,66	34,53	22,72
[OMIM][BF ₄]	73,54	62,73	73,68

Fuente: Datos obtenidos por el autor y el software GC-Solution

Tabla 15b. Porcentajes de extracción de compuestos azufrados aromáticos en la mezcla equimolar

LIs/Compuesto (% extracción de azufre)	Bencilmercaptano	Benzotiofeno	Difenilsulfuro	Dibenzotiofeno
[BMIM][BF ₄]	78,32	66,57	58,77	72,93
[OMIM][BF ₄]	85,14	75,99	78,94	81,29

Fuente: Datos obtenidos por el autor y el software GC-Solution

Estos resultados permiten observar que efectivamente ambos LIs extraen en proporciones semejantes compuestos aromáticos debido a la similitud estructural de dichos compuestos con el anillo imidazolio, como se mencionó anteriormente.

A diferencia del [BMIM][BF₄], el [OMIM][BF₄] al tener una cadena carbonada lateral de cuatro carbonos de más que el [BMIM][BF₄] extrae en mayor proporción compuestos alifáticos, ya que las interacciones electrostáticas entre las moléculas se intensifican, haciendo que los compuestos azufrados alifáticos presenten una mayor interacción con este LI que con el [BMIM][BF₄].

Algunos porcentajes de extracción de los compuestos azufrados sobrepasan el máximo reportado en los análisis para cada grupo de compuestos consignado en el numeral **7.5** debido a la alta competencia que existe entre los compuestos azufrados y a la interacción simultánea de los mismos con los LIs.

Los compuestos azufrados trabajados que poseen mayor cantidad de pares de electrones libres hacen que al contacto con los LIs aumenten las fuerzas de interacción entre ellos, generando mayor atracción entre sí, y por lo tanto un alto porcentaje de extracción.

La nube electrónica π presente en los anillos aromáticos de compuestos como el tiofeno, dibenzotiofeno, y difenilsulfuro la estabilidad de estos y la alta tensión generada con el catión de los LIs, hace que se extraiga más cantidad de azufre de estas sustancias[19]. Por otra parte es relevante mencionar que los valores consignados en la tabla **15a** y **15b** presentan variaciones en el porcentaje de extracción debidos a errores en la medición como la cantidad de muestra inyectada en el CG, afectando la precisión de los datos.

7.14. Análisis de azufre en una muestra de diesel real

El análisis de azufre en hidrocarburos por FRX D-2622 para el diesel B2 otorgado por Petrobras, fue realizado por el Instituto de Petróleo Colombiano. El análisis se realizó siguiendo las especificaciones del Procedimiento Técnico del Laboratorio de Espectroscopia utilizando la norma técnica ONAC:ASTM D2622//2010 propuestas el 8 de Junio de 2012 y el 18 de Septiembre de 2012 respectivamente. Las muestras enviadas al ICP están resumidas en la tabla **16**.

Tabla 16. Identificación de muestras para el análisis de azufre en una muestra de diesel real

Número de Identificación	Nombre de la muestra
--------------------------	----------------------

20805392	Diesel B2
200805391	Extracción con [BMIM][BF ₄] de diesel B2

Fuente: Datos obtenidos por el Laboratorio de espectroscopia del ICP

Para la determinación de azufre se realizó la lectura directa de las muestras en el equipo de Fluorescencia de Rayos X (Espectrómetro S8 TIGER BRUKER AXS), el cual esta dentro de las instalaciones del ICP.

Las condiciones del análisis especificadas por el ICP fueron:

- **Técnica:** Espectrometría de Fluorescencia de Rayos de longitud de onda dispersiva.
- **Tubo de Rayos X:** Ánodo de Rodio (Rh)
- **Voltaje del tubo:** 2.308 (V)
- **Norma:** ASTM D2622
- **Estándares de calibración:** Azufre (S) en aceite mineral y Polisulfamida

Se realizó la curva de calibración mostrada

Curva Media: Estándares (mg/kg): 0, 100, 300, 500, 1000. Estándar de chequeo de 500 mg/kg, obteniendo un valor de 502+ 21 mg/kg.

Cada curva tuvo un rango de repetibilidad del estándar calculado según la norma ASTM 2622. Los resultados obtenidos para las muestras de diesel real se encuentran consignados en la tabla **17**

Tabla 17. Resultados de Azufre en muestras de diesel real

Número de identificación	20805392	200805391
Nombre de las muestras	Diesel B2	Extracción con [BMIM][BF ₄] de diesel B2
Porcentaje de azufre (mg/kg)	148	134

Fuente: Datos obtenidos por el Laboratorio de espectroscopia del ICP

Estos resultados reflejan la disminución en un 9.5 % mg/kg de azufre del diesel B2, lo que ratifica que el proceso de extracción planteado en este proyecto de investigación al ser aplicado en muestras reales de combustible diesel funciona.

Los datos mostrados en la tabla **17** muestran un porcentaje menor en la extracción de azufre en comparación con los resultados obtenidos en los diseños de experimentos para compuestos aromáticos y alifáticos azufrados realizados previamente, e incluso difieren con los datos analizados para la mezcla equimolar. Esta disminución en el porcentaje de extracción se debe a la complejidad de la matriz ya que en ella hay diversas interferencias que pudieron interactuar con el LI, sustancias como olefinas, compuestos nitrogenados, y aromáticos entre otros presentes en el diesel, que compiten en el proceso de extracción.

Dicha competencia entre las sustancias presentes en el diesel al momento de ser extraídas por los LIs, es un inconveniente, ya que lo hace un tipo de proceso “no selectivo”, en este caso a compuestos azufrados. Estos resultados son similares a los reportados por Huang y colaboradores [16], quienes usaron LI para remover azufrados en combustibles modelo, encontrando que el [BMIM][BF₄] extrajo 9.5% de azufre, usando agitación permanente en el proceso con una relación molar de LI: combustible modelo 1:1.

8. CONCLUSIONES

Se determinaron las condiciones adecuadas para la remoción de azufre hasta en un 10% en diesel B2, donde los parámetros estudiados fueron: temperatura y tiempo de extracción, relación másica LI:carga azufrado y velocidad de agitación para cada LI empleado.

Los porcentajes de extracción para compuestos azufrados aromáticos fue de aproximadamente 60%, los cuales se obtuvieron a condiciones de relación másica 1:1, 90 minutos de tiempo de extracción, 27°C, 845 y 1100 rpm para el [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄], respectivamente.

Los porcentajes de extracción para compuestos azufrados alifáticos fueron de 40y 60%, para los LIs [BMIM][BF₄] y [OMIM][BF₄] a condiciones de relación másica 1:1, 90 minutos de tiempo de extracción, 27°C, 845 y 1100 rpm para cada LI nombrado respectivamente.

