

**OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO LIMPIO PARA LA DESULFURIZACIÓN DE UNA MUESTRA DE
DIÉSEL COLOMBIANO ENRIQUECIDA UTILIZANDO EL LÍQUIDO IÓNICO TETRAFLUOROBORATO
DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄]**

JESSICA VIVIANA ARDILA ANTOLINES

ANA MARÍA PINILLA TORRES

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2014

**OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO LIMPIO PARA LA DESULFURIZACIÓN DE COMBUSTIBLE
DIÉSEL COLOMBIANO UTILIZANDO EL LÍQUIDO IÓNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-
METILIMIDAZOLIO [BMIM][BF₄]**

JESSICA VIVIANA ARDILA ANTOLINES

ANA MARÍA PINILLA TORRES

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de Químicas

Directora

Dra. Luz Ángela Carreño Díaz, Química, Ph.D

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2014

DEDICATORIA

A Dios que es el centro de mi vida, y que nunca me ha fallado.

A mis padres y hermanas, que siempre me han brindado su cariño y su apoyo en todos mis proyectos.

A mi novio por compartir conmigo mis triunfos y mis derrotas, y por darme ánimo siempre que lo he necesitado.

A mi compañera de tesis, Jessica, por compartir conmigo este camino hacia una meta, y por su alegría durante todo el desarrollo del proyecto.

A mis amigas de la universidad Lidia, Laura, Steffany, que siempre estuvieron dispuestas a escucharme y brindarme su amistad sincera.

A mis amigas del colegio Andrea Galvis, Andrea Claro y María Alejandra Niño, que a pesar de la distancia los momentos compartidos son inolvidables,

"No hay secretos para el éxito. Este se alcanza preparándose, trabajando arduamente y aprendiendo del fracaso"

Gossin Powell

DEDICATORIA

A Dios que siempre ha estado a mi lado ayudándome a lograr todos mis sueños.

A mis padres que han sido mi fortaleza, guía y apoyo en cada etapa de mi vida.

A mis hermanos con los que siempre he compartido momentos de alegría, enojo e ilusiones.

A mi amiga Diana Carolina por ser una amiga incondicional y siempre estar ahí dándome ánimo cuando más lo necesito.

A Daniel León por llenar mi vida de alegría, amor y perseverancia.

A mi compañera de tesis Ana María, por ayudarme a culminar este nuevo logro de mi vida, brindándome su apoyo, confianza y amistad.

A mis amigas Ana María, Angélica y Tony, por su amistad incondicional y compartir conmigo todas mis alegrías, tristezas y locuras.

AGRADECIMIENTOS

A la Profesora Luz Ángela Carreño Díaz, por su orientación y apoyo en el desarrollo de este proyecto.

A la Doctora Elena Stashenko y a William por la realización de los análisis requeridos para cumplir con los objetivos del proyecto.

A los profesores Daniel Molina y María Helena por la colaboración en la toma de los espectros de resonancia magnética nuclear.

A Carlos Eduardo Ramírez por aportarnos las muestras de diésel- B1.

A Lucia y Alejandro por su ayuda en la toma de los espectros de fluorescencia molecular.

A la profesora Marianny Yajaira por suministrarnos algunos compuestos azufrados requeridos para el proyecto.

A Andrés Mauricio y Silvia Becerra por su ayuda en el uso de rotoevaporador.

A nuestro compañero de laboratorio Javier Plata por brindarnos su ayuda en la realización del proyecto.

A Jorge y Ramiro por proporcionarnos el material requerido para el proyecto.

A todos los profesores de la Escuela de Química por compartirnos sus conocimientos y experiencias.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	23
1. OBJETIVOS	26
1.1. OBJETIVO GENERAL	26
1.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS	26
2. MARCO REFERENCIAL	27
2.1. MARCO TEÓRICO	27
2.1.1. Definición de líquido iónico	27
2.1.2. ¿Por qué son líquidos estos compuestos?	28
2.1.3. Propiedades de los líquidos iónicos	28
2.1.4. Estructura y propiedades físicas y químicas del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio	30
2.1.5. El azufre en el petróleo crudo	31
2.1.6. Diésel	32
2.1.6.1. Composición química	32
2.1.6.2. Propiedades del diésel	33
2.1.7. Evolución de la calidad del diésel en Colombia	34
2.1.8. Reglamentación relacionada con la disminución progresiva del contenido de azufre en el combustible diésel colombiano(Ley 1205 de 2008)	35
2.1.9. Alternativas para la reducción del contenido de azufre en el diesel	36
2.1.9.1. Hidrodesulfurización (HDS)	36
2.1.9.2. Biodesulfurización (BDS)	37
2.1.9.3. Adsorción selectiva	38

2.1.9.4. Desulfurización oxidativa(ODS)	38
2.1.9.5. Desulfurización extractiva	40
2.1.9.5.1 Extracción con líquidos iónicos	40
2.2. ESTADO DEL ARTE	41
3. PARTE EXPERIMENTAL	46
3.1. MATERIALES	46
3.1.1. Reactivos	46
3.1.2. Equipos	46
3.2. METODOLOGÍA	46
3.2.1. Preparación de soluciones patrón de compuestos azufrados aromáticos	46
3.2.2. Análisis cromatográfico	47
3.2.3. Curvas de calibración y determinación de límites de Detección (LOD) y cuantificación (LOQ)	48
3.2.4. Extracción líquido-líquido utilizando el líquido iónico Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF ₄]	49
3.2.4.1. Ensayos preliminares	50
3.2.4.1.1 Variación de la temperatura de extracción	50
3.2.4.1.2. Variación de la velocidad de agitación	50
3.2.5. Diseño experimental para evaluar las variables críticas del proceso de extracción	50
3.2.5.1. Evaluación de los parámetros del diseño experimental utilizando el líquido iónico [BMIM][BF ₄]	53
3.2.6 Extracción de compuestos azufrados aromáticos en dos mezclas modelo con el líquido iónico [BMIM][BF ₄]	53
3.2.7. Métodos de regeneración del líquido iónico	54

3.2.7.1. Primer método	54
3.2.7.2. Segundo método	54
3.2.7.3. Tercer método	55
3.2.8. Reciclaje del líquido iónico	55
3.2.9. Caracterización del líquido iónico	56
3.2.9.1. Espectroscopia de fluorescencia molecular	56
3.2.9.2. Resonancia magnética nuclear	56
3.2.10. Evaluación del LI regenerado en el proceso de extracción	57
3.2.11 Extracción de compuestos azufrados aromáticos en una muestra de diésel Enriquecido	57
4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	58
4.1. DETERMINACIÓN DE LAS FIGURAS DE MERITO PARA EL METODO CROMATÓGRAFICO	58
4.1.1. Linealidad	58
4.1.2. Límites de detección(LOD) y límites de cuantificación (LOQ)	59
4.1.3. Precisión (Repetibilidad)	60
4.2. ENSAYOS PRELIMINARES	62
4.2.1. Efecto de la temperatura de extracción en la remoción de azufre	62
4.2.2. Efecto de la velocidad de agitación en la remoción de azufre	64
4.3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS	64
4.3.1. Determinación de las condiciones óptimas para el proceso de extracción	65
4.3.1.1. Diseño experimental para la extracción de compuestos azufrados aromáticos del combustible modelo de 200ppm con el líquido iónico [BMIM][BF ₄]	67
4.3.1.2. Diseño experimental para la extracción de compuestos azufrados aromáticos del combustible modelo de 100ppm con el líquido iónico [BMIM][BF ₄]	69
4.3.2. Análisis estadístico de los resultados obtenidos del diseño experimental	70

4.4. EXTRACCIÓN DE COMPUESTOS AZUFRADOS DE UNA MEZCLA MODELO CON EL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM][BF₄]	71
4.5. RECICLAJE Y REGENERACIÓN DEL LÍQUIDO IÓNICO [BMIM][BF₄]	71
4.5.1. Reciclaje del líquido iónico [BMIM][BF ₄] sin regeneración	71
4.5.2. Regeneración del líquido iónico [BMIM][BF ₄]	75
4.5.2.1. Caracterización del LI [BMIM][BF ₄] regenerado	76
4.5.2.1.1. Análisis de espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN-H)	76
4.5.2.1.2. Análisis de fluorescencia molecular	80
4.6. Extracción de compuestos azufrados aromáticos en una muestra de diésel colombiano enriquecido utilizando el LI [BMIM][BF₄]	85
5. CONCLUSIONES	87
6. RECOMENDACIONES	88
BIBLIOGRAFIA	89
ANEXOS	93

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Ejemplos de los principales cationes y aniones usados para la formación de líquidos iónicos	27
Figura 2. Estructura del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF ₄]	30
Figura 3. Ejemplos de compuestos azufrados presentes en el petróleo crudo	31
Figura 4. Estructuras de algunos compuestos saturados presentes en el diésel	32
Figura 5. Estructuras de algunos compuestos insaturados presentes en el diésel	33
Figura 6. Evolución de la calidad del diesel en Colombia	35
Figura 7. Reacciones del proceso de hidrodesulfuración	37
Figura 8. Reacción general del proceso de desulfurización oxidativa tomando como molécula modelo 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT)	39
Figura 9. Esquema general de proceso desulfurización mediante extracción con líquidos iónicos	41
Figura 10. Sistema de extracción, (10a) Montaje experimental extracción líquido-Líquido (10b) Agitador de vidrio, (10c) Agitador industrial Baldor Industrial Motor, (10d) Colector de vidrio	49
Figura 11. Montaje de los diferentes métodos de limpieza para el [BMIM][BF ₄] (11a) primer método, (11b) Segundo método, (11c) Tercer método.	55
Figura 12. Remoción de azufre del combustible modelo (tiofeno de 200 ppm en isooctano) usando [BMIM][BF ₄] a diferentes temperaturas de extracción (°C), (temperatura = 15-60°C, tiempo de extracción = 30 minutos, relación molar 1:4*10 ⁻³ , velocidad de agitación = 845 rpm).	63
Figura 13. Remoción de azufre del combustible modelo (tiofeno de 200 ppm en	

isooctano) usando [BMIM][BF ₄] a diferentes velocidades de agitación. (Temperatura = 27°C, tiempo = 30 minutos, relación molar LI: azufrado = 1:4*10 ⁻³)	64
Figura 14. Influencia de la relación molar LI: azufrado y tiempo de extracción en la remoción de sustancias azufradas aromáticas en soluciones de, (14a) 200ppm de tiofeno con el LI [BMIM][BF ₄] y, (14b) 100ppm de tiofeno con el LI [BMIM][BF ₄]	69
Figura 15. Perfil cromatográfico de la mezcla modelo de compuestos azufrados de 200ppm	71
Figura 16. Estructura de las sustancias empleadas, (a) LI [BMIM][BF ₄], (b) Benzotiofeno, (c)Tiofeno, (d) Dibenzotiofeno, (e)Difenilsulfuro.	73
Figura 17. ¹ H-RMN de LI [BMIM][BF ₄] de Merck	76
Figura 18. Multiplicidad de los picos de la señal del H7 y H6 en (a) LI [BMIM][BF ₄] nuevo, (b) LI regenerado por método 2,(c) LI regenerado por método 3, (d) LI regenerado por método 1	78
Figura 19. Multiplicidad de los picos de la señal del H3 en (a) LI [BMIM][BF ₄] nuevo, (b) LI regenerado por método 2, (c) LI regenerado por método 3, (d) LI regenerado por método 1	79
Figura 20. Multiplicidad de los picos de la señal del H7 y H6 en (a) LI [BMIM][BF ₄] sucio, (b) LI regenerado por método 3, (c) LI regenerado por método 1	80
Figura 21. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del [BMIM][BF ₄] Merck y el [BMIM][BF ₄] sucio	81
Figura 22. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del [BMIM][BF ₄] Merck y el [BMIM][BF ₄] sometido al primer método de limpieza	82
Figura 23. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del líquido iónico utilizado durante proceso de extracción con (a) [BMIM][BF ₄] sometido al	

tercer método de limpieza. (b) espectro de fluorescencia del dibenzotiofeno 83

Figura 24. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del líquido

iónico utilizado durante proceso de extracción con (a) [BMIM][BF₄] sometido al

segundo método de limpieza. (b) espectro de fluorescencia del dibenzotiofeno 83

Figura 25. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del líquido

iónico utilizado durante proceso de extracción con el [BMIM][BF₄] sometido al

primer método de limpieza. 84

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Propiedades químicas y físicas del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF ₄]	30
Tabla 2. Diseño de experimentos para el patrón de 200ppm tiofeno obtenido del software estadístico <i>Statgraphics</i>	51
Tabla 3. Diseño de experimentos para el patrón de 100 ppm tiofeno obtenido del software estadístico <i>Statgraphics</i> .	52
Tabla 4. Evaluación de la linealidad del método cromatográfico utilizado para la cuantificación de los compuestos de la mezcla modelo de concentración 200ppm	58
Tabla 5. Evaluación de la linealidad del método cromatográfico utilizado para la cuantificación de los compuestos de la mezcla modelo de concentración 100 ppm	59
Tabla 6. Límites de detección y cuantificación de cada uno de los compuestos azufrados aromáticos utilizados para hace la curva de calibración realizada para evaluar la mezcla modelo de 200ppm	60
Tabla 7. Límites de detección y cuantificación de cada uno de los compuestos azufrados aromáticos utilizados para hace la curva de calibración realizada para evaluar la mezcla modelo de 100ppm	60
Tabla 8. Evaluación de la repetibilidad del método cromatográfico para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del tiofeno utilizada para evaluar la mezcla modelo de 200ppm	61
Tabla 9. Evaluación de la repetibilidad del método cromatográfico para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del tiofeno utilizada para evaluar la mezcla modelo de 100ppm	62

Tabla 10. Resultados del diseño experimental realizado con la solución patrón de 200 ppm y el líquido iónico [BMIM][BF ₄]	63
Tabla 11. Porcentajes de extracción obtenidos al utilizar volúmenes inferiores a 1mL de LI y tiofeno	67
Tabla 12. Resultados del diseño experimental realizado con la solución patrón de 100 ppm y el líquido iónico [BMIM][BF ₄]	68
Tabla 13. Resultados del análisis de varianza, ANOVA aplicado al diseño experimental de 200ppm de tiofeno	70
Tabla 14. Resultados del análisis de varianza, ANOVA aplicado al diseño experimental de 200ppm de tiofeno.	71
Tabla 15. Datos cromatográficos de los compuestos azufrados de la mezcla modelo de 200 ppm	72
Tabla 16. Porcentajes de remoción de compuestos azufrados aromáticos en las mezclas modelos de 200 y 100 ppm	72
Tabla 17. Reciclaje del LI [BMIM][BF ₄] sin regeneración.	74
Tabla 18. Remoción de azufre del LI nuevo y regenerado por los tres métodos de limpieza en la mezcla modelo de 200 ppm	75
Tabla 19. Desplazamientos químicos (δ) y constantes de acoplamiento (J) de RMN de protones del LI [BMIM][BF ₄] de Merck, LI sucio y el líquido regenerado por los tres métodos de limpieza	77
Tabla 20. Análisis de la muestra de diésel colombiano sometido a un proceso de extracción.	85