Se determinó que el proceso de tratamiento del LI usado con metanol a reflujo por 24h permite limpiar el LI y reutilizarlo

Después de cuatro ciclos de limpieza y extracción de compuestos azufrados, se observó que la pérdida de eficiencia del [BMIM][BF₄] respecto a su primer ciclo de extracción fue menor comparada con el [OMIM][BF₄].

9. RECOMENDACIONES

El proceso de extracción de azufre presenta ciertas falencias en el momento de evaluar el método en muestras de diesel real debido a la interferencia que presenta la matriz, por lo cual se recomienda experimentar dicho proceso con LIs que puedan presentar una mayor selectividad a compuestos azufrados.

El sistema de extracción utilizado presentó inconvenientes en su agitación debido a que el agitador utilizado no permitía el contacto homogéneo cuando se empleaban relaciones másicas mayores a 1:1, por lo que se recomienda buscar una nueva alternativa que favorezca el contacto entre ambas fases.

El tiempo de extracción como variable se caracterizó por ser el de menor influencia en el proceso, dicho tiempo puede ser reducido implementando un motor de agitación que permita alcanzar velocidades de agitación mayores a 1100 rpm.

El proceso de limpieza de los LIs con Metanol a pesar de ser el mejor método utilizado, presentó complicaciones al momento de separar las dos fases (LI-MeOH) debido a que la técnica utilizada (rotoevaporación) no permitió recuperar todo el solvente, por ello se plantea el uso de otras técnicas de separación como la liofilización.

Debido a la carencia de instrumentos de separación de fases, el solvente escogido para la limpieza del LI fue el Metanol, sin embargo, la literatura reporta limpieza de LIs con solventes como el agua. Se recomienda el estudio con solventes diferentes al MeOH tratando de hacer el proceso más económico.

10. DIVULGACIÓN DE RESULTADOS

Resultados parciales de este trabajo se presentó en modalidad de poster bajo el nombre “EXTRACCIÓN LÍQUIDO-LÍQUIDO DE COMPUESTOS AZUFRADOS DE COMBUSTIBLE DIESEL COLOMBIANO UTILIZANDO LÍQUIDOS IÓNICOS TETRAFLUOROBORATO DE 1-METIL-3-OCTILIMIDAZOLIO [OMIM][BF₄] Y TETRAFLUOROBATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄]” en el 30° Congreso Latinoamericano de Química 2012 llevado a cabo del 26 al 31 de Octubre en Cancún, México.(Véase Anexo 16)

BIBLIOGRAFÍA

[1] Acheyta J., Speight J. Hydroprocessing of heavy oils and residuals. (2007),. Chapter-1: 1-13.

[2] Acuña E., et al. "Anova un factor y Kruskal-Wallis". Universidad de puerto rico,Recinto Universitario de Mayaguez":1-10.

[3] Ajam, M, et al.(2005). "Metathesis and hydroformylation reactions in ionic liquids." University of Johannesburg : 1-169.

[4] Brennecke, J. F. and E. J. Maginn (2001). "Ionic liquids: Innovative fluids for chemical processing." AIChE Journal **47**(11): 2384-2389.

[5] Burrell A., Del Sesto Rico.,Baker Sheila., McCleskey M., Baker G. (2007). "The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids". The Royal Society of Chemistry, Green Chemistry.**9**(0): 449-454.

[6] CAMACHO, Luis Enrique. Desarrollo de un Método para Determinar Solubilidades de Sólidos, Sólidos + Líquido en Solventes Supercríticos (SSC) y Líquido + Líquido Iónico hasta 150 °C y 300 bar. Tesis de grado doctor en ciencias en ingeniería química. México, D.F., Instituto Politécnico Nacional, 2009, p 12-16.

[7] Chu, X., Y. Hu, et al. (2008). "Desulfurization of Diesel Fuel by Extraction with [BF₄]⁻-based Ionic Liquids." Chinese Journal of Chemical Engineering **16**(6): 881-884.

[8] COLOMBIA. CONGRESO DE LA REPUBLICA. Ley 1205(14, julio, 2008). Por la cual se mejora la calidad de vida a través de la calidad del diesel y se dictan otras disposiciones. Diario Oficial. Bogotá D.C., 2008. N° 47050. p 1-2.

[9] COLOMBIA. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN, MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Documento Conpes 3299 (26, julio 2004). El cual somete a consideraciones del CONPES la declaración del proyecto de hidrotratamiento de la refinería de Barrancabermeja, como un proyecto de importancia estratégica para el país, teniendo en cuenta que es un proyecto de gran envergadura que excede en su ejecución el actual periodo presidencial, tal como lo exige el Artículo 10 de la Ley 819 de 2003. Bogotá D.C., 2004. N° 3299. P.1-7.

[10] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL Y MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Resolución 18 2087 (17, diciembre, 2007). Por la cual se modifican los criterios de calidad de los biocombustibles para su uso en motores diesel como componente de la mezcla con combustible diesel de origen fósil en procesos de combustión. Bogotá D.C., 2007. N° 18 2087. p. 1-7.

[11] COLOMBIA. MINISTERIO DE AMBIENTE, VIVIENDA Y DESARROLLO TERRITORIAL Y MINISTERIO DE MINAS Y ENERGÍA. Resolución 1180 (21, julio, 2006). Por la cual se modifican parcialmente las resoluciones 1565 y 1289, del 27 de diciembre de 2004 y 7 de septiembre de 2005, respectivamente. Bogotá D.C., 2006. N° 1180. P. 1-8.

[12] Corley, J., et al (2002). "Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticides residues in food". Rutgers, The State University of New Jersey, North Brunswick, NJ, USA: 1-18.

[13] Dávila, J.L, et al. (2009). "Production of Ionic Liquids through Metathesis and melt crystallization". Universität Erlangen-Nürnberg zur Erlangung des Grades: 1-63.

[14] Dipont, J., C.S. Consorti, P.A.Z. Suarez, R.F. de Souza. (2004, 2002). ". Preparation of 1-butyl-3-methylimidazolium-based Room Temperature Ionic Liquids". Organic Syntheses. **(10,79)**: 184-236.

[15] Dortmund Data Bank Software and Separation Technology GmbH, Fuente electrónica, http://www.ddbst.com/en/products/Spec_Ionic_Liq.php, 18/07/2012

[16] Dyson P.J., Dongbin, Z., et al (2007). "Design, synthesis and applications of functionalized ionic liquids". Hoboken, NJ: Chapter 2,56-38.

[17] Francisco, M., A. Arce, et al. (2005). "Ionic liquids on desulfurization of fuel oils." Fluid Phase Equilibria **294**(1-2): 39-48.

[18] Giraldo A., Díaz A., et al. (2000). " Diseño estadístico de experimentos". Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga: 10-39,273-285.

[19] Giraldo Amaya, L. A. B., Eduardo; Ardila, Arturo (2006). "Estimación del inventario de emisiones de fuentes móviles para la ciudad de Bogotá e identificación de variables pertinentes." Universidad de los Andes Colombia: 16.

[20] Gómez, E., V. E. Santos, et al. (2006). "Oxygen-Uptake and Mass-Transfer Rates on the Growth of *Pseudomonas putida* CECT5279: Influence on Biodesulfurization (BDS) Capability." Energy & Fuels **20**(4): 1565-1571.

[21] Günther H., et al. (1995). "NMR SPECTROSCOPY Second Edition Basic principles, concepts and applications in chemistry". University of Siegen, Germany:56-58,524-526.

[22] Gwan-Hong M.,Taeun Y.,Hyun Yeong L.,Dal Ho H.,Eunjoo L.,Junyoung M.,Seung O.,et al. (2006). "Synthesis and Properties of Ionic Liquids: Imidazolium Tetrafluoroborates with Unsaturated Side Chains". Synthesis and Properties of Ionic Liquids, Bull. Korean Chem. Soc.**27**(6):847-852.

[23] Handwerk, J. H. G. y. G. E. (2001). Petroleum Refining. Technology and Economics. New York, U.S.A.

[24] Hernández, A.R., Suárez V.A.T. "Análisis de opciones para la reducción de azufre en Diesel proveniente del Crudo Maya: Desulfurización Oxidativa". Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, México D.F. 1-86.

[25] Jimenez, C., Ventura, R., Segura, J., 2002. Validation of qualitative chromatographic methods: strategy in antidoping control laboratories. J. Chromatogr., B: Anal. Technol. Biomed. Life Sci. 767, 341-351.

[26] La R., Z. Qu, et al. "The electronic and topological properties of interactions between 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/tetrafluoroborate and thiophene." Journal of Molecular Graphics and Modelling **36**(0): 36-41.

[27] Laity, R. W. (1962). "Electrochemistry of fused salts." Journal of Chemical Education **39**(2): 67.

[28] Lozano, L. J., C. God nez, et al. "Recent advances in supported ionic liquid membrane technology." Journal of Membrane Science **376**(1,2): 1-14.

[29] Martins, C.A.F, et al,(2010). "Extrac o de Compostos Fen licos com Sistemas Aquosos Bif sicos". Universidade de Aveiro Departamento de Química. 2010:3-20.

[30] Raynie, D. E. "Modern Extraction Techniques." Analytical Chemistry **82**(12): 4911-4916.

[31] Romero Salvador, A. (2008). "Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas." Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales. **102**(1): 79-90.

[32] Song, Y., L. Liu, et al. (2008). "Physicochemical properties of ionic liquids based on imidazolium/pyrrolidinium cations and maleate/phthalate anions." Solid State Ionics **179**(13,14): 516-521.

[33] Wasserscheid, P. and A. Jess (2004). "Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids." Green Chemistry **6**(7): 316-322.

[34] Yamaji T., Saito T., Hayamizu , Yanagisawa M., Yamamoto O., Spectral data base for Organic Compounds-RIO-DB, Fuente electronic, http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi?lang=eng, 03/10/2012.

[35] Zhao, D.-s., Z.-m. Sun, et al. (2009). "Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent." Journal of Fuel Chemistry and Technology **37**(2): 194-198.

ANEXOS

Anexo A. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del bencilmercaptano, sistema CG–FID

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	95.36	12.687	152790.3	0.02	4.45
		12.683	166478.5		
		12.686	156657.5		
Patrón 2	199.11	12.688	338426.1	0.00	1.91
		12.689	333187.7		
		12.688	325791.1		
Patrón 3	307.43	12.69	507849.7	0.01	1.24
		12.689	520517.7		
		12.691	513457.2		
Patrón 4	413.06	12.693	699381.4	0.01	3.59
		12.693	710368.7		
		12.69	662983.4		
Patrón 5	480.34	12.692	804748.2	0.00	0.14
		12.692	802508.2		
		12.692	803628.2		
Patrón 6	509.03	12.695	1033310.7	0.00	1.43
		12.695	1004107.1		
		12.695	1018708.9		

Parámetro	Valor estimado	Error estándar	Valor P
Intercepto (b)	1471.125	21648.5	0.9491
Pendiente (m)	1667.958	55.5883	0.000
Coefficiente de correlación (R)	0.998		
R cuadrado	0.996		
Valor P para la pérdida de ajuste	0.949		
Error estándar del estimado (RMSE)	23254.259		
Suma de cuadrados residual	2163042211		
Ejecución del modelo ajustado	$A = 1667.958 \cdot C + 1471.125$		

Anexo B. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del dibenzotiofeno, sistema CG–FID

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	111.34	30.27	138867.8	0.02	5.46
		30.264	136405.4		
		30.258	125184.2		
Patrón 2	191.46	30.263	249341.9	0.02	8.29
		30.266	281057.9		
		30.253	240552.5		
Patrón 3	293.07	30.273	411954.4	0.01	3.37
		30.27	428312.2		
		30.265	400563.4		
Patrón 4	378.39	30.278	557836.4	0.04	2.22
		30.297	533685.6		
		30.304	543868.8		
Patrón 5	507.65	30.329	732016.7	0.00	1.76
		30.334	758142.4		
		30.332	742931.2		

Parámetro	Valor estimado	Error estándar	Valor P
Intercepto (b)	-33770.16	28547.8	0.3220
Pendiente (m)	1526.873	86.075	0.0004
Coefficiente de correlación (R)	0.995		
R cuadrado	0.991		
Valor P para la pérdida de ajuste	0.322		
Error estándar del estimado (RMSE)	27219,2		
Suma de cuadrados residual	2222662392		
Ejecución del modelo ajustado	A = 1526.873°C - 33770.16		

Anexo C. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del difenilsulfuro, sistema CG–FID

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	92.31	23.131	206447.5	0.02	5.81
		23.128	202530.2		
		23.12	184874		
Patrón 2	203.81	23.132	489895.9	0.06	7.27
		23.130	490453.4		
		23.107	430977.6		
Patrón 3	324.66	23.134	749294.8	0.01	6.19
		23.134	819156.7		
		23.128	728801.6		
Patrón 4	403.81	23.133	897059	0.02	10.28
		23.125	907635		
		23.134	1072842.9		
Patrón 5	482.06	23.128	1099763.3	0.03	4.04
		23.142	1160312.5		
		23.138	1191124		
Patrón 6	592.18	23.153	1497274.9	0.02	7.87
		23.146	1291493.7		
		23.150	1469718.4		

Parámetro	Valor estimado	Error estándar	Valor P
Intercepto (b)	-22304.41	37402.2	0.583
Pendiente (m)	2428.531	96.04	0.000
Coefficiente de correlación (R)	0.997		
R cuadrado	0.994		
Valor P para la pérdida de ajuste	0.583		
Error estándar del estimado (RMSE)	40176,4		
Suma de cuadrados residual	6456574219		
Ejecución del modelo ajustado	A = 2428.531°C - 22304.41		