LISTA DE ANEXOS

	pág
Anexo 1. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del benzotiofeno, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm	93
Anexo 2. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del difenilsulfuro, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm	94
Anexo 3. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del dibenzotiofeno, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm	95
Anexo 4. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del benzotiofeno, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 100 ppm	96
Anexo 5. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del difenilsulfuro, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 100 ppm	97
Anexo 6. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del dibenzotiofeno, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 100 ppm	98
Anexo 7. Perfil cromatográfico de la mezcla modelo de compuestos azufrados de 100 ppm	98
Anexo 8. Espectro de ^1H -RMN del [BMIM][BF ₄] de Merck	99
Anexo 9. Espectro de ^1H -RMN del [BMIM][BF ₄] sucio	100
Anexo 10. Espectro de ^1H -RMN del [BMIM][BF ₄] regenerado por el método 3	101

Anexo 11. Espectro de ^1H -RMN del $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ regenerado por el método 2	102
Anexo 12. Espectro de ^1H -RMN del $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ regenerado por el método 1	103

LISTA DE ABREVIATURAS

[BMIM][BF₄]	Tetrafluorobato de 1-butil-3-metilimidazolio
LIs	Líquidos Iónicos
COVs	compuestos orgánicos volátiles
ECOPETROL	Empresa Colombiana de Petróleos
BPDC	Barriles por día calendario
EPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente
DBT	Dibenzotiofeno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodeshulfurización
BDS	Biodesulfurización
ODS	Desulfurización oxidativa
Extracción L-L	Extracción líquido-líquido
Rpm	Revoluciones por minuto
GC	Cromatografía de gases
GC-FID	Cromatografía de gases con detector FID
ppm	Partes por millón
RSD	Desviación estándar relativa
R²	Coefficiente de correlación
RMSE	Raíz del error cuadrático de la media
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de Cuantificación
K-S	Test Kolmogorov-Smirnov
RMN-H	Resonancia magnética de protón

RESUMEN

TÍTULO: OPTIMIZACIÓN DE UN PROCESO LIMPIO PARA LA DESULFURIZACIÓN DE COMBUSTIBLE DIESEL COLOMBIANO UTILIZANDO EL LÍQUIDO IÓNICO TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL-3-METILIMIDAZOLIO.*

AUTORAS: JESSICA VIVIANA ARDILA ANTOLINES, ANA MARÍA PINILLA TORRES **.**

PALABRAS CLAVE: Líquidos iónicos, desulfurización, extracción líquido-líquido, combustible diésel.

Los problemas ambientales que generan los combustibles con altas concentraciones de azufre, han hecho necesaria la aplicación de diferentes estrategias para disminuir su concentración y de esta forma mejorar la calidad de los combustibles. En Colombia, se ha aplicado el proceso de hidrot ratamiento, proceso incapaz de remover los compuestos azufrados aromáticos, los cuales son los que se encuentran en mayor proporción dadas las características de los crudos de partida.

En este trabajo de investigación se estudió un proceso limpio de desulfuración que permitió remover compuestos azufrados aromáticos: tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y difenilsulfuro (resistentes al proceso de hidrot ratamiento) presentes en un combustible modelo en concentraciones de 100 y 200 ppm mediante extracción líquido-líquido con el LI [BMIM][BF₄]. El desarrollo de este proyecto incluyó la realización de pruebas preliminares y un diseño de experimentos, en donde se determinó que las condiciones que permitían obtener el mayor porcentaje de extracción (61 %) fueron: relación volumen 1:1, tiempo = 30 minutos, velocidad de agitación = 845 rpm y temperatura = 27°C para las dos concentraciones. Estas condiciones fueron evaluadas en el combustible modelo, el cual contenía una concentración de 200 y 100 ppm de cada compuesto azufrado, removiendo hasta un 58% y 61 % de dibenzotiofeno, respectivamente. Las condiciones previamente dichas también se evaluaron en una muestra de diésel real enriquecida, la cual fue analizada por medio de cromatografía de gases con detector fotométrico de llama y se obtuvo que el compuesto que se extrajo en menor porcentaje fue el difenilsulfuro.

Para estudiar la posibilidad de regenerar o reciclar el LI, se estudiaron tres métodos de limpieza que permitieron regenerar el LI sucio. El monitoreo del proceso de limpieza, se realizó por Fluorescencia molecular y RMN-H. Además, se evaluó el comportamiento del LI sin regeneración en tres ciclos de extracción.

*Trabajo de grado

**Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ciencias, Escuela de Química. Directora, Luz Ángela Carreño Díaz

ABSTRACT

TITLE: OPTIMIZATION OF A CLEAN PROCESS FOR COLOMBIAN DIESEL FUEL TO DESULPHURIZATION USING TETRAFLUOROBORATE-1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM [BMIM][BF₄].*

AUTHORS: JESSICA VIVIANA ARDILA ANTOLINES**, ANA MARÍA PINILLA TORRES **.

KEYWORDS: Ionic liquids, desulphurization, liquid-liquid extraction, diesel fuel.

DESCRIPTION:

Environmental problems generated by fuels with high sulfur concentrations, they have been necessary the application of different strategies to reduce the concentration and thus improve fuel quality. In Colombia, the hydrotreating process has been applied and it is an unable process to remove aromatic sulfur compounds, which are found in greater proportion given the characteristics of starting crude oil.

In this research, a clean desulfurization process which allowed removing aromatic sulfur compounds like thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene and diphenyl was studied. These compounds are resistant to hydrotreating process and they present in model fuel at concentrations of 100 and 200 ppm by liquid-liquid extraction with LI [BMIM][BF₄]. The development of this project included preliminary testing and design of experiments, where it was determined that the conditions allowing to obtain the highest extraction percentage (61%) were: volume ratio 1/1, time = 30 minutes, stirring speed = 845 rpm and temperature = 27 ° C for both concentrations. These conditions were evaluated in the model fuel, containing a concentration of 200 and 100 ppm of each sulfur compound. Percentages obtained were 58% and 61 % respectively. These conditions were also evaluated in a real diesel sample enriched, which was analyzed by gas chromatography with flame photometric detector and it was found that the compound was extracted in a smaller percentage, it was diphenylsulfide.

To study the possibility to regenerate or recycle LI, three cleaning methods that allowed regenerate the dirty IL were studied. Monitoring of cleaning process was performed by molecular fluorescence and NMR -H. Further, the behavior of IL during three extraction cycles without regeneration was evaluated.

* Undergraduate Project

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

INTRODUCCIÓN

El desarrollo industrial a nivel mundial ha causado un aumento en la demanda de combustible diésel, el cual al ser sometido al proceso de combustión en el motor causa gran cantidad de emisiones de SO_x (Zhao et al., 2009). Dichas emisiones no solo son una de las principales fuentes de contaminación del aire y la lluvia ácida, sino también son las causantes de muchas enfermedades graves del sistema respiratorio, tales como el cáncer de pulmón. Con el fin de reducir el impacto de las emisiones de SO_x sobre la salud humana y el medio ambiente se están imponiendo regulaciones más estrictas por parte de organizaciones internacionales como la Agencia de Protección del Medio Ambiente (Por sus siglas en inglés EPA) ante las refinerías para reducir el contenido de azufre en los combustibles. Muchos países han decretado en los últimos años una reducción de los niveles de azufre presentes en los combustibles a 10 ppm (Song, 2003). Un ejemplo de estos países son los que pertenecen a la Unión Europea, los cuales establecieron que a partir del año 2010, el contenido de azufre en combustibles como la gasolina y el gasóleo no debía exceder de 10 ppm (Francisco, et al., 2010). En otros países, como Estados Unidos las políticas de regulación relacionadas con el contenido de azufre establecieron que a partir del 2005 la gasolina no debía contener más de 30 ppm de azufre total y el diesel no debía superar las 15 ppm (Francisco et al., 2010). Políticas de regulación similares se han establecido en otros países con el fin de que en algún momento se llegue a que el contenido de azufre en los combustibles sea una cantidad cercana a cero, contribuyendo de esta forma a disminuir el daño medio ambiental y a la salud humana.

En Colombia la producción de combustible diésel ha aumentado notablemente superando los 80.000 BPDC (barriles por día calendario). Debido a lo anterior se ha hecho necesario implementar reglamentaciones para mejorar la calidad de los combustibles, como por ejemplo la ley 1205 de 2008 (DIARIO OFICIAL, 2012), en la cual se decretó la disminución progresiva de los niveles de azufre presentes en el combustible diésel colombiano con el propósito de lograr niveles de azufre menores a 50 ppm y poder cumplir con los estándares internacionales. Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos el país no ha logrado llegar a 50 ppm que sería la concentración ideal de azufre para poder comercializar de acuerdo a lo dicho en la ley previamente mencionada (DIARIO OFICIAL, 2012). Ante esta situación ECOPETROL ha implementado diversas estrategias entre las que podemos mencionar la modernización de la planta de hidrotreatmento en Barrancabermeja y la importación de combustible diésel con

bajas concentraciones de azufre para ser mezclado con el diésel de 500 ppm producido en Colombia (Arango, 2009). La primera estrategia no ha logrado a cabalidad su propósito, debido a que las sustancias orgánicas azufradas como el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, y sus derivados, son resistentes a este proceso (Francisco, et al.,2010). Además en el proceso de hidrotratamiento se utilizan solventes orgánicos convencionales (benceno, tolueno, acetonitrilo) que constituyen la mayor parte de los compuestos orgánicos volátiles (COVs) emitidos a la atmósfera (aproximadamente un 27% del total) los cuales provocan el efecto invernadero y múltiples enfermedades en los seres humanos (Song, 2003). Para el caso de la segunda estrategia la importación de combustible diésel genera costos adicionales para la nación que pueden llegar a los 327 millones de dólares (Arango,2009). Adicionalmente, hay que tener en cuenta que es necesario importar alrededor de 600.0000 barriles por mes para poder cumplir los compromisos de bajo contenido de azufre en el combustible diésel (Arango, 2009).

Una alternativa para enfrentar esta problemática se basa en procesos químicos verdes o sostenibles como lo son el uso de líquidos iónicos como medio extractivo. Los líquidos iónicos generalmente se definen como sales que se encuentran en estado líquido a una temperatura inferior a 100°C, y que están compuestos por iones. Estos solventes muestran propiedades extraordinarias como una baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, y la posibilidad de variar sus propiedades fisicoquímicas mediante la modificación de su estructura química (Romero, 2008) .El uso de líquidos iónicos como medio extractor parece ser prometedor y actualmente está recibiendo mucha atención debido a que evita el uso de hidrógeno, permite que el proceso se lleve a cabo a temperatura ambiente, y tiene una buena capacidad de extracción de compuestos azufrados aromáticos (Romero, 2008) .

La presente investigación se enfocó en la extracción de compuestos azufrados aromáticos debido a la dificultad que se tiene para eliminar este tipo de compuestos del combustible diésel, por medio de procesos de desulfurización como el hidrotratamiento. Para lograr este objetivo, se establecieron las condiciones adecuadas para realizar el proceso de extracción de compuestos azufrados aromáticos presentes en bajas concentraciones (100 y 200 ppm) en un combustible modelo que contenía tiofeno, benzotiofeno, difenilsulfuro, y dibenzotiofeno en isoocetano empleando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄], debido a que en estudios realizados anteriormente en el laboratorio de química

sostenible (LIQS) de la UIS se encontró que el líquido iónico [BMIM][BF₄] era capaz de remover compuestos azufrados aromáticos presentes a altas concentraciones (400ppm) en un combustible modelo. Por esta razón se hizo necesario estudiar el proceso de extracción con este líquido iónico utilizando bajas concentraciones de estos compuestos azufrados en el diesel. Adicionalmente, se estudiaron los procesos de regeneración y reciclaje del líquido iónico con el fin de utilizarlo durante varios ciclos de extracción sin que se presenten disminuciones muy marcadas en la eficiencia de remoción.

1. OBJETIVOS

1.1. OBJETIVO GENERAL

Establecer los parámetros apropiados para el proceso de extracción líquido-líquido que permitan la remoción de compuestos azufrados de tipo aromático en concentraciones bajas (100 y 200 ppm) de combustible diésel colombiano utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil- 3-metilimidazolio [BMIM][BF₄].

1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.1 Realizar curvas de calibración de los compuestos azufrados aromáticos por medio de cromatografía de gases con el fin de determinar los porcentajes de remoción de azufre en las distintas extracciones con el LI [BMIM][BF₄].

1.2.2 Realizar pruebas preliminares que permitan obtener la temperatura y velocidad de agitación óptima para el proceso de extracción.

1.2.3 Elaborar un diseño de experimentos con el fin de determinar las condiciones (relación molar LI:azufrado y tiempo de extracción) que permitan una mayor remoción de compuestos azufrados aromáticos en el proceso de extracción.

1.2.4 Evaluar las condiciones ideales para la remoción de azufre en una mezcla modelo y en muestras de diésel colombiano enriquecido.

1.2.5 Estudiar tres métodos de limpieza que permitan la regeneración del líquido iónico.

1.2.6 Evaluar el comportamiento del líquido iónico sometido a dos ciclos consecutivos de extracción.

2. MARCO REFERENCIAL

2.1 MARCO TEÓRICO

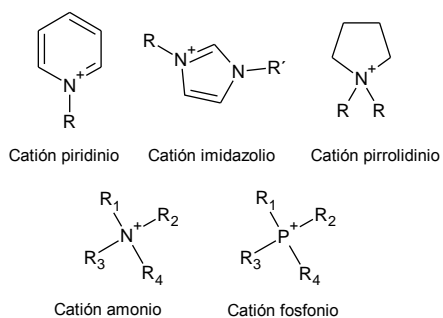
2.1.1 Definición de líquido iónico

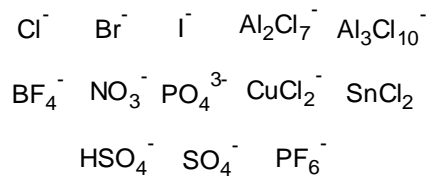
Los líquidos iónicos se pueden definir como sales que se encuentran en fase líquida y cuya temperatura de fusión está por debajo de los 100°C. La diferencia de los líquidos iónicos con las sales fundidas se encuentra en que los líquidos iónicos se presentan en estado líquido a temperaturas mucho menores que las sales fundidas (Ajam, 2005). Los líquidos iónicos están formados por iones muy asimétricos y voluminosos, por lo que presentan fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales. Por lo general, poseen una estructura compuesta por un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico u inorgánico (Bernal et al., 2011.).