Anexo D. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del dodecanotiol, sistema CG–FID

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	86.12	22.264	255894.1	0.004	6.19
		22.265	279023.5		
		22.266	289022.3		
Patrón 2	200.81	22.28	610312.7	0.004	0.40
		22.279	608670.9		
		22.278	613509.3		
Patrón 3	328.86	22.288	1016106.9	0.01	2.90
		22.285	959106.7		
		22.284	983246.6		
Patrón 4	404.98	22.284	1211419.5	0.003	2.54
		22.285	1177498.9		
		22.285	1238927.8		
Patrón 5	478.05	22.305	1399681.7	0.004	1.47
		22.306	1431348.7		
		22.307	1439293.7		
Patrón 6	603.62	22.32	1802431.1	0.02	0.53
		22.318	1784619.4		
		22.313	1787487.5		

Fuente: Datos obtenidos por el autor

Parámetro	Valor estimado	Error estándar	Valor P
Intercepto (b)	27341.54	40254.8	0.5343
Pendiente (m)	2916.499	103.365	0.000
Coficiente de correlación (R)	0.997		
R cuadrado	0.995		
Valor P para la pérdida de ajuste	0.534		
Error estándar del estimado (RMSE)	43240.6		
Suma de cuadrados residual	7478982458		
Ejecución del modelo ajustado	$A = 2916.499 \cdot C + 27341.54$		

Fuente: Datos obtenidos por el autor

Anexo E. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del tiofeno, sistema CG–FID

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	111.67	2.358	30467.7	0.02	1.65
		2.358	31157.1		
		2.359	30175.1		
Patrón 2	206.62	2.357	64993.1	0.08	1.43
		2.355	64076.0		
		2.353	63157.3		
Patrón 3	276.12	2.356	88950.4	0.00	0.42
		2.356	88206.4		
		2.356	88578.4		
Patrón 4	394.29	2.36	129967.4	0.00	0.20
		2.36	130487.9		
		2.36	130257.4		
Patrón 5	505.64	2.356	169206.4	0.06	0.17
		2.359	169784.6		
		2.358	169495.5		
Patrón 6	584.18	2.359	204196.6	0.02	3.55
		2.360	190171.3		
		2.360	197183.95		

Fuente: Datos obtenidos por el autor

Parámetro	Valor estimado	Error estándar	Valor P
Intercepto (b)	-8113.816	4548.55	0,1449
Pendiente (m)	350.5219	11.6796	0.000
Coficiente de correlación (R)	0.9978186		
R cuadrado	0.9956420		
Valor P para la pérdida de ajuste	0.1448		
Error estándar del estimado (RMSE)	4887.4		
Suma de cuadrados residual	9554601868		
Ejecución del modelo ajustado	$A = 350.5219 \cdot C - 8113.816$		

Fuente: Datos obtenidos por el autor

Anexo F. Evaluación de la precisión y resumen regresión lineal y Anova para el análisis del 1–benzotiofeno sistema CG–FID

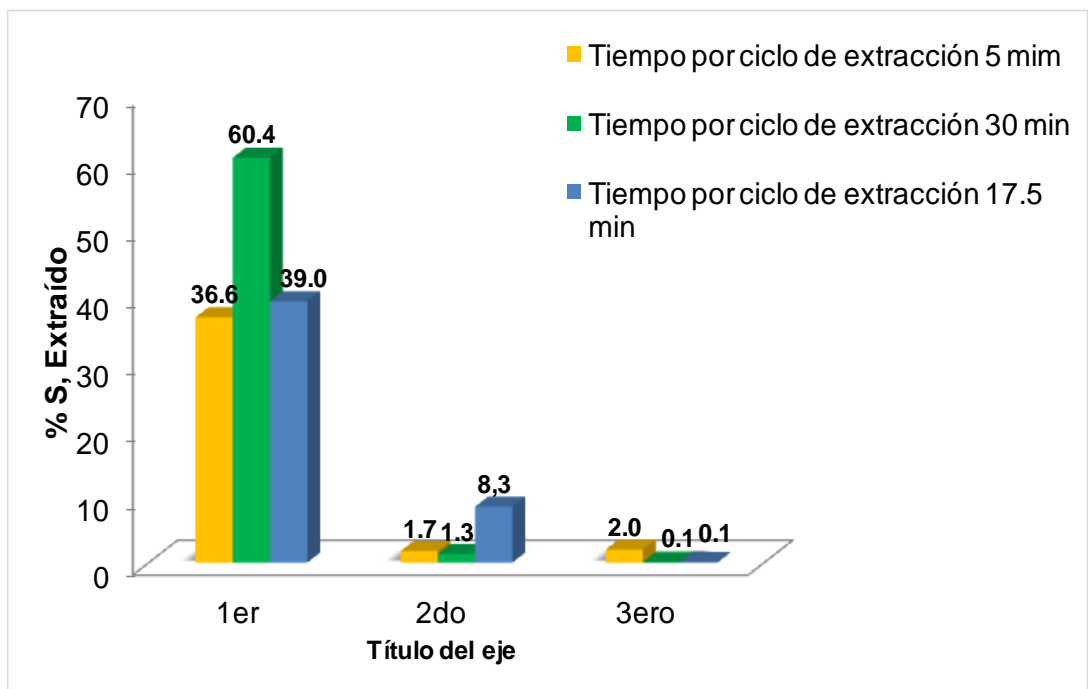
Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	110.81	14.988	169754.8	0.00	4.63
		14.988	175893.7		
		14.988	160398.9		
Patrón 2	198.53	14.996	338370.6	0.004	1.30
		14.995	346076.6		
		14.995	346076.6		
Patrón 3	282.83	15.000	525989.7	0.01	2.67
		14.999	498909.4		
		15.001	509700.5		
Patrón 4	396.63	15.003	746745.6	0.02	4.97
		15.003	744872.6		
		15.002	723477.4		
Patrón 5	499.70	14.997	890215.7	0.004	1.47
		14.996	963742.9		
		15.001	977412.9		
Patrón 6	600.42	15.004	1172846.1	0.01	2.34
		15.003	1119587		
		15.005	1141205.1		

Fuente: Datos obtenidos por el autor

Parámetro	Valor estimado	Error estándar	Valor P
Intercepto (b)	- 49979.05	21814.6	0.0838
Pendiente (m)	1986.847	56.0148	0.000
Coefficiente de correlación (R)	0.998		
R cuadrado	0.997		
Valor P para la pérdida de ajuste	0.084		
Error estándar del estimado (RMSE)	23432,7		
Suma de cuadrados residual	2196361494		
Ejecución del modelo ajustado	$A = 1986.847 \cdot C - 49979.05$		

Fuente: Datos obtenidos por el autor

Anexo G. Influencia del tiempo de extracción en la remoción de sustancias azufradas aromáticas de soluciones de tiofeno con el LI [OMIM][BF₄] durante tres ciclos de extracción