Los cationes son generalmente voluminosos, asimétricos, poseen débiles interacciones intermoleculares y bajas densidades de carga. Algunos ejemplos de cationes muy usados para la síntesis de líquidos iónicos, se presentan en la figura 1.

En cuanto a los aniones, estos pueden ser clasificados de dos formas: los que generan aniones polinucleares durante el proceso de síntesis, por ejemplo Al_2Cl_7^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, Au_2Cl_4^- , FeCl_4^- , Fe_2Cl_7^- , $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, y los que están presentes como aniones mononucleares en el líquido iónico, es decir la presencia de una sola especie iónica, por ejemplo BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , Br^- , Cl^- entre otros (Martínez, et al., 2010) (Figura 1).

Figura 1. Ejemplos de los principales cationes y aniones usados para la formación de líquidos iónicos





Fuente: (Javadli, 2012)

Al disponer de un gran número de aniones y de cationes para diseñar los líquidos iónicos, se puede elegir la combinación más apropiada para que se adapte a las exigencias de una determinada aplicación, teniendo en cuenta que el catión o el anión, o ambos, pueden alterar propiedades como punto de fusión, viscosidad, densidad, solubilidad, acidez, hidrofobicidad, entre otras.

2.1.2 ¿Por qué son líquidos estos compuestos?

Los líquidos iónicos son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño por lo que las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que las fuerzas que intervienen en las sales iónicas convencionales (sales fundidas). Cuando se van uniendo los iones negativos de cloro con los iones positivos de sodio se produce un elevado empaquetamiento entre ellos para formar el cristal de cloruro sódico. Para fundir un cristal de esta sal, se requiere calentar lo a temperaturas superiores a 800°C, lo cual implica un alto gasto de energía para lograr la separación de los iones que la forman. Sin embargo, al partir de dos iones poco uniformes de los cuales uno corresponde a un catión orgánico muy asimétrico, no puede lograrse un empaquetamiento que dé lugar a una estructura compacta. Basta con un pequeño aporte de energía para separar los aniones y los cationes que configuran el sólido y transformarlo en un líquido. Este pequeño aporte se logra cuando se expone a temperaturas próximas a la temperatura del ambiente (Romero, 2008).

2.1.3. Propiedades de los líquidos iónicos

Los líquidos iónicos son realmente valiosos debido a la posibilidad de cambiar sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones en sus estructuras específicas y/o combinándolos. Entre las principales propiedades de estos solventes están:

- Temperatura de fusión: Presentan un amplio intervalo de temperaturas en que permanecen en estado líquido, manteniéndose su temperatura de fusión por debajo de 100 °C. Muchos llegan a ser líquidos a temperatura ambiente.
- Presión de vapor: Tienen una presión de vapor despreciable o incluso nula, y por lo tanto presentan baja volatilidad. Esta razón hace que sean considerados disolventes amigables con el medio ambiente, y excepcionales sustitutos de los disolventes orgánicos comunes que en su mayoría son volátiles, tóxicos, y se manejan en grandes volúmenes en procesos industriales (Bernal et al., 2011).
- Estabilidad térmica: La temperatura de descomposición de los líquidos iónicos suele estar comprendida en torno a 300–400 °C, lo que implica una buena estabilidad térmica (Bernal et al., 2011).
- Densidad: Se encuentra en el intervalo entre 0,9 y 1,7 kg·m⁻³ aunque generalmente alcanzan valores superiores a los del agua, lo que permite una adecuada separación entre fases (Bernal et al., 2011).
- Viscosidad: Suele ser más elevada que la de los disolventes convencionales (dos o tres órdenes de magnitud), pero no lo suficiente como para imposibilitar la transferencia de la sustancia de interés de la fase problema al disolvente. Los valores de viscosidad en los líquidos iónicos están comprendidos entre 0,01 y 1 Pa·s. (Bernal et al., 2011).
- Elevado poder de disolución: Son considerados disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta. Por tanto, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálicas. La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el LI (Bernal et al., 2011).
- pH variable: Se pueden encontrar LI ácidos, neutros o básicos. (Bernal et al., 2011).
- Buenas propiedades electroquímicas: Poseen una gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad eléctrica. (Bernal et al., 2011).
- Estabilidad química: Son compuestos no inflamables y químicamente inertes. (Bernal et al., 2011).

- Pueden actuar como catalizadores (Bernal et al., 2011).
- Son reutilizables (Bernal et al., 2011).

2.1.4 Estructura y propiedades físicas y químicas del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄]

Entre sus características se destaca que es un excelente disolvente (Jian-long et al., 2007), tiene bajo punto de fusión, es estable en agua y aire, presenta una alta conductividad, y posee un amplio rango de estabilidad electroquímica. Todo esto hace de este líquido iónico un perfecto candidato para aplicaciones relacionadas con catálisis, electroquímica y extracciones líquido-líquido.

Figura 2. Estructura del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄].

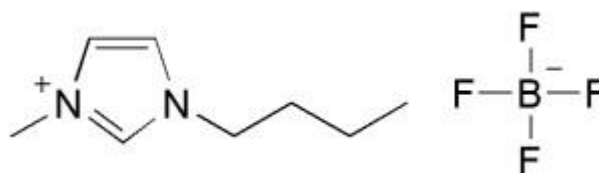


Tabla 1. Propiedades químicas y físicas del líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄].

Propiedades químicas y físicas	
Punto de fusión	-71 °C
Masa molar	226.02 g/mol
Densidad	1.20 g/cm ³
Valor de pH	5 (H ₂ O, 20 °C)

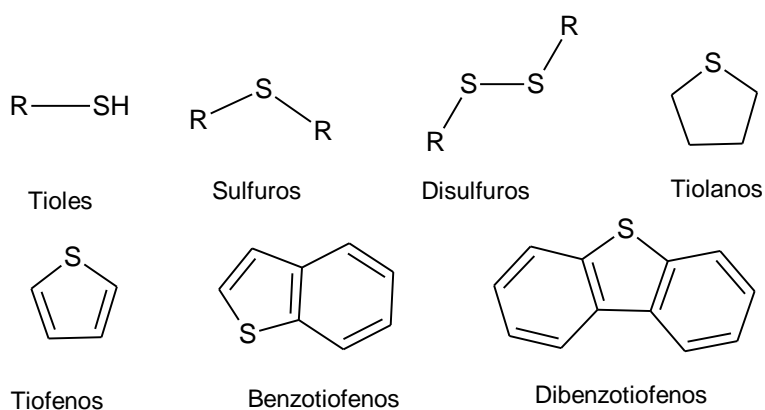
2.1.5 El azufre en el petróleo crudo

El azufre es el elemento más abundante en petróleo después de carbono e hidrógeno. El contenido medio de azufre varía 0,03 a 7,89% en masa en crudo (Soleimani et al., 2007).

El azufre puede estar presente en forme inorgánica: S elemental, ácido sulfhídrico H_2S , sulfuro de carbonilo (oxisulfuro de carbono) COS , o formando parte de moléculas orgánicas tales como (Javadli & Klerk, 2012):

- Sulfuros: Intercalándose en una cadena saturada o como sulfuros cíclicos teniendo 4 ó 5 átomos de carbono en el ciclo.
- Disulfuros: De fórmula general $R-S-S-R'$ presentes sobre todo en las fracciones ligeras.
- Tioles o mercaptanos: De formula $C_nH_{2n-1}SH$ (se encuentran en las fracciones de bajo punto de ebullición), en los que el hidrógeno ligado al azufre tiene carácter ácido.
- Tiofenos y sus derivados: Presentes sobre todo a partir de un punto de ebullición de $250^\circ C$, constituyen un grupo importante de compuestos sulfurados. En estos el azufre se inserta en anillos aromáticos.

Figura 3. Ejemplos de compuestos azufrados presentes en el petróleo crudo.



Fuente: (Javadli & Klerk, 2012)

Algunos de estos compuestos como los sulfuros alifáticos (tioéteres) y sulfuros cíclicos son fáciles de quitar durante un proceso de hidrodesulfuración o por tratamiento térmico. Por otro

lado, el azufre contenido en los anillos aromáticos, tales como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados son más resistentes a la eliminación de azufre por hidrodesulfuración y por conversión térmica (Gray et al., 1995).

2.1.6. Diésel

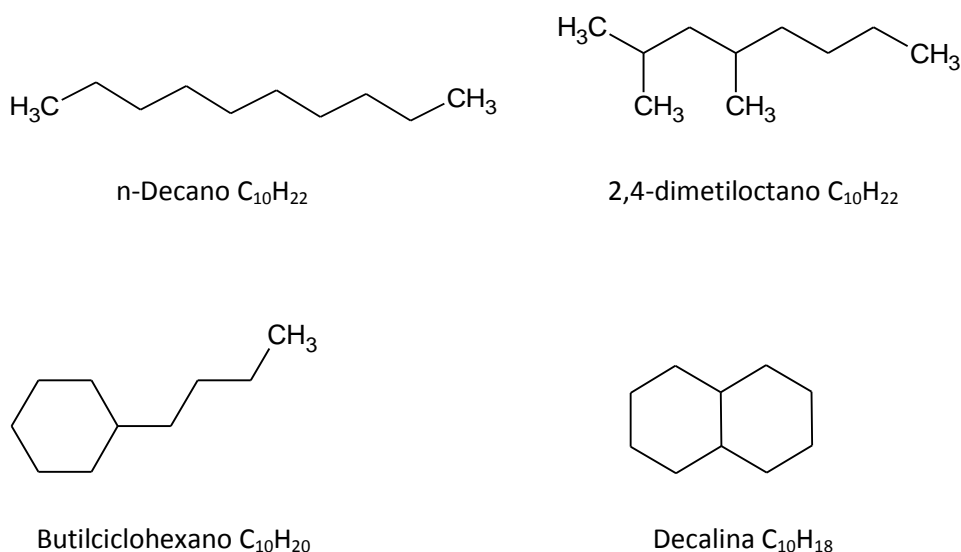
El diésel es una mezcla compleja de cientos de compuestos individuales, generalmente conformados por un número de carbonos que va desde 10 hasta 22. La mayoría de estos compuestos son hidrocarburos de tipo parafínicos, naftalénicos o aromáticos. Estos tres tipos de hidrocarburos poseen diferentes propiedades físicas y químicas. El diésel se obtiene mediante la destilación atmosférica del petróleo crudo, y se consume principalmente en máquinas de combustión interna (industria automotriz) de alto aprovechamiento de energía.

2.1.6.1. Composición química

Diésel se compone de aproximadamente 75% de hidrocarburos saturados (principalmente parafinas incluyendo n, iso, y cicloparafinas), e hidrocarburos aromáticos 25% (incluidos los naftalenos y alquilbencenos).

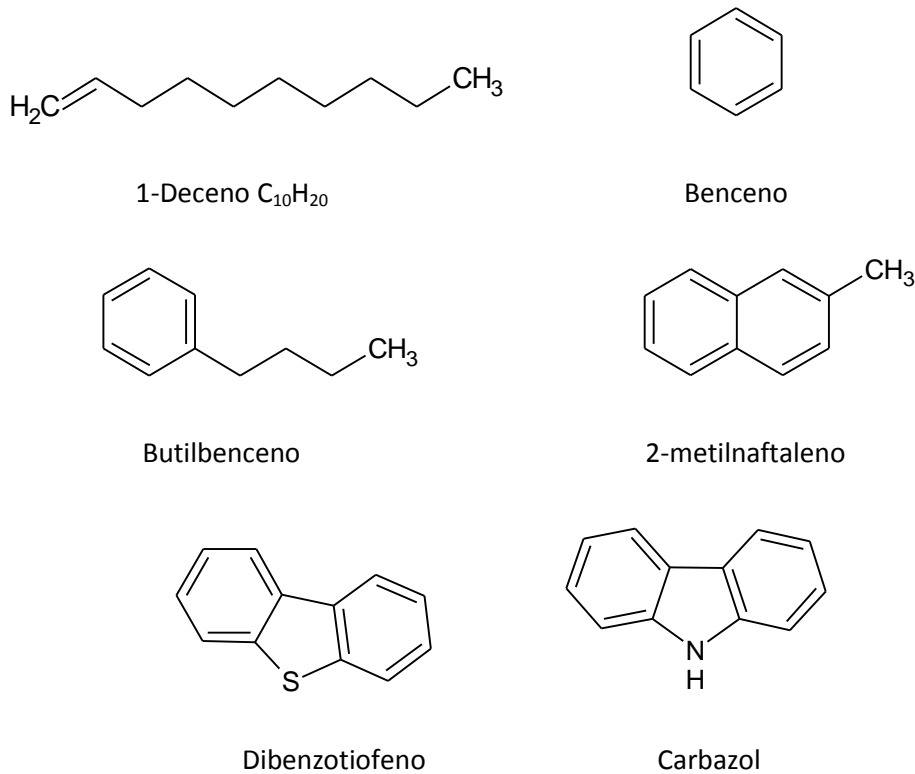
Compuestos saturados: Son estables y son los responsables de las propiedades de flujo en frío. Por ejemplo: n-decano, la decalina, el 2,4-dimetiloctano, y el butilciclohexano.

Figura 4. Estructuras de algunos compuestos saturados presentes en el diésel.



Compuestos insaturados: Son inestables, responsables de la formación de gomas, y emisiones contaminantes. Por ejemplo: benceno, dibenzotiofeno, y el carbazol.

Figura 5. Estructuras de algunos compuestos insaturados presentes en el diesel.



2.1.6.2. Propiedades del diesel

- **Contenido de azufre**

Dentro de las propiedades del diesel que afectan su calidad se encuentra el contenido de azufre, el cual contribuye significativamente a las emisiones de material particulado. Este material está compuesto de dióxido de azufre, el cual es un gas tóxico incoloro con un olor irritante característico. La oxidación del dióxido de azufre produce trióxido de azufre que es el precursor del ácido sulfúrico, el cual es uno de los responsables de la lluvia ácida.

El azufre puede estar en forma de diversos compuestos como por ejemplo: mercaptanos, sulfuros, disulfuros, compuestos heterocíclicos, y tiofenos. Estos compuestos

tienden a atacar y corroer los componentes del sistema de inyección en los vehículos y además provocan depósitos en la cámara de combustión.

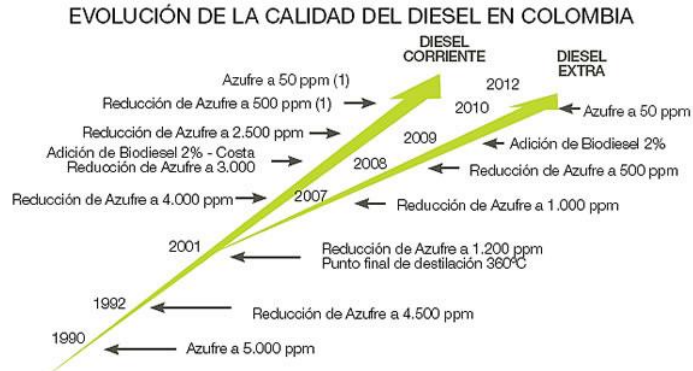
2.1.7 Evolución de la calidad del diésel en Colombia

Una de las variables más determinantes en la calidad del combustible diésel es el contenido de azufre que ha cobrado una gran importancia en la última década debido a su estrecha relación con la contaminación atmosférica.

Las tendencias mundiales con relación a la preservación del medio ambiente y los desarrollos tecnológicos de los motores han marcado la pauta. En Colombia, ECOPETROL ha venido trabajando desde hace varios años para ofrecer un combustible diésel acorde con las tendencias mundiales y lo requerido por la ley 1205 de 2008. En el año 2001 marcó el primer hito: el contenido de azufre bajó de 5.000 ppm a 4.500 ppm y se comenzó la producción del diesel extra (1.200 ppm) apropiado para la tecnología del sistema de Transmilenio que empezaba a transitar en Bogotá. A partir de esa fecha ECOPETROL ha ido implementado nuevas mejoras en la calidad del diésel, disminuyendo gradualmente el contenido de azufre en el diésel.

En el 2008 cuando se decretó la ley 1205, ECOPETROL logró reducir el contenido de azufre a 500 ppm en Bogotá y el 1 de enero de 2010 Ecopetrol dio otro paso importante en el camino hacia producir un diesel con menor cantidad de azufre al cual denominaron “Diésel Limpio” que contiene 50 ppm y por lo tanto es un combustible que cumple estándares internacionales en cuanto al contenido de azufre. A partir del 31 de diciembre del 2012 ECOPETROL empezó a comercializar en todo el país diésel con un contenido de 50 ppm.

Figura 6. Evolución de la calidad del diesel en Colombia



Fuente: Ecopetrol.

2.1.8 Reglamentación relacionada con la disminución progresiva del contenido de azufre en el combustible diesel colombiano (Ley 1205 de 2008)

En la ley 1205 de 2008, el congreso de Colombia decretó la disminución progresiva de los niveles de azufre presentes en el combustible diésel colombiano con el propósito de lograr niveles de azufre menores a 50 ppm y poder cumplir con los estándares internacionales. Para ello se reglamentó lo siguiente:

Para el 1 de julio de 2008 el sistema de transporte público de Bogotá debía contener un máximo de azufre de 500 ppm en el combustible diesel. Para el 1 de enero de 2010 este contenido de azufre se debía disminuir a menos de 50 ppm. Para los demás usos, se exigió un contenido de azufre en el diesel menor a 500 ppm hasta el 31 de diciembre de 2012. A partir de esta fecha, se debía utilizar diesel de menos de 50 ppm de azufre.

Para todos los sistemas de transporte del país a partir del 1 de julio de 2008 y hasta el 31 de diciembre de 2008, se debía utilizar diesel con un contenido de azufre menor a 3000 ppm. A partir del 1 de enero de 2009 y hasta el 31 de diciembre de 2009 se debía utilizar diesel con una concentración menor a 2.500 ppm de azufre. A partir del 1 de enero de 2010 hasta el 31 de diciembre de 2012 se debía utilizar diesel con una concentración menor a 500 ppm. A partir de esta fecha, se debe utilizar diesel de menos de 50 ppm de azufre.

Debido a esta ley implementada por el congreso de Colombia, ECOPELROL tuvo que realizar un cambio en la ingeniería del proyecto de hidrotratamiento del complejo industrial de Barrancabermeja, cuando los diseños estaban terminados ya que para alcanzar el objetivo de las 50 ppm fue necesario otro reactor que con la ayuda de mayores cantidades de hidrógeno retirara mayor cantidad de azufre en el combustible diesel. Adicionalmente, fue necesaria la importación de grandes cantidades de diesel ultra bajo azufre provenientes del Golfo de México, para realizar un proceso de blending o mezclado con el combustible presente en la refinería de Barrancabermeja. Al 31 de octubre de 2009 habían sido importados unos 7,4 millones de barriles de diesel por un valor aproximado de US\$450 millones.

2.1.9. Alternativas para la reducción del contenido de azufre en el diesel

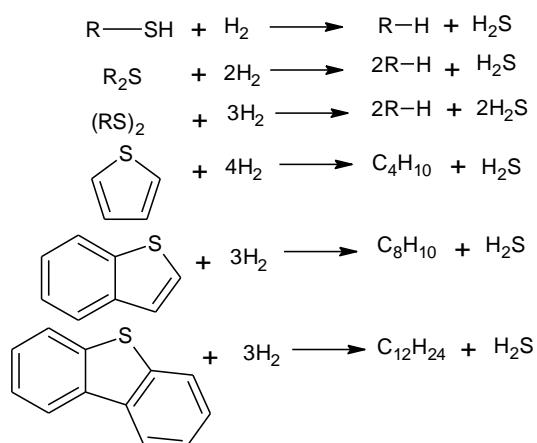
2.1.9.1 Hidrodesulfuración (HDS): La hidrodesulfuración es una reacción catalítica de gran importancia en la industria petrolera que se ha usado en las refinerías desde los años cincuenta. El consumo mundial de productos derivados del petróleo es cada vez mayor, y la reserva de crudos livianos exentos de azufre son cada vez menores. Es tanta la cantidad de crudo procesado, que se podría afirmar que la HDS es una de las reacciones químicas industriales de mayor importancia en el mundo actual.

Durante este proceso se da la eliminación de los compuestos orgánicos de azufre de las fracciones de petróleo mediante la ruptura del enlace C-S y el sulfuro de hidrógeno gaseoso resultante es posteriormente convertido en subproductos como el azufre elemental o el ácido sulfúrico (H_2SO_4). Algunos compuestos como los tioles, sulfuros y tiofenos pueden ser removidos fácilmente a partir de fracciones de petróleo utilizando catalizadores y reactores convencionales. Sin embargo, la eficiencia de la eliminación de los llamados compuestos de azufre refractarios, tales como dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), se reduce en gran medida, y se tiene que recurrir al desarrollo de nuevos catalizadores y reactores para aumentar la eficiencia del proceso (Muzic, 2013).

En una unidad típica de hidrodesulfurización, las fracciones del petróleo son sometidas a un proceso de desaeración y posteriormente mezcladas con hidrógeno. Luego, se precalientan en un horno a alta temperatura (600-800° F) y se cargan bajo presión (por encima de 1,000 psi) a través de un reactor catalítico de lecho fijo. El hidrógeno, en presencia de un catalizador Ni-

Co/Al₂O₃ o Co-Mo/Al₂O₃, reacciona con el diésel y se obtiene como resultado de la reacción, hidrocarburos no azufrados y ácido sulfhídrico (H₂S). Entre las reacciones características que se pueden llevar a cabo en este proceso están:

Figura 7. Reacciones del proceso de hidrodesulfuración



2.1.9.2 Biodesulfurización (BDS)

Este método de biodesulfurización se basa en la aplicación de microorganismos que selectivamente remueven los átomos de azufre de los compuestos organoazufrados presentes en los combustibles fósiles. Se han identificado ciertos biocatalizadores microbianos que pueden biotransformar compuestos de azufre que se encuentran en los combustibles, incluyendo los que eliminan selectivamente azufre a partir de compuestos heterocíclicos como el dibenzotiofeno.

Durante la aplicación de este método la fracción del petróleo se mezcla primero con un medio acuoso que contienen las bacterias, sosa cáustica, y nutrientes para las bacterias. Las enzimas de las bacterias oxidan selectivamente el azufre, y luego rompen los enlaces carbono –azufre y producen un producto sulfuroso que puede ser utilizado como materia prima para la industria del jabón. La BDS opera a temperatura ambiente y presión atmosférica, y requiere sustancialmente menos energía que el proceso de hidrotratamiento. Adicionalmente, la biodesulfurización permite la remoción de muchos compuestos azufrados que mediante hidrotratamiento no es posible remover (Muzic, 2013). Este método puede ser usado como complemento del hidrotratamiento (Kowsari, 2009). Sin embargo, la biodesulfuración de

combustibles no es todavía una tecnología comercial debido a algunos problemas tienen que ser resueltos como la estabilidad y el tiempo de vida del biocatalizador.

2.1.9.3 Adsorción selectiva

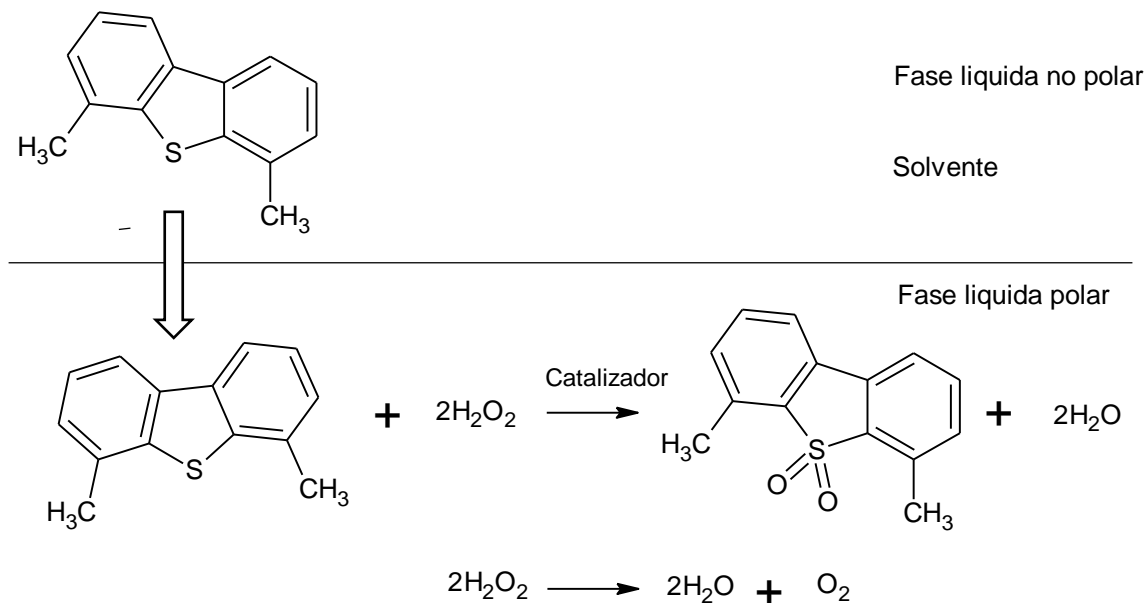
Este método se basa en la capacidad de un material sólido adsorbente para adsorber selectivamente compuestos orgánicos azufrados. Durante esta los compuestos azufrados reaccionan con especies químicas presentes en la superficie del adsorbente y el azufre se enlaza químicamente en forma de sulfuro. Los materiales que son usados normalmente como adsorbentes incluyen diferentes formas de carbón activado, zeolitas, óxidos metálicos, y metales porosos (Muzic, 2013) La eficacia de este método dependen de las propiedades del material adsorbente como la selectividad a compuestos orgánicos de azufre con respecto a los hidrocarburos, la capacidad de adsorción, la durabilidad, y la regenerabilidad (Javadli & Klerk, 2012).

2.1.9.4. Desulfurización oxidativa (ODS)

Este proceso es considerado uno de los más novedosos y efectivos procesos de desulfurización, el cual involucra la oxidación química de los compuestos orgánicos azufrados divalentes en su correspondiente azufre hexavalente, también conocido como sulfonas (Kowsari, 2009). Las sulfonas tienen mayor polaridad en comparación con los compuestos de azufre iniciales, por lo que se eliminan más fácilmente de fracciones del petróleo.

Este método se realiza a presión casi atmosférica y temperatura suave (hasta 120 °C). Los compuestos azufrados en presencia de un oxidante como peróxido de hidrógeno u oxígeno molecular, son transformados a sulfóxidos y posteriormente a sulfonas, las cuales se pueden eliminar por un método de separación como extracción, adsorción, destilación, o descomposición térmica (Muzic, 2013).

Figura 8. Reacción general del proceso de desulfurización oxidativa tomando como molécula modelo 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT).



(Fuente: Zhang et al., 2012)

En la figura 8 se muestra una molécula modelo (4,6 DMDBT) en un solvente matriz (n-hexadecano) el cual representa los hidrocarburos contenidos en el diésel (fase no polar). En esta fase suponemos que la reacción de oxidación no se puede llevar a cabo, por esta razón es necesario utilizar un solvente extractor para que exista una transferencia de la molécula modelo a la fase polar (donde los hidrocarburos permanecen en la fase no polar). Una vez que el 4,6 DMDBT se encuentra en la fase polar se adiciona un agente oxidante, peróxido de hidrógeno y el catalizador llevándose a cabo la reacción de oxidación del 4,6 DMDBT en la cual sucede una reacción intermedia formando sulfóxidos y posteriormente sulfonas. Simultáneamente existe una reacción secundaria donde el peróxido de hidrogeno se descompone formando agua y oxígeno(Zhang et al., 2012).

2.1.9.5 Desulfurización extractiva

La desulfurización extractiva es un método que se basa en un proceso de extracción líquido-líquido en donde las dos fases líquidas deben ser inmiscibles. Este proceso tiene como ventaja que no requiere el uso de hidrógeno y las condiciones bajo las que se lleva a cabo son moderadas (Babich & Moulijn, 2003).

Para que el proceso sea eficaz, se deben cumplir varias condiciones (Muzic, 2013):

- Los compuestos orgánicos de azufre deben ser totalmente solubles en el disolvente utilizado.
- El disolvente debe tener un punto de ebullición diferente en relación con los compuestos de azufre orgánicos retirados.
- El disolvente debe ser no tóxico o de baja toxicidad y relativamente económico

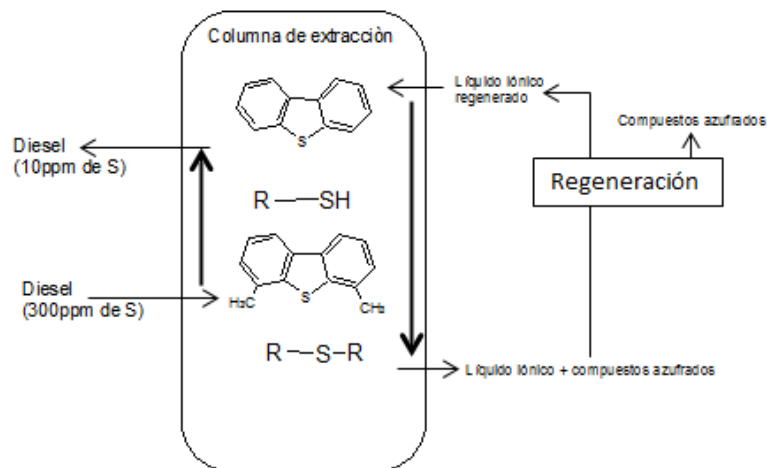
2.1.9.5.1. Extracción con líquidos iónicos

La desulfurización extractiva del combustible diésel utilizando líquidos iónicos en lugar de disolventes orgánicos tradicionales es una interesante alternativa para proporcionar diésel con bajo contenido de azufre. Los líquidos iónicos han mostrado una baja afinidad hacia parafinas y olefinas, mientras que una alta afinidad hacia compuestos azufrados como el tiofeno y sus derivados. Esta afinidad aumenta en la medida que la densidad electrónica se ve incrementada (Muzic, 2013). Además, estos solventes son capaces de eliminar compuestos orgánicos de azufre sin la eliminación de compuestos aromáticos, al mismo tiempo, lo cual es deseable para que no haya una reducción del octanaje del combustible.