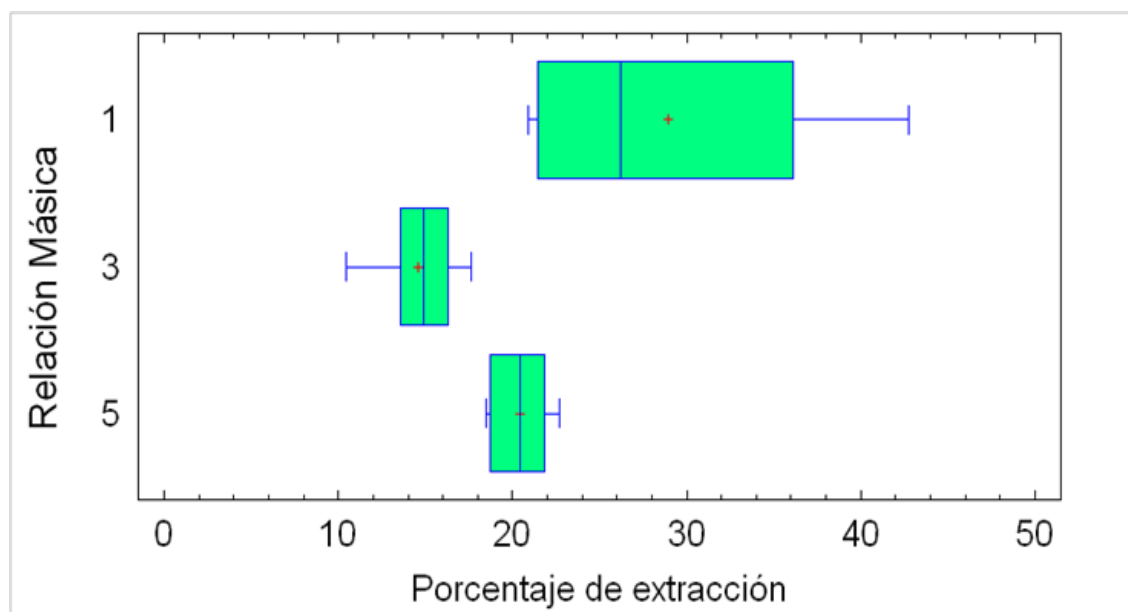


Anexo H. Resultados del diseño de experimentos de compuestos alifáticos utilizando [BMIM][BF₄]

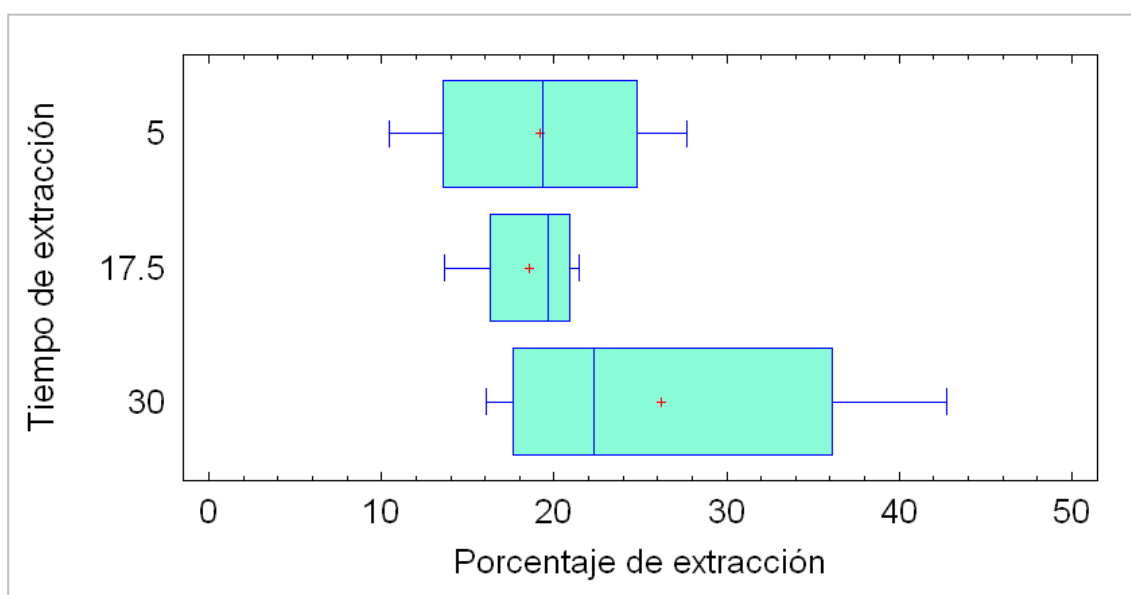
Bloque	Temperatura [°C]	rpm	Tiempo [min]	Relación en masa	% Extracción	Promedio % extracciones	Error %
1	27	845	5	1	24.8	26.2	7.7
2	27	845	5	1	27.7		
1	27	845	5	3	10.5	12.0	3.6
2	27	845	5	3	13.5		
1	27	845	5	5	20.0	19.3	4.7
2	27	845	5	5	18.7		
1	27	845	17,5	1	21.4	21.1	1.8
2	27	845	17,5	1	21.0		
1	27	845	17,5	3	16.2	15.0	12.2
2	27	845	17,5	3	13.7		
1	27	845	17,5	5	18.4	19,65	8.5
2	27	845	17,5	5	20.8		
1	27	845	30	5	22.7	22.3	2.7
2	27	845	30	5	21.9		
1	27	845	30	3	16.0	16.7	6.5
2	27	845	30	3	17.6		
1	27	845	30	1	36.1	39.4	12.1
2	27	845	30	1	42.8		

Anexo I. Diagrama de Cajas y Bigotes. A) Relación molar- Porcentaje de extracción para compuestos alifáticos utilizando el [BMIM][BF₄], B) Tiempo de extracción- Porcentaje de extracción para compuestos alifáticos utilizando el [BMIM][BF₄]

A.