La estructura y el tamaño de los cationes y aniones de los líquidos iónicos influyen en la capacidad para remover componentes particulares como el azufre (Muzic, 2013).

Diferentes autores han reportado el uso de líquidos iónicos basados en los cationes imidazolio, piridinio o quinolinio y combinados con aniones tales como alquilsulfatos, alquilsulfatos, o aniones que contienen halógenos, en procesos extractivos (Seeberger & Jess, 2010).

Figura 9. Esquema general de proceso desulfurización mediante extracción con líquidos iónicos.



Fuente: (Eber et al., 2004)

2.2 ESTADO DEL ARTE

La desulfuración de los combustibles ha sido un tema de arduo estudio debido al alto impacto ambiental que tienen los compuestos azufrados sobre el medio ambiente, siendo estos, unos de los responsables de la lluvia ácida, la contaminación del aire, y del daño de la capa de ozono. Industrialmente, ha sido muy importante estudiar procesos alternativos a la hidrodesulfuración, ya que aunque está es efectiva para remover compuestos azufrados de tipo alifático y alicíclico, no lo es para remover los compuestos azufrados aromáticos como el tiofeno, el dibenzotiofeno y sus derivados alquilados. Por las razones ya mencionadas un gran número de investigadores se han centrado en estudiar procesos de alternativos al proceso de hidrodesulfuración. Entre los procesos que principalmente se reportan en las investigaciones están la desulfuración oxidativa con líquidos iónicos en presencia de un agente oxidante como el peróxido de hidrógeno; y procesos de desulfuración extractiva con diferentes líquidos iónicos.

El primer estudio que se reportó sobre las propiedades extractivas que tienen los líquidos iónicos para remover azufre en combustibles fue realizado por Bosmann y colaboradores (Bosmann et al., 2001). En esta investigación, se estudiaron una serie de líquidos iónicos tipo

ácido de lewis que contenían tetracloroaluminatos, para remover compuestos azufrados aromáticos de un combustible modelo (500 ppm de dibenzotiofeno disuelto en n-dodecano). El mayor porcentaje de extracción se obtuvo al utilizar el líquido iónico [BMIM]Cl/AlCl₃. La relación carga de azufrado: líquido iónico que se utilizó fue de 5:1. Adicionalmente, los autores evaluaron el efecto que tiene el cambio del anión del líquido iónico, empleando el mismo catión ([BMIM]⁺) y trabajando a las mismas condiciones experimentales. Los aniones que mostraron las mejores propiedades extractivas fueron los aniones alquilsulfato. Finalmente, los autores realizaron un proceso de desulfurización extractiva multietapa (4 etapas) en una muestra real de diésel predesulfurizado (375ppm de contenido de azufre) utilizando los tres líquidos iónicos con lo que se obtuvo un mayor porcentaje de extracción para el combustible modelo ([BMIM] Cl/AlCl₃; [HN (C₆H₁₁)Et₂]-[CH₃SO₃]/[HNBu₃]-[CH₃SO₃]; y [BMIM]-[octilsulfato]). Los resultados que obtuvieron los autores fueron muy positivos ya que se logró alrededor de un 80% de remoción de compuestos azufrados utilizando el líquido iónico ([BMIM] Cl/AlCl₃, a unas condiciones de temperatura de 60°C, relación carga de azufrado: líquido iónico de 1:5 y un tiempo de 15 minutos [BMIM]Cl/AlCl₃ (Bosmann et al., 2001).

Los líquidos iónicos pueden estar conformados por una gran variedad de cationes entre los que está el catión piridinio. Gao y colaboradores realizaron un estudio con tres líquidos iónicos basados en el catión piridinio ([BPy][BF₄], [HPy][BF₄], y [OPy][BF₄]), con el fin de establecer las mejores condiciones para extraer compuestos azufrados de combustible modelo (500ppm) y en una muestra real de diésel. Las condiciones que utilizaron fueron relaciones carga de azufrado: líquido iónico de 1:5 y 1:3, y el tiempo de extracción de 15 minutos. Los resultados obtenidos de esta investigación fueron que el líquido iónico que presentó una mayor eficiencia para remover compuestos azufrados fue el [OPy][BF₄], el cual fue selectivo hacia el tiofeno y alcanzó un porcentaje de extracción del 46.7% realizando tres ciclos de extracción. El líquido iónico utilizado fue regenerado entre ciclo y ciclo mediante un proceso de dilución con agua. Para determinar la eficiencia del método se realizaron análisis por resonancia magnética nuclear de protones, de lo cual se concluyó que no hubo variaciones estructurales en el líquido iónico después de ser sometido al proceso de regeneración (Gao, et al., 2008). En otro estudio reportado por el autor ya mencionado, se logró un porcentaje de extracción del 60 % utilizando el líquido iónico [C₈MPy][BF₄] en una muestra de real de diésel (97 ppm), después de 3 ciclos de extracción y utilizando una relación carga de azufrado: líquido iónico de 1:1 (Gao, et al., 2009).

Zhang y colaboradores realizaron un estudio de desulfurización extractiva-oxidativa en un combustible modelo de una concentración de 1000 ppm, usando los líquidos iónicos $[\text{CH}_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$ y $[(\text{CH}_2)_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$ los cuales son libres de halógenos y poseen una alta actividad oxidativa catalítica. El líquido iónico que mostró una mejor actividad para remover dibenzotiofeno (DBT) disuelto en n-octano fue el $[\text{CH}_2\text{COOHPy}][\text{HSO}_4]$, el cual alcanzó cerca de un 99.9% de remoción de azufre, bajo las siguientes condiciones de: volumen del combustible modelo = 20 mL, volumen del líquido iónico = 1.2 mL, temperatura = 30°C y una relación de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ equivalente a 6. Utilizando las condiciones anteriores los autores lograron porcentajes de extracción del 82.5% and 89.1%, para el benzotiofeno (BT) y el 4,6-dimetilbenzotiofeno (4,6-DMDBT) respectivamente. En este estudio se aprovechó la propiedad que tienen los líquidos iónicos de ser regenerados, logrando ser utilizados durante 9 ciclos consecutivos sin una pérdida significativa en el porcentaje de remoción (Zhang et al., 2012).

En Colombia son pocos los estudios que se han reportado sobre líquidos iónicos y en especial de su aplicación en el campo de la desulfurización de combustibles, ante esa situación en el laboratorio de investigación en química sostenible (LIQS) de la Universidad Industrial de Santander (UIS) se realizó un estudio denominado “Desulfurización de combustible diésel colombiano utilizando los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-metil-3-octilimidazolio $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ y tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ como medio extractivo” (Cely P., M. J.; Salazar V. 2013). En este estudio se utilizaron sustancias azufradas alifáticas y aromáticas, y como medio extractivo los LIs mencionados. El proceso de extracción fue monitoreado por la técnica instrumental cromatografía de gases, utilizando un equipo GC-FID SHIMADZU 2014. La concentración manejada de compuestos azufrados aromáticos fue de 400 ppm, la cual está muy cercana a la concentración de azufre del combustible diesel colombiano. Los porcentajes de extracción que se obtuvieron para los compuestos azufrados aromáticos fueron de aproximadamente 60%, manejando como condiciones una relación másica 1:1, un tiempo de 90 minutos de tiempo de extracción, una temperatura de 27°C, y una velocidad de agitación de 845 y 1100 rpm para el $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ y $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$, respectivamente. En relación con los compuestos azufrados alifáticos los porcentajes de extracción para fueron de 40 y 60%, para los LIs $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ y $[\text{OMIM}][\text{BF}_4]$ a condiciones de relación másica 1:1, 90 minutos de tiempo de extracción, 27°C, y a velocidades de agitación de 845 y 1100 rpm para cada LI nombrado respectivamente.

Dharaskar y colaboradores sintetizaron el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio y lo utilizaron para realizar un proceso de desulfurización extractiva en combustibles modelo (500ppm) de compuestos de dibenzotiofeno, benzotiofeno, tiofeno y 3-metiltiofeno disueltos en n-dodecano, en los cuales se estudiaron los efectos del tiempo de extracción, la temperatura, la estructura de los compuestos azufrados a extraer, y el proceso de reciclaje del líquido iónico. Los mejores resultados se obtuvieron en el combustible modelo compuesto de dibenzotiofeno en n-dodecano, en el cual se alcanzó un 73.02% utilizando una relación carga de azufrado: líquido iónico de 1:1, 30 minutos, y una temperatura de 30°C. Las diferencias en los porcentajes de extracción entre los diferentes combustibles modelo se relacionaron a la variación de la densidad electrónica del átomo de azufre en los diferentes compuestos trabajados y a la presencia de sustituyentes metilo, como es el caso el 3-metil tiofeno. El líquido iónico fue reusado durante cuatro ciclos consecutivos sin demostrar una disminución significativa en el porcentaje de extracción. Finalmente, los autores ensayaron las mejores condiciones en una muestra real de diesel (385.13 ppm) obteniendo un porcentaje del 50.4%, después de cuatro ciclos consecutivos de extracción. En otro estudio más reciente, Dharaskar y colaboradores, comparan la efectividad de remoción de compuestos azufrados de tres líquidos iónicos basados en el catión imidazolio: [BMIM]Cl, [BMIM]Br, [BMIM]BF₄, y [BMIM]PF₆. El proceso de desulfurización fue realizado en combustibles modelo bajo condiciones similares a las reportadas en el estudio previamente mencionado. Los porcentajes de remoción que se obtuvieron para cada uno de los líquidos iónicos fueron: 77, 79, 70.05, 74 % respectivamente. Adicionalmente, prepararon mezclas de los líquidos iónicos ya mencionados, y con estas realizaron el proceso de extracción en los combustibles modelo, obteniendo los mejores resultados en las mezclas de [BMIM]Cl/[BMIM]Br y [BMIM][Cl]/[BMIM][BF₄], donde se obtuvieron como porcentajes 75.9 y 70.9 % respectivamente. A partir de los dos estudios mencionados de Dharaskar y colaboradores y otros estudios donde se han utilizado líquidos iónicos basados en el catión imidazolio se puede decir que estos líquidos iónicos presentan habilidades excelentes para extraer compuestos azufrados tanto de combustibles modelo como de muestras reales de combustible, además estos son fáciles de sintetizar y más económicos que otros líquidos iónicos.

Lo anterior conlleva a seguir con el desarrollo de investigaciones enfocadas a la aplicación de los líquidos iónicos en el campo de la desulfurización extractiva, en especial de los líquidos iónicos basados en el catión imidazolio como el [BMIM][BF₄], con el fin de obtener

combustibles de una mejor calidad y que estén acordes a las reglamentaciones establecidas en cada país.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIALES

3.1.1. Reactivos

En el presente trabajo de investigación se utilizaron los siguientes reactivos: tiofeno, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno, difenilsulfuro, isooctano, metanol y carbón activado (reactivos Merck). El líquido iónico empleado como medio extractivo fue el tetrafluoroborato de 1-butil-3-metil-imidazolio de Merck (Darmstad, Alemania). Los gases empleados para el funcionamiento del cromatógrafo fueron helio, hidrógeno, nitrógeno, y aire, proporcionados por Cryogas (Bucaramanga–Colombia).

3.1.2. Equipos

Para la realización del presente proyecto se utilizaron los siguientes equipos: cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID, equipo para NMR Bruker Avance de 400 MHz, PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL, INC, ASOC10, la balanza analítica Ohaus Explorer-PRO, el agitador industrial Baldor Industrial Motor, un rotoevaporador R-210/215 marca BÜCHI, una placa de calentamiento Velp Scientifica, un baño de agua marca Lauda y una bomba de vacío THOMAS de 115 V, 60 Hz y 209 A.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Preparación de soluciones patrón de compuestos azufrados aromáticos

Para determinar el porcentaje de azufre removido en el proceso de extracción líquido-líquido de compuestos azufrados aromáticos con el LI [BMIM][BF₄], se prepararon soluciones patrón de tiofeno, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno, y difenil sulfuro. Para ello, se partió de una solución stock (solución madre) de cada compuesto azufrado. La solución madre se preparó a una concentración de 2000 ppm en balones aforados de 50 mL, utilizando isooctano como solvente. Posteriormente, utilizando el factor de dilución y en balones aforados de 10 mL, se prepararon soluciones patrón cuyas concentraciones fueron 50, 100,150, 200, 250 y 300 ppm para realizar la primera curva de calibración, la cual se requería para la posterior cuantificación

de la mezcla modelo de 200 ppm. Para la segunda curva de calibración se utilizaron soluciones patrón cuyas concentraciones fueron 15, 30,45, 75,100, y 125 ppm. Esta curva fue utilizada para la posterior cuantificación de la mezcla modelo de 100 ppm. Para la medida de volúmenes en la preparación de los patrones se utilizó una micropipeta Eppendorf de 100 μ L y 1000 μ L.

Las soluciones stock se almacenaron por un tiempo de tres meses bajo refrigeración en frascos ámbar para evitar la descomposición ya que algunos de estos compuestos azufrados son fotosensibles.

3.2.2. Análisis cromatográfico

Para la separación y cuantificación de los diferentes compuestos azufrados aromáticos en el diésel modelo se utilizó un cromatógrafo de gases SHIMADZU 2014 con detector FID y una columna capilar apolar con fase estacionaria 100% dimetil polisiloxano marca SGE. Las condiciones del método cromatográfico empleado fueron las siguientes:

- 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 μ m.
- 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

Las condiciones cromatográficas empleadas en este trabajo de investigación fueron las condiciones que se determinaron en un trabajo de grado anterior titulado: Desulfurización de combustible diésel 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” (Cely P., M. J.; Salazar V. 2013). Debido a que este método cromatográfico permitió una buena separación de los compuestos azufrados, y por lo tanto una buena resolución de los picos.

3.2.2 Curvas de calibración y determinación del límite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ)

Para cada compuesto azufrado (tiofeno, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno, y difenil sulfuro) se realizaron dos curvas de calibración (una curva para evaluar la mezcla modelo de 100 ppm y otra para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm). Cada solución patrón se inyectó por triplicado y se registraron los datos correspondientes al área del pico y el tiempo de retención de cada compuesto azufrado. Con base en los datos obtenidos se realizaron las curvas calibración de cada compuesto por medio del software GC-Solution.

Para hallar la mínima concentración de azufre que el método puede determinar y cuantificar, se calculó el límite de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) a partir de cada curva de calibración. Estos valores se determinaron a partir del valor RMSE (raíz del error cuadrático de la media), el cual se obtuvo a partir de la regresión lineal de cada curva utilizando el programa estadístico *Statgraphics*. Para el cálculo de LOD Y LOQ se utilizaron las siguientes ecuaciones (Corley, 2003):

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

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

Donde m es la pendiente de cada curva de calibración y RMSE es la raíz del error cuadrático de la media, reportado en el programa estadístico.

Finalmente se evaluó la precisión (repetibilidad) de las inyecciones manuales hallando la desviación estándar de cada medida expresada como porcentaje (%RSD) a partir de la ecuación (1) (Valcárcel, 1992):

$$\% \text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}} * 100 \text{ Ecuación (1)}$$

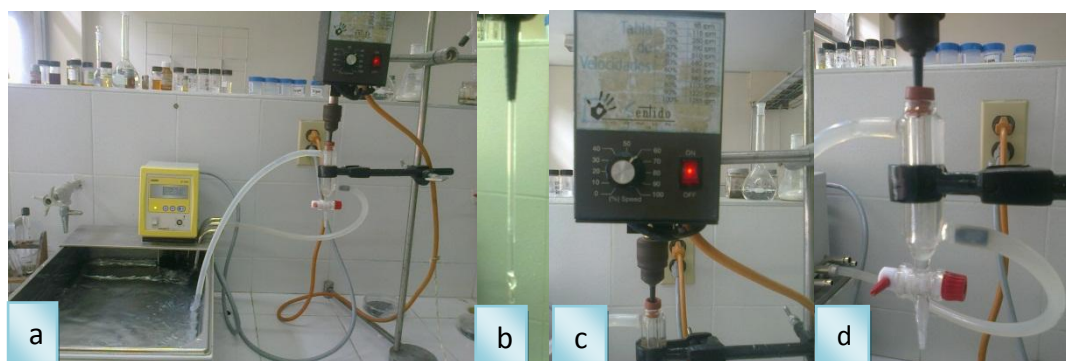
En donde %RSD es la desviación estándar relativa, s es la desviación estándar que se halla por medio de la ecuación (2) (Valcárcel, 1992) y \bar{x} es el promedio de las medidas.

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad \text{Ecuación (2)}$$

3.2.4 Extracción líquido-líquido utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄]

Para el proceso de extracción líquido-líquido de compuestos azufrados se utilizó como solvente el líquido iónico [BMIM][BF₄]. En cada extracción se tomaron los volúmenes de LI y solución patrón azufrado utilizando jeringas de 3 mL, de acuerdo al experimento que se realizaba. Para cada extracción se utilizó el montaje mostrado en la figura 10, el cual consta de un colector de vidrio con dos salidas laterales, un agitador Baldor Industrial Motor, un agitador de vidrio de 15 cm de largo con un aspa de 0.7 cm de diámetro, un corcho y un baño de agua marca Lauda. Una vez terminado el proceso de extracción se separó la fase del patrón azufrado (fase superior) de la fase del LI con una pipeta pasteur y se inyectó al GC-FID.

Figura 10. Sistema de extracción, (10a) Montaje experimental extracción líquido-líquido, (10b) Agitador de vidrio, (10c) Agitador industrial Baldor Industrial Motor, (10d) Colector de vidrio.



Fuente: Fotografía tomada por el autor en el LIQS el 14 de marzo de 2014

3.2.4.1 Ensayos preliminares

Antes de realizar el diseño de experimentos, se realizaron ensayos preliminares en donde se evaluaron dos variables del proceso de extracción: temperatura de extracción y velocidad de

agitación. Estos ensayos se realizaron con el fin de reducir número de experimentos a realizar en el diseño de experimentos.

Los ensayos preliminares se realizaron empleando la solución patrón de tiofeno de 200 ppm.

3.2.4.1.1. Variación de la temperatura de extracción

Para determinar la temperatura en la cual el proceso de extracción es más eficiente, se realizaron experimentos por duplicado a las siguientes condiciones: relación molar LI: azufrado $1:4 \cdot 10^{-3}$, velocidad de agitación 845 rpm, tiempo de extracción 30 min reportadas en el trabajo de Cely y Salazar (Cely P., M. J.; Salazar V. 2013). Estos experimentos se realizaron a cinco temperaturas diferentes (23, 27, 32, 40 y 60°C). Cada experimento se realizó en un colector de vidrio con dos salidas laterales unidas cada una a una manguera que conecta con un el baño de agua para controlar la temperatura del proceso de extracción como se muestra en la figura 10a.

3.2.4.1.2. Variación de la velocidad de agitación

En este estudio se evaluó la velocidad de agitación óptima que permitía un mayor porcentaje de remoción de compuestos azufrados en el proceso de extracción, cada experimento se realizó por duplicado con las siguientes condiciones: relación molar LI: azufrado $1:4 \cdot 10^{-3}$, tiempo de extracción de 30 min y temperatura de extracción 27°C En cada experimento se varió la velocidad de agitación (320, 600, 845, 1000 y 1300 rpm) utilizando un agitador Baldor Industrial Motor y un agitador de vidrio de 15 cm de largo con un aspa de 0.7 cm de diámetro que se introdujo hasta el fondo del colector de vidrio.

3.2.5. Diseño experimental para evaluar las variables críticas del proceso de extracción

A partir de los ensayos preliminares, se obtuvieron las condiciones óptimas de temperatura de extracción y velocidad de agitación que permitieron un mayor porcentaje de remoción de azufre en el proceso de extracción líquido-líquido. Estas condiciones se dejaron constantes durante el diseño de experimentos y se evaluó la variación de los parámetros relación molar y tiempo de extracción. En las tablas 2 y 3 se presentan los diseños de experimentos realizados para el patrón de 200 y 100 ppm.

Tabla 2. Diseño de experimentos para el patrón de 200 ppm tiofeno obtenido del software estadístico Statgraphics.

Bloque	Temperatura [°C]	Rev por minuto [rpm]	Tiempo de extracción [min]	Relación molar [Ll:Azufrado]
1	27	845	30.0	$1:9 \cdot 10^{-4}$
1	27	845	15.0	$1:2 \cdot 10^{-1}$
1	27	845	30.0	$1:4 \cdot 10^{-3}$
1	27	845	15.0	$1:9 \cdot 10^{-4}$
1	27	845	45.0	$1:9 \cdot 10^{-4}$
1	27	845	45.0	$1:2 \cdot 10^{-1}$
1	27	845	15.0	$1:4 \cdot 10^{-3}$
1	27	845	45.0	$1:4 \cdot 10^{-3}$
1	27	845	30.0	$1:2 \cdot 10^{-1}$
2	27	845	15.0	$1:4 \cdot 10^{-3}$
2	27	845	45.0	$1:2 \cdot 10^{-1}$
2	27	845	45.0	$1:4 \cdot 10^{-3}$
2	27	845	15.0	$1:9 \cdot 10^{-4}$
2	27	845	30.0	$1:9 \cdot 10^{-4}$
2	27	845	45.0	$1:9 \cdot 10^{-4}$
2	27	845	30.0	$1:4 \cdot 10^{-3}$
2	27	845	15.0	$1:2 \cdot 10^{-1}$
2	27	845	30.0	$1:2 \cdot 10^{-1}$

Tabla 3. Diseño de experimentos para el patrón de 100 ppm tiofeno obtenido del software estadístico *Statgraphics*.

Bloque	Temperatura [°C]	Rev por minuto [rpm]	Tiempo de extracción [min]	Relación molar [Ll:Azufrado]
1	27	845	15.0	1:2 * 10 ⁻⁴
1	27	845	30.0	1:4 * 10 ⁻⁴
1	27	845	15.0	1:4 * 10 ⁻⁴
1	27	845	45.0	1:2 * 10 ⁻⁴
1	27	845	15.0	1:1 * 10 ⁻⁴
1	27	845	30.0	1:1 * 10 ⁻⁴
1	27	845	30.0	1:2 * 10 ⁻⁴
1	27	845	45.0	1:4 * 10 ⁻⁴
1	27	845	45.0	1:1 * 10 ⁻⁴
2	27	845	45.0	1:4 * 10 ⁻⁴
2	27	845	15.0	1:2 * 10 ⁻⁴
2	27	845	30.0	1:4 * 10 ⁻⁴
2	27	845	15.0	1:1 * 10 ⁻⁴
2	27	845	45.0	1:2 * 10 ⁻⁴
2	27	845	30.0	1:1 * 10 ⁻⁴
2	27	845	15.0	1:4 * 10 ⁻⁴
2	27	845	30.0	1:2 * 10 ⁻⁴
2	27	845	45.0	1:1 * 10 ⁻⁴

El diseño de experimentos se realizó con dos factores (relación molar y tiempo de extracción) y tres niveles lo cual da 3² experimentos con dos bloques para un total de 18 experimentos. Este diseño multifactorial se realizó con el programa estadístico *Statgraphics*, en el cual se analizó cual fue la variable más significativa en el proceso de extracción. A partir del diseño de experimentos también se obtuvieron los parámetros de relación molar y tiempo de extracción bajo lo que daba una mejor eficiencia del proceso de extracción.

3.2.5.1. Evaluación de los parámetros del diseño experimental utilizando el líquido iónico [BMIM][BF₄]

Se realizó el proceso de extracción líquido-líquido utilizando las soluciones patrón de tiofeno de 200 y 100 ppm, teniendo las condiciones establecidas en el diseño de experimentos, con el fin de determinar las condiciones que presentan la mayor eficiencia en el proceso de extracción de compuestos azufrados aromáticos, utilizando el líquido iónico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio [BMIM][BF₄]. Para el desarrollo de cada experimento, se midió el volumen del líquido iónico y la solución patrón de tiofeno requerido en cada diseño de experimentos. Cada volumen se agregó en un colector de vidrio, agregando primero el volumen del tiofeno. Posteriormente, se realizó el montaje de la figura 8, se establecieron las condiciones de temperatura (27°C), ajustando la temperatura en el baño de agua y la velocidad de agitación (845 rpm), ajustando las el número de revoluciones en el agitador baldor industrial motor. Se realizó cada experimento variando la relación molar y tiempo de extracción como se muestra en el diseño de experimentos. Luego de cada extracción, se separó la fase del tiofeno (fase superior) con una pipeta pasteur con un volumen de aproximadamente 0.8 mL y se trasvaso a un vial, para ser inyectada por duplicado en el GC-FID y hallar el porcentaje de azufre removido durante el proceso. Para una relación molar 1: $4 \cdot 10^{-3}$ se empleó un volumen de 1 mL de LI y 1 mL de compuesto azufrado, porque a volúmenes mayores la forma del colector de vidrio no permite que haya una buena interacción entre el LI y el compuesto azufrado, y a volúmenes menores no se obtiene la cantidad suficiente de azufrado para ser analizado por cromatografía de gases.

3.2.6. Extracción de compuestos azufrados aromáticos en dos mezclas modelo de 100 y 200 ppm con el líquido iónico [BMIM][BF₄]

Se prepararon dos mezclas modelo de soluciones patrón (200 y 100 ppm) de sustancias azufradas aromáticas (tiofeno, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno, y difenil sulfuro). Estas mezclas se sometieron al proceso de extracción con el LI a las condiciones que arrojaron el mejor porcentaje de remoción de azufre en el diseño de experimentos, las cuales fueron una relación volumen (LI: azufrado) 1:1, tiempo de extracción 30 minutos, velocidad de agitación 845 rpm y temperatura de extracción 27°C. Para analizar el porcentaje de azufre removido luego de cada extracción, se separó la fase de la mezcla modelo (fase superior) con una pipeta

pasteur con un volumen de aproximadamente 0.8 mL y se inyectaron por duplicado en el cromatógrafo para realizar el respectivo análisis.

3.2.7. Métodos de regeneración del líquido iónico

Debido a la propiedad que tienen los líquidos iónicos de ser reutilizables aún después de varios ciclos de extracción (Zhang et al., 2012), se probaron tres métodos de limpieza en el LI los cuales se describen a continuación. Cada método de limpieza se evaluó en el líquido iónico sucio obtenido del proceso de extracción de la mezcla modelo de compuestos azufrados de 200 ppm.

3.2.7.1. Primer método

En este método de limpieza se introdujo 2 mL del LI sucio en un balón slench de 100 mL equipado con un condensador de reflujo. Seguidamente, se agregó 1.6 g de carbón activado y 72 mL de metanol. Esta mezcla se calentó en un baño de aceite hasta ebullición y se colocó a reflujo por 3 horas con agitación constante y flujo de nitrógeno. Después se filtró al vacío el carbón activado de la mezcla en un embudo Büchner y finalmente se rotoevaporó el metanol. El montaje que se utilizó para este procedimiento se muestra en la figura 11a, la cual consta de un balón slench de 100 mL, un adaptador 14/20, un condensador 14/20, una cola de chanco, una placa de calentamiento con agitación, un termómetro para controlar la temperatura y un burbujeador para verificar el flujo de nitrógeno. El metanol se rotoevaporó en un rotoevaporador BUCHI como se muestra en la figura (11c).