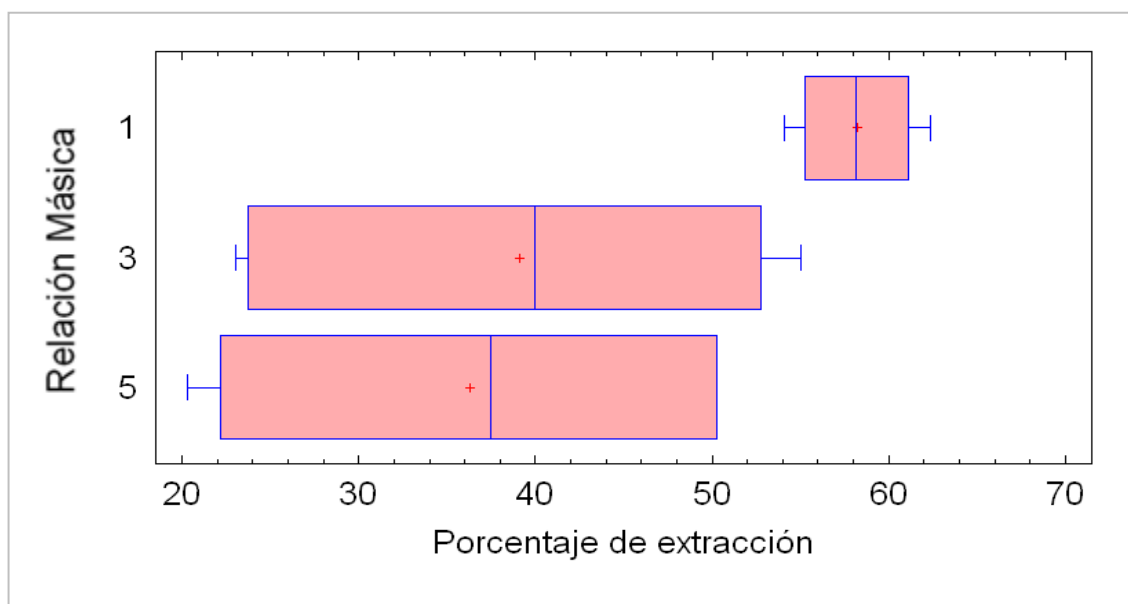


B.

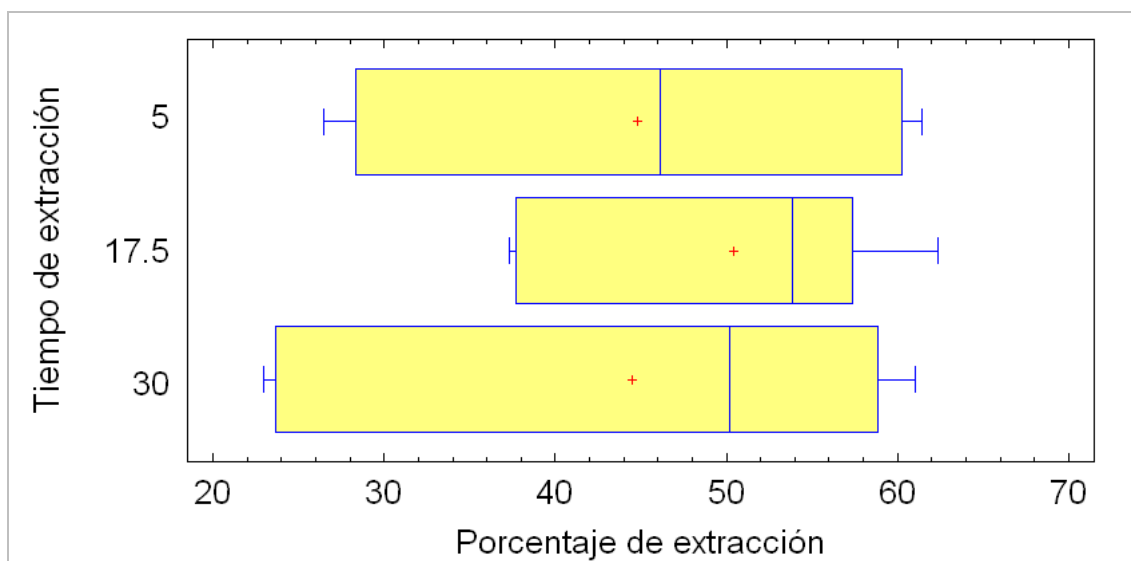


Anexo J. Diagrama de Cajas y Bigotes. A) Relación molar- Porcentaje de extracción para compuestos alifáticos utilizando el [OMIM][BF₄], B) Tiempo de extracción- Porcentaje de extracción para compuestos alifáticos utilizando el [OMIM][BF₄]

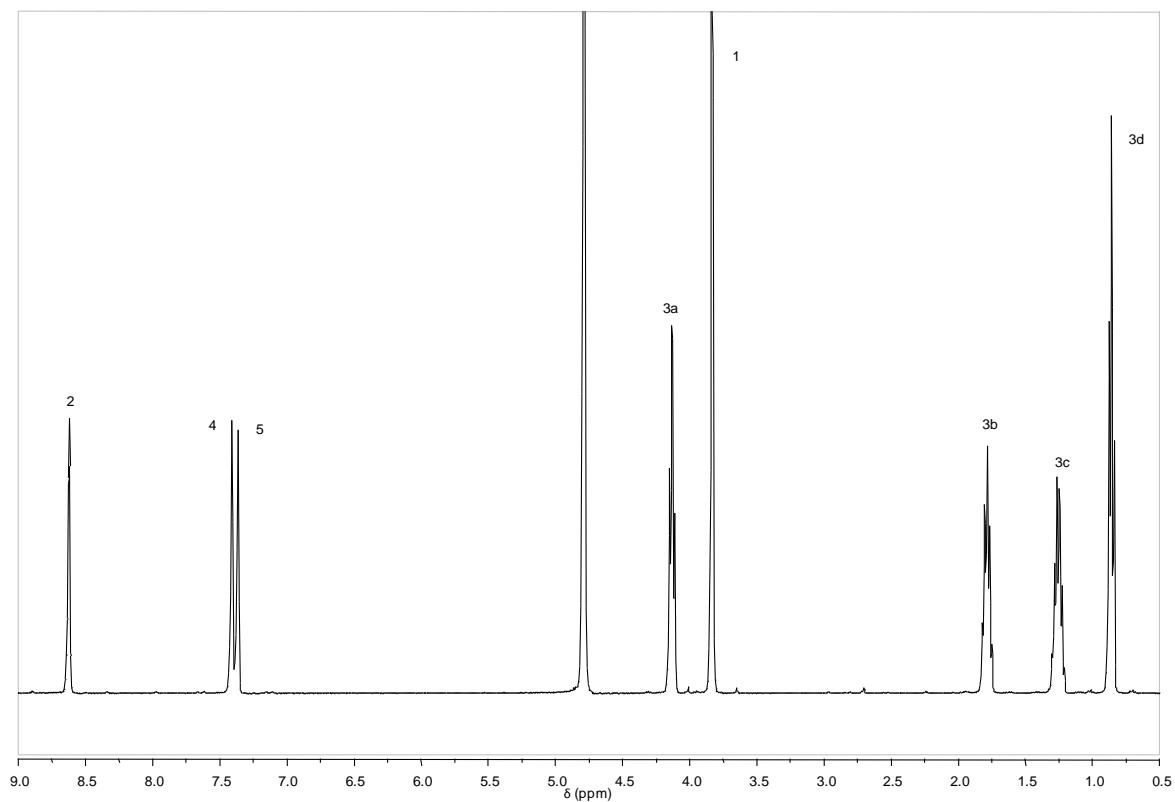
A.