3.2.7.2 Segundo método

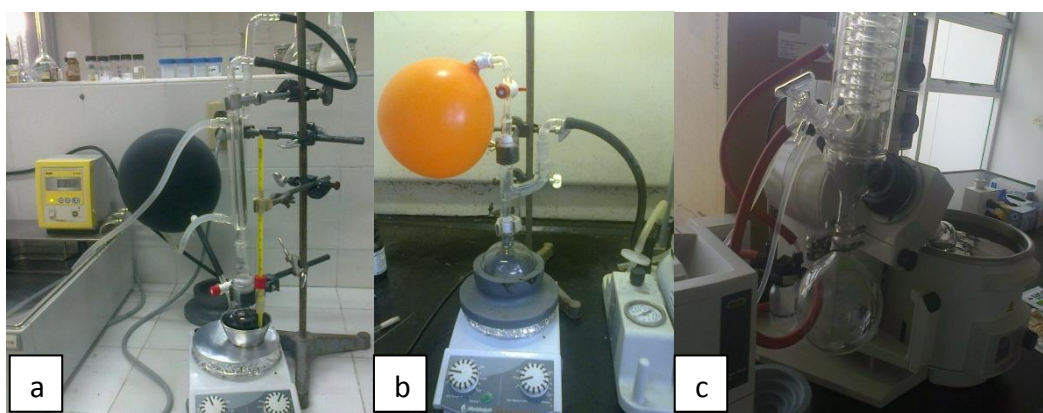
En este método a 2 mL del líquido iónico saturado con compuestos azufrados, se le adicionó 2 mL de agua y 2 mL de isooctano debido a que el líquido iónico es soluble en agua y los compuestos azufrados solubles en isooctano. Posteriormente, se realizó la extracción líquido-líquido en un embudo de separación, en donde la fase acuosa (fase del LI) se separó de la fase orgánica (fase inferior) abriendo la llave del embudo lentamente, hasta que solo quedará la fase orgánica. La fase acuosa se colocó en un balón de destilación de 250 mL unido a un adaptador claisen 14/20 la cual se calentó a 110 °C por 3 horas con agitación constante bajo un flujo de nitrógeno. El montaje que se realizó para este método se muestra en la figura 11b, la

cual consta de un balón de destilación de 250 mL, un condensador claisen 14/20, una cola de chanco 14/20, una llave de teflón 14/20 para regular la entrada de nitrógeno, una bomba de vacío THOMAS de 115 V, 60 Hz y 209 A y una placa de calentamiento con agitación.

3.2.7.2. Tercer método

Se midieron 2 mL del LI sucio y se colocó en un embudo de separación, seguidamente se agregó 2 mL de agua y 2mL de isooctano, se realizó la extracción líquido-líquido en donde la fase acuosa quedó en la parte inferior del embudo y la fase orgánica quedó en la parte superior. La fase acuosa se separó de la fase orgánica abriendo la llave del embudo de separación lentamente hasta que solo quedó la fase orgánica. La fase acuosa se colocó en un rotoevaporador a 85 °C por 30 minutos, como se muestra en la figura 11c.

Figura 11. Montaje de los diferentes métodos de limpieza para el [BMIM][BF₄] (11a) primer método, (11b) Segundo método, (11c) Tercer método



Fuente: Fotografía tomada por el autor en el LIQS y en el laboratorio 404 del edificio de investigaciones del parque tecnológico Guatiguará el 1 de abril de 2014

3.2.8. Reciclaje del líquido iónico

Debido al alto costo del líquido iónico y a que numerosos autores recomiendan el proceso de reciclaje de líquidos iónicos, se estudió la reciclabilidad del mismo, la cual consistió en realizar procesos de extracción consecutivos sin someter al LI a procesos de regeneración. Para iniciar el proceso de reciclaje, se realizó un primer proceso extractivo con la mezcla modelo de

compuestos azufrados de 200 ppm utilizando el LI nuevo. Posteriormente, se realizó la segunda extracción de una nueva mezcla modelo de compuestos azufrados de 200 ppm con el LI sucio sometido a un primer ciclo de extracción. Finalmente, se realizó un tercer proceso de extracción con el LI sometido a dos ciclos de extracción con una nueva mezcla modelo. Cada extracto se inyectó por duplicado en el GC y se analizó la cantidad de azufre removido en cada reutilización del LI.

3.2.9. Caracterización del LI

3.2.9.1. Espectroscopia de Fluorescencia Molecular

La espectroscopia de fluorescencia molecular es una técnica eficiente para determinar la pureza del líquido iónico utilizado debido a que el catión imidazolio del LI presenta fluorescencia.

Para determinar la pureza del líquido iónico luego de ser sometido a diferentes métodos de limpieza, se tomaron espectros de fluorescencia molecular del LI regenerado, del LI nuevo de Merck, del LI sucio sometido a un ciclo extracción con la mezcla modelo de 200 ppm y del patrón de dibenzotiofeno de 6000 ppm debido a que este compuesto azufrado es el que más extrae el LI [BMIM][BF₄] en el proceso de extracción.

Los espectros de fluorescencia molecular se tomaron en un equipo PHOTON TECHNOLOGY INTERNATIONAL, INC, ASOC-10. Para el análisis se prepararon soluciones de 1200 ppm de LI puro, sucio y regenerado utilizando como solvente agua desionizada. También se tomó un espectro de fluorescencia del patrón de dibenzotiofeno de 2000 ppm. Las soluciones se analizaron a una longitud de excitación de 250 nm con un barrido espectral de 270 a 480.

3.2.9.2. Resonancia Magnética nuclear

El LI regenerado por varios métodos de limpieza se analizó por resonancia magnética nuclear de protón, utilizando un equipo Bruker Avance de 400 MHz. Para el análisis se prepararon soluciones de 20 mg de LI nuevo, LI regenerado, LI sucio y 20 mg del patrón de tiofeno de 200 ppm. Para los tres primeros se utilizó como solvente 0.5 mL de agua deuterada, para el patrón de tiofeno se utilizó como solvente cloroformo deuterado. El empleo del equipo de RMN permitió obtener información de las constantes de acoplamiento (J) y los desplazamientos

químicos (δ) del LI nuevo de Merck y del LI regenerado permitiendo así comparar cada uno de estos valores y verificar si hubo un cambio de estos, lo cual indicaría la presencia de impurezas (compuestos azufrados).

3.2.10. Evaluación del LI regenerado en el proceso de extracción

Luego de haber sometido el LI sucio a diferentes métodos de limpieza, se evaluó la eficiencia del LI regenerado por cada método en un nuevo ciclo de extracción con la mezcla modelo de 200 ppm a las siguientes condiciones: relación molar (LI: azufrado) $1:4 \cdot 10^{-3}$, tiempo de extracción 30 minutos, velocidad de agitación 845 rpm y temperatura de extracción 27°C.

3.2.11. Extracción de compuestos azufrados aromáticos en una muestra de diésel enriquecido.

El diésel suministrado se enriqueció con cada compuesto azufrado aromático hasta llegar a una concentración de 150 ppm de todos los compuestos. Seguidamente se sometió al proceso de extracción con el LI [BMIM][BF₄] a las siguientes condiciones: relación molar LI: azufrado $1:4 \cdot 10^{-3}$, tiempo de extracción 30 minutos, velocidad de agitación 845 rpm y temperatura de extracción 27°C. Para determinar el porcentaje de remoción de cada compuesto azufrado en el diésel enriquecido luego del proceso de extracción con el LI, se prepararon tres patrones de compuestos azufrados aromáticos (tiofeno, 1-benzotiofeno, difenilsulfuro y dibenzotiofeno) de concentraciones (100, 145 y 190 ppm). Los análisis se realizaron en el Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas Medicinales Tropicales –CENIVAM mediante cromatografía de gases con detector fotométrico de llama, el cual es selectivo para el azufre. Las condiciones cromatográficas que se emplearon para realizar el análisis fueron las siguientes:

Columna DB-624 (30m×0,32 mm×1,8 μ m); Split 6:1; 60 °C, 8°C/min hasta 130 °C (5 min); 20 °C/min hasta 220 °C (9 min)

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

4.1 Determinación de las figuras de mérito para el método cromatográfico

Para cada uno de los compuestos se realizaron curvas de calibración presentadas en las tablas 4 y 5, con el fin de validar el método cromatográfico y de evaluar las mezclas modelo de 100 ppm y 200 ppm de compuestos azufrados aromáticos sometidos a procesos de extracción con el líquido iónico.

4.1.1. Linealidad

Las ecuaciones de linealidad que relacionan el área de los picos (A) con la concentración de las soluciones patrón (C), el valor estimado de la pendiente (V. estimado pendiente), y el valor estimado de punto de corte (V. estimado punto de corte) para las rectas obtenidas se encuentran en las tablas 4 y 5.

Tabla 4. Evaluación de la linealidad del método cromatográfico utilizado para la cuantificación de los compuestos de la mezcla modelo de concentración 200 ppm.

Compuesto	Ecuación de linealidad	V. estimado pendiente	V. estimado punto de corte	Error estándar de la pendiente	Error estándar del punto de corte	Coefficiente de correlación
Tiofeno	$A = 1173.76 * C - 20986.8$	1173.6	-20986.8	914.366	4.69575	0.999968
Benzotiofeno	$A = 1850.79 * C - 22962.0$	1850.79	-22962.0	35.0083	6816.89	0.999909
Dibenzotiofeno	$A = 2265.38 * C - 29922.9$	2265.38	-29922.9	15.2871	2976.74	0.999938
Difenil sulfuro	$A = 2339.32 * C - 10640.8$	2339.32	-10640.8	12.9882	2529.09	0.999909

Tabla 5. Evaluación de la linealidad del método cromatográfico utilizado para la cuantificación de los compuestos de la mezcla modelo de concentración 100 ppm.

Compuesto	Ecuación De linealidad	V. estimado pendiente	V. estimado punto de corte	Error estándar de la pendiente	Error estándar del punto de corte	Coefficiente de correlación
Tiofeno	$A = 1009.41 * C - 1842.87$	1009.41	-1842.87	13.4676	1311.22	0.999644
Benzotiofeno	$A = 1610.17 * C - 2848.67$	1610.17	-2848.67	17.8995	1742.72	0.999753
Dibenzotiofeno	$A = 1681.81 * C + 4035.21$	1681.81	4035.21	31.9105	3106.84	0.999281
Difenil sulfuro	$A = 2354.96 * C - 16217.2$	2354.96	-16217.2	32.7018	3183.88	0.999615

En ambos casos (para 100 ppm y 200 ppm) el rango de concentraciones manejadas se observó que el coeficiente de correlación fue cercano a 1, lo que indica que el modelo lineal es adecuado para describir los datos experimentales y que por lo tanto las dos variables implicadas (concentración y área) presentan una relación directamente proporcional como era esperado (tabla 4 y tabla 5).

A su vez, el método cromatográfico mostró una mayor sensibilidad hacia el dibenzotiofeno y el difenilsulfuro, ya que la pendiente obtenida para estos dos compuestos (1681.81 y 2354.96) en las dos curvas de calibración es mayor que la obtenida para el tiofeno y el benzotiofeno (1009.41 y 1610.17, respectivamente).

4.1.2. Límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ)

Para determinar los límites de detección y cuantificación de cada uno de los compuestos utilizados para elaborar las curvas de calibración, se utilizó el valor de la raíz del error cuadrático de la media (RMSE por sus siglas en inglés), la cual fue obtenida de los resultados de cada una de las curvas de calibración realizadas. Los resultados obtenidos para la curva de

calibración utilizada para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm y para la evaluar la mezcla modelo de 100 ppm se presentan en las tablas 6 y 7.

Tabla 6. Límites de detección y cuantificación de cada uno de los compuestos azufrados aromáticos utilizados para hace la curva de calibración realizada para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm.

Sustancia azufrada	RMSE	LOD	LOQ
Tiofeno	982.187	2.51	8.37
1-benzotiofeno	7322.51	11.87	39.56
Difenilsulfuro	2716.68	3.48	11.61
Dibenzotiofeno	3197.53	4.23	14.11

Tabla 7. Límites de detección y cuantificación de cada uno de los compuestos azufrados aromáticos utilizados para hace la curva de calibración realizada para evaluar la mezcla modelo de 100 ppm.

Sustancia azufrada	RMSE	LOD	LOQ
Tiofeno	1408.48	4.19	13.95
1-benzotiofeno	1871.98	3.39	11.63
Difenilsulfuro	3420.03	4.36	14.52
Dibenzotiofeno	3337.28	5.95	19.84

4.1.3. Precisión (Repetibilidad)

La evaluación de la repetibilidad para los tiempos de retención y áreas de los picos de los compuestos azufrados aromáticos se realizó por triplicado en el GC-FID utilizando las soluciones patrón de las curvas de calibración. Los datos obtenidos de área y tiempo de retención se usaron para calcular la desviación estándar, y posteriormente la desviación estándar relativa (RSD por sus siglas en inglés) en forma de porcentaje.

Los resultados de la evaluación de la repetibilidad para las curvas de calibración de tiofeno utilizadas para evaluar las mezclas modelos de 100 y 200 ppm, se presentan en las tablas 8 y 9 Los valores de RSD obtenidos fueron menores a 5.24% para las áreas y para los tiempos de

retención fueron menores de 0.025%. 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), quien establece que el nivel de aceptación máximo permitido de RSD es entre 10–15 %.

En el caso de los otros compuestos utilizados durante el estudio (Benzotiofeno, dibenzotiofeno y difenilsulfuro) se encontró que los valores de RSD estuvieron dentro del nivel de aceptación máximo permitido, como se muestra en los anexos A-F.

Tabla 8. Evaluación de la repetibilidad del método cromatográfico para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del tiofeno utilizada para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm.

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	50	1.834	38882.6	0.11	1.64
		1.835	39736.5		
		1.831	40158.4		
Patrón 2	100	1.835	94902.5	0.19	1.26
		1.829	96916.8		
		1.835	97088.4		
Patrón 3	150	1.835	154988.6	0.03	0.65
		1.834	154343.7		
		1.835	153015.1		
Patrón 4	200	1.831	214029.7	0.16	0.82
		1.834	214745.5		
		1.838	211405.5		
Patrón 5	250	1.835	272229.1	0.05	0.55
		1.834	270403.9		
		1.833	273379.9		
Patrón 6	300	1.837	331494.4	0.08	3.07
		1.838	352390.9		
		1.835	340515.9		

Tabla 9. Evaluación de la repetibilidad del método cromatográfico para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del tiofeno utilizada para evaluar la mezcla modelo de 100 ppm.

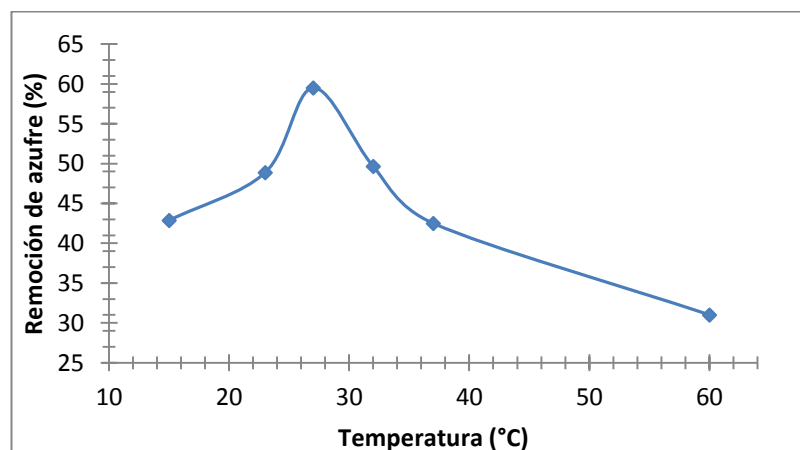
Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	25	1.819	24400.1	0.014	5.24
		1.816	26976.1		
		1.814	26441.1		
Patrón 2	50	1.832	47500.9	0.014	2.24
		1.834	45816		
		1.831	45610.2		
Patrón 3	75	1.817	72904.2	0.0087	1.82
		1.818	74772.6		
		1.820	75109.3		
Patrón 4	100	1.835	94902.5	0.019	1.26
		1.829	96916.8		
		1.835	97088.4		
Patrón 5	125	1.817	120310.9	0.025	4.21
		1.823	125088.6		
		1.814	114962		
Patrón 6	150	1.835	153015.1	0.0038	1.38
		1.834	154058.5		
		1.835	150030.4		

4.2. ENSAYOS PRELIMINARES

4.2.1. Efecto de la temperatura de extracción en la remoción de azufre

La temperatura de extracción juega un papel importante en el proceso de desulfurización extractiva, por lo tanto en este trabajo se estudió la influencia de la temperatura sobre el proceso de extracción líquido-líquido de azufre en el combustible modelo (tiofeno en isoocetano) utilizando el LI [BMIM][BF₄]. Para ello se realizaron experimentos a diferentes temperaturas (15, 23, 27, 32, 37 y 60°C) con una relación molar (LI: azufrado) $1:4 \cdot 10^{-3}$, un tiempo de extracción de 30 minutos, y una velocidad de agitación de 845 rpm. El porcentaje de remoción de azufre en cada experimento se muestra en la figura 12.

Figura 12. Remoción de azufre del combustible modelo (tiofeno de 200 ppm en isooctano) usando [BMIM][BF₄] a diferentes temperaturas de extracción (°C), (temperatura = 15-60°C, tiempo de extracción = 30 minutos, relación molar (LI: azufrado) 1:4*10⁻³, velocidad de agitación = 845 rpm).



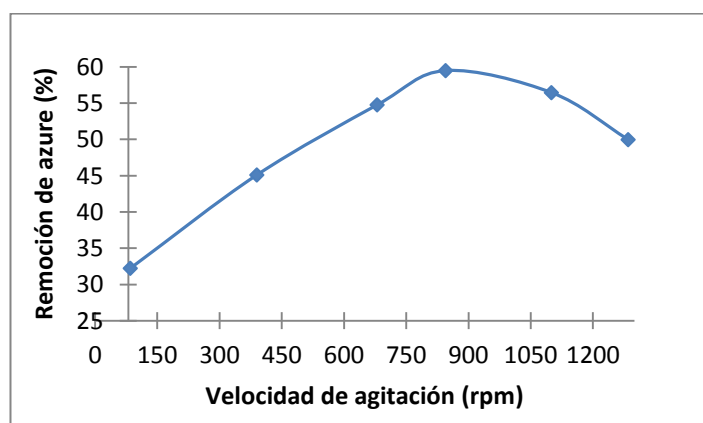
En la figura 12 se observa que al aumentar la temperatura de extracción de 15 a 27°C, el porcentaje de remoción de azufre aumentó de 42.87 % a 59,5 %, pero a temperaturas mayores de 27°C decreció este porcentaje. Este efecto puede ser atribuido a que cuando se aumenta la temperatura, la viscosidad del LI se reduce. Lo anterior, permite que el LI y el tiofeno tengan una mayor oportunidad de estar en contacto entre sí y de esta forma la eficiencia de remoción de tiofeno en el combustible modelo aumente. Cuando la temperatura excede los 27 °C, la eficiencia en la remoción de azufre empieza a disminuir bajando de 59.5% a 31% cuando las temperaturas son 27 y 60°C, respectivamente. Esta notable caída en la eliminación de azufre puede explicarse de la siguiente forma: Al aumentar la temperatura la estabilidad del LI es inferior, su viscosidad disminuye, y hay un decrecimiento de la transferencia de masa de los compuestos azufrados hacia el líquido iónico, estos factores hacen que la eficiencia de remoción de azufre no sufra grandes incrementos e incluso tienda a disminuir, como se ve en la figura 12. De lo anterior se deduce que la temperatura óptima de extracción es 27°C, temperatura a la cual se presentó el punto máximo de remoción de azufre en el combustible modelo, pasando de una concentración de 200 ppm de tiofeno a 81 ppm (59.5 % de remoción de azufre), lo cual indica que la extracción se puede hacer a temperatura ambiente,

favoreciendo a un menor consumo de energía; lo cual es ideal cuando se desea aplicar este tipo de procesos a escala industrial.

4.2.2. Efecto de la velocidad de agitación en la remoción de azufre

La extracción de azufre en el modelo combustible modelo (tiofeno en isooctano) con el LI [BMIM][BF₄] fueron llevados a cabo a diferentes velocidades de agitación (85, 390, 680, 845, 1100, y 1285 rpm), con una relación molar (LI: azufrado) $1:4 \cdot 10^{-3}$, un tiempo de extracción de 30 minutos, y una temperatura de 27 °C (temperatura óptima para el proceso de extracción determinada anteriormente) como se muestra en la figura 13.

Figura 13. Remoción de azufre del combustible modelo (tiofeno de 200 ppm en isooctano) usando [BMIM][BF₄] a diferentes velocidades de agitación. (Temperatura = 27°C, tiempo de extracción = 30 minutos, relación molar (LI: azufrado) $1:4 \cdot 10^{-3}$).



En la figura 13 se observa que el porcentaje de azufre removido en el combustible modelo aumentó de 32.2 % a 59.5 % al aumentar la velocidad de agitación de 85 rpm a 845 rpm. Sin embargo, a velocidades mayores de 845 rpm empezó una disminución del porcentaje de extracción, bajando de 59.5 % a 49.98 % al aumentar la velocidad de agitación de 845 rpm a 1285 rpm. Esto se debe a que al ir aumentando la velocidad de agitación hasta 845 rpm se presenta una mayor interacción entre la fase del LI y la fase del combustible modelo, pero a velocidades mayores de 845 rpm como 1100 o 1285 rpm, se empiezan a formar burbujas entre las dos fases que se rompen cuando termina la extracción lo cual impide o dificulta la

interacción entre ellas, presentándose una disminución en la eficiencia de eliminación de azufre durante el proceso de extracción. Por lo tanto, la velocidad de agitación más adecuada para el proceso de extracción es 845 rpm, presentando el mayor porcentaje de remoción de azufre como se muestra en la figura 13.

4.3. DISEÑO DE EXPERIMENTOS

4.3.1. Determinación de las condiciones óptimas para el proceso de extracción

Para el estudio del proceso de extracción de sustancias azufradas aromáticas con el LI, se utilizaron soluciones patrón de 200 y 100 ppm de tiofeno las cuales hicieron el papel de combustible modelo para la extracción con [BMIM][BF₄].

4.3.1.1. Diseño experimental para la extracción de compuestos azufrados aromáticos del combustible modelo de 200 ppm con el líquido iónico [BMIM][BF₄].

Para este diseño experimental se tuvieron en cuenta dos factores: tiempo de extracción y la relación molar (Líquido iónico: azufrado). Los resultados de este diseño se presentan en la tabla 10.

Tabla 10. Resultados del diseño experimental realizado con la solución patrón de 200 ppm y el líquido iónico [BMIM][BF₄].

Experimento	Bloque	Temperatura [°C]	rpm	Tiempo [min]	Relación molar	% Extracción	Promedio % Extracciones
1	1	27	845	30.0	1:9*10 ⁻⁴	25.65	26.85
14	2	27	845	30.0	1:9*10 ⁻⁴	28.05	
2	1	27	845	15.0	1:2*10 ⁻¹	8.16	8.79
17	2	27	845	15.0	1:2*10 ⁻¹	9.41	
3	1	27	845	30.0	1:4*10 ⁻³	59.5	58.89
16	2	27	845	30.0	1:4*10 ⁻³	58.29	
4	1	27	845	15.0	1:9*10 ⁻⁴	20.61	19.51
13	2	27	845	15.0	1:9*10 ⁻⁴	18.41	
5	1	27	845	45.0	1:9*10 ⁻⁴	7.56	8.20
15	2	27	845	45.0	1:9*10 ⁻⁴	8.85	
6	1	27	845	45.0	1:2*10 ⁻¹	19.88	21.18

11	2	27	845	45.0	1: 2*10 ⁻¹	22.48	
7	1	27	845	15.0	1:4*10 ⁻³	49.9	48.38
10	2	27	845	15.0	1:4*10 ⁻³	46.86	
8	1	27	845	45.0	1:4*10 ⁻³	52.1	51.58
12	2	27	845	45.0	1:4*10 ⁻³	51.06	
9	1	27	845	30.0	1: 2*10 ⁻¹	15.3	14.99
18	2	27	845	30.0	1: 2*10 ⁻¹	14.69	

En la tabla 10 se observa que a un tiempo de 15 minutos y una relación molar LI: azufrado 1:4*10⁻³ el porcentaje de remoción de azufre fue de 48.38%, el cual es inferior en comparación con los obtenidos para los tiempos de 30 y 45 minutos (58.89 y 51.58 %, respectivamente). Esto sucedió debido a que el tiempo de interacción entre las dos fases es muy corto y por lo tanto no es suficiente para alcanzar el mayor porcentaje de extracción. En el tiempo de 30 minutos y relación molar 1:4*10⁻³ se alcanzó el mayor porcentaje de extracción (58.89 % de azufre removido), considerándose éste como el tiempo óptimo para el proceso extractivo. A tiempos posteriores a 30 minutos, se observó una disminución en el porcentaje de extracción, disminuyendo de 58.89 a 51.58% en los tiempos de 30 y 45 minutos, respectivamente. Este último hecho se debió a que el líquido iónico se encontraba saturado y su capacidad extractiva se vio afectada. En varios estudios realizados por Dharaskar y colaboradores (2013), bajo condiciones similares se reporta que el tiempo de 30 minutos es suficiente para alcanzar el tiempo de equilibrio de extracción.

Al comparar las relaciones de volúmenes de líquido: azufrado manejadas durante el diseño se puede observar en la tabla 10 que a una relación molar 1:4*10⁻³ y tiempo 30 minutos se obtuvo el mayor porcentaje de extracción, siendo este del 58.89 %. Mientras que a las otras dos relaciones manejadas (1:9*10⁻⁴ y 1:2*10⁻¹) y a un tiempo de 30 minutos, se obtuvieron como porcentajes de extracción 26.85 y 14.99 %, respectivamente. Esta diferencia en los porcentajes de extracción entre los obtenidos para la relación molar 1:4*10⁻³ y los de las otras dos relaciones se puede explicar desde el hecho de que a una relación molar 1:4*10⁻³ se logró un mayor contacto entre las dos fases (LI y solución patrón de tiofeno).

Aunque se esperaba que la relación molar 1:2*10⁻¹ fuera la mejor debido a que se utilizaba mayor cantidad de líquido iónico y a que en numerosos estudios entre ellos los realizados por Asumana y colaboradores (2013) los cuales reportan altos porcentajes de extracción a esta relación molar bajo condiciones similares de temperatura y tiempo de extracción; a relaciones

molares superiores a $1:4 \cdot 10^{-3}$ no se obtuvieron buenos porcentajes de extracción, debido a que al haber un mayor volumen en el colector de vidrio utilizado para el proceso de extracción, el agitador de vidrio no alcanzaba a agitar ambas fases en su totalidad, impidiendo una correcta interacción entre las dos. Para verificar esta hipótesis se realizaron una serie de experimentos con la solución patrón de 100 ppm de tiofeno, cuyos resultados se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Porcentajes de extracción obtenidos al utilizar volúmenes inferiores a 1mL de LI y tiofeno.

Relaciones molares (LI: azufrado)	Porcentaje de extracción (%)
$1:4 \cdot 10^{-4}$ (0.5 mL)	37.52%
$1:1 \cdot 10^{-4}$ (0.5 mL)	71.12%
$1:2 \cdot 10^{-2}$ (0.75mL)	45.96%

En los experimentos realizados se buscó comparar tres relaciones molares (entre ellas la $1:4 \cdot 10^{-4}$) manejando volúmenes finales iguales (1.5 mL), con el fin de verificar que a menores cantidades el sistema de extracción funciona mejor, y la relación $1:4 \cdot 10^{-4}$, logró mejores resultados que la relación molar $1:2 \cdot 10^{-4}$. Los resultados que se obtuvieron muestran que manejando esos volúmenes la relación másica $1:4 \cdot 10^{-4}$ si logra el mejor porcentaje de extracción. A pesar de este hecho, el volumen que se manejó para la realización de los experimentos del diseño fue 1mL debido a que a volúmenes menores como los usados para comprobar la hipótesis planteada, se obtenía una cantidad muy pequeña de compuesto azufrado después del proceso de extracción, lo cual dificultaba el monitoreo del proceso de extracción por medio del GC-FID. Además, no es viable usar grandes cantidades de líquidos iónicos, debido a su alto costo, lo cual implicaría una gran inversión de dinero al utilizarlo en aplicaciones industriales.

4.3.1.2. Diseño experimental para la extracción de compuestos azufrados aromáticos del combustible modelo de 100 ppm con el líquido iónico [BMIM][BF₄].

Para este diseño se tuvieron en cuenta los mismos factores (tiempo y relación molar) que para el diseño experimental de 200 ppm. Los resultados que se obtuvieron en los distintos experimentos realizados se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Resultados del diseño experimental realizado con la solución patrón de 100 ppm y el líquido iónico [BMIM][BF₄].

Experi- mento	Bloque	Temperatura [°C]	rpm	Tiempo [min]	Relación molar	% Extracción	Promedio % Extracciones
1	1	27	845	15.0	1:2*10 ⁻⁴	28.12	27.84
11	2	27	845	15.0	1:2*10 ⁻⁴	27.56	
2	1	27	845	30.0	1:4*10 ⁻⁴	31.81	28.94
12	2	27	845	30.0	1:4*10 ⁻⁴	26.06	
3	1	27	845	15.0	1:4*10 ⁻⁴	15.81	18.92
16	2	27	845	15.0	1:4*10 ⁻⁴	22.02	
4	1	27	845	45.0	1:2*10 ⁻⁴	36.89	36.86
14	2	27	845	45.0	1:2*10 ⁻⁴	34.83	
5	1	27	845	15.0	1:1*10 ⁻⁴	2.81	4.62
13	2	27	845	15.0	1:1*10 ⁻⁴	6.42	
6	1	27	845	30.0	1:1*10 ⁻⁴	14.49	14.14
15	2	27	845	30.0	1:1*10 ⁻⁴	13.78	
7	1	27	845	30.0	1:2*10 ⁻⁴	59.04	61.18
17	2	27	845	30.0	1:2*10 ⁻⁴	63.31	
8	1	27	845	45.0	1:4*10 ⁻⁴	2.14	2.32
10	2	27	845	45.0	1:4*10 ⁻