B.

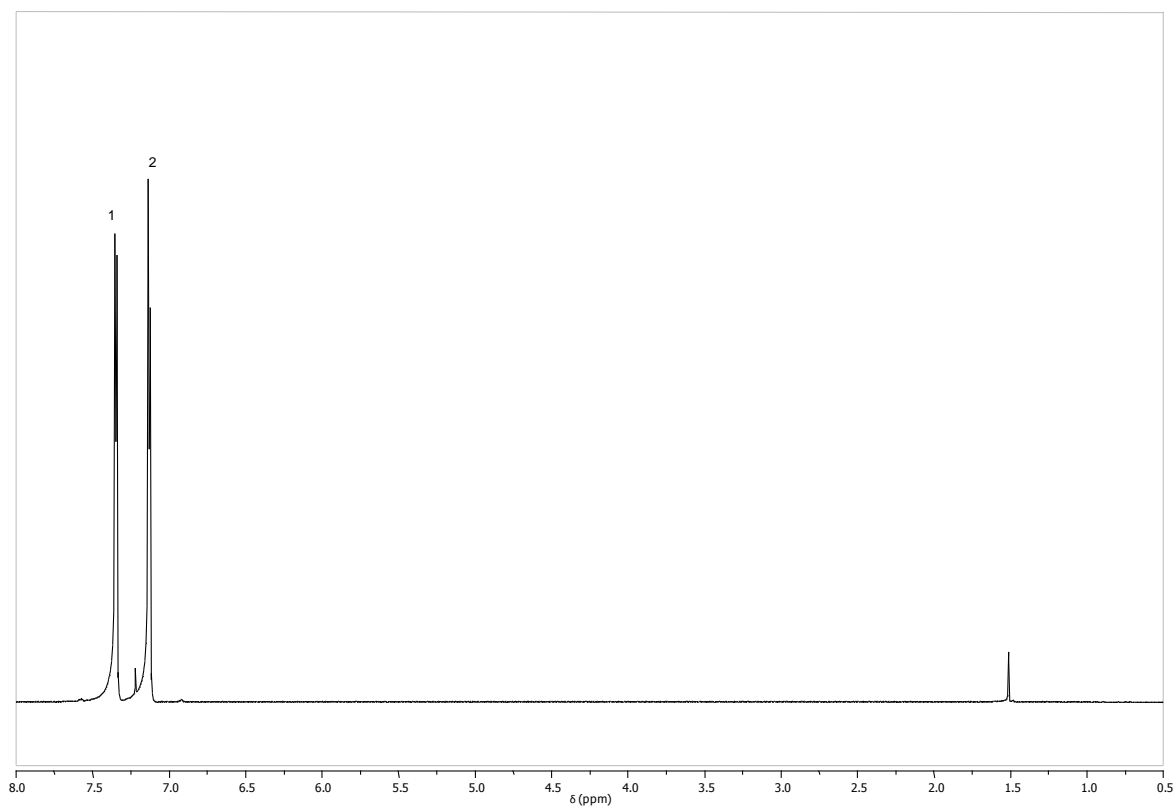


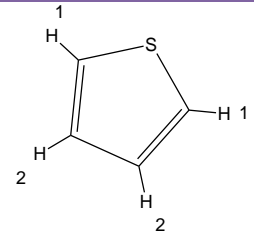
ANEXO K. Espectro de ^1H -RMN del $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ limpieza $110^\circ\text{C}/24\text{h}$



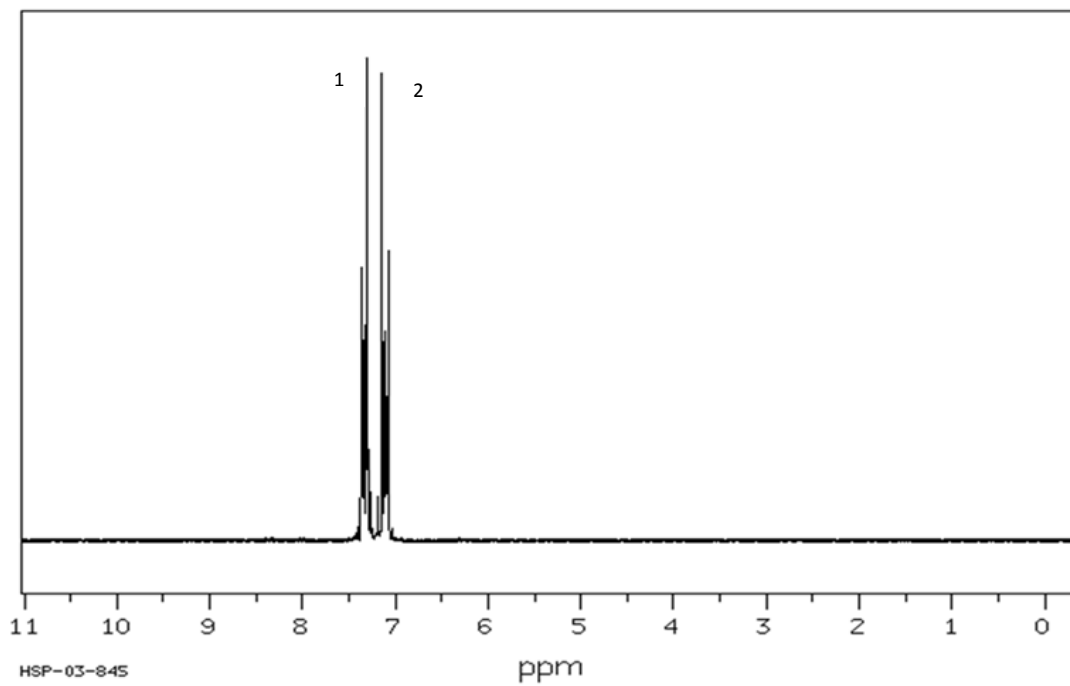
	# de Carbono	δ [ppm]	J [Hz]
	1	3.83, s	--
2	8.72, s	--	
3a	4.14, t	7.2	
3b	1.97, p	7.3	
3c	1.36, sx	7.9	
3d	0.96, t	7.6	
4 y 5	7.47, d	18.1	

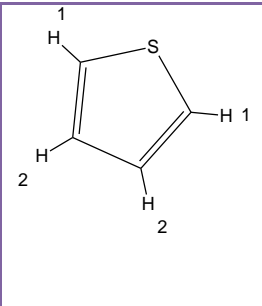
ANEXO L. Espectro de ^1H -RMN del Tiofeno (Experimental)



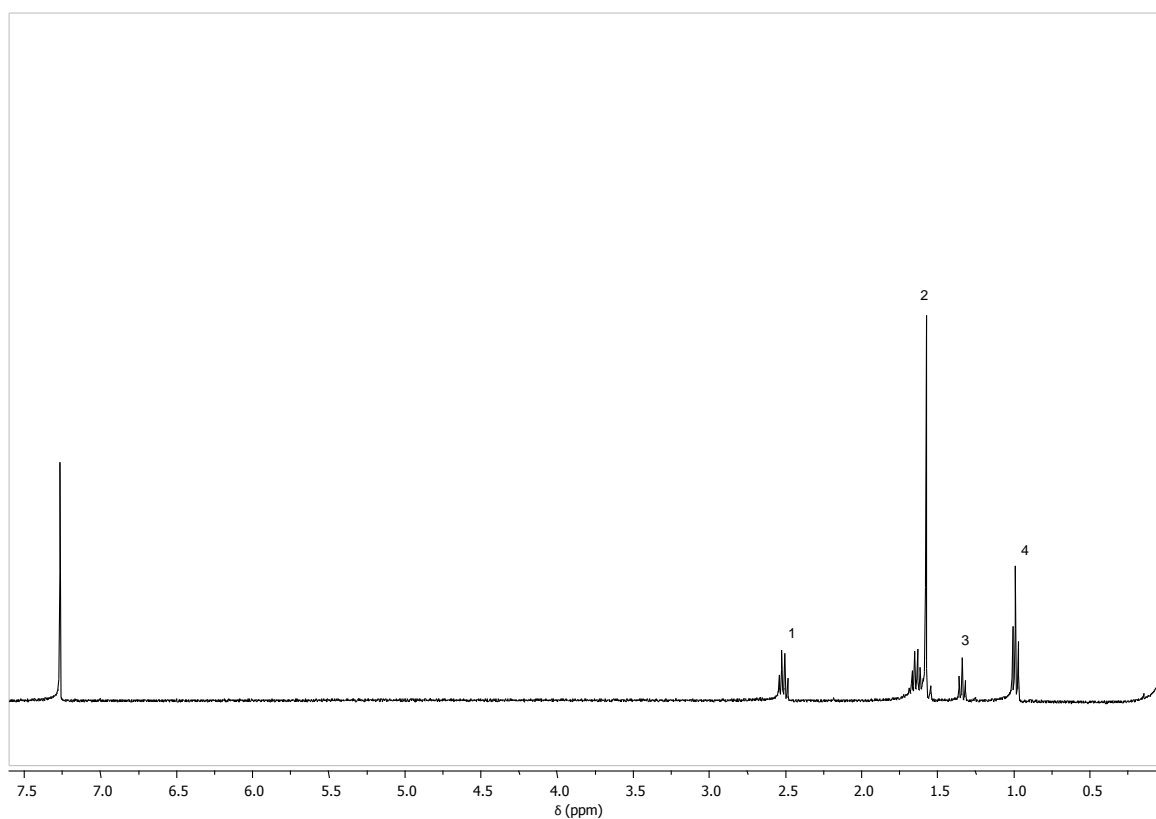
	# de Carbono	δ [ppm]
	1	7.35
	2	7.14

ANEXO M. Espectro de ^1H -RMN del Tiofeno [31]



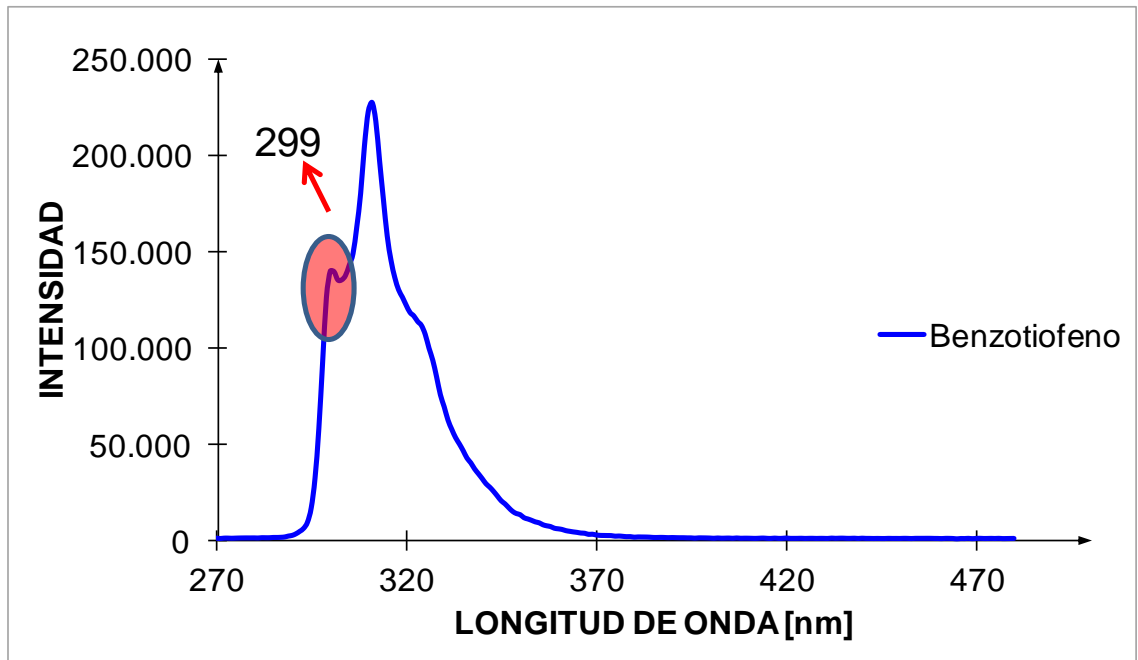
	# de Carbono	δ [ppm]
	1	7.32
	2	7.11

ANEXO N. Espectro de ^1H -RMN del Propanotiol (Experimental)



	# de Carbono	δ [ppm]	J [Hz]
	1	2.51 (dt, 2H)	7.9;7.3
	2	1.6 (sx,2H)	7.3
	3	1.34 (t, 1H)	7.9
	4	0.99 (t, 3H)	7.3

Anexo O. Espectro de emisión de fluorescencia del 1-benzotiofeno



Anexo P. Constancia de Participación del CLAQ 2012



SOCIEDAD QUÍMICA DE MÉXICO, A.C.



Constancia

Salazar Vega, Magda Alejandra; Cely Pinto, Melissa Julieth;
Carreño Díaz, Luz Angela

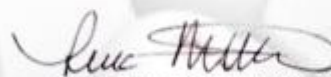
Por la presentación del trabajo "Extracción líquido-líquido de compuestos azufrados de combustible diesel colombiano utilizando líquidos iónicos Tetrafluoroborato de 1-Metil-3-Octilimidazolio [OMIM][BF₄] Y Tetrafluorobato de 1-Butil-3-Metilimidazolio [BMIM][BF₄]" en el

30 Congreso Latinoamericano de Química 2012

Cancún, México, del 27 al 31 de octubre



Dra. Cecilia Anaya Berrios
Presidenta Nacional de la SQM



Dra. Lena Ruiz Azuara
Presidenta de Congresos

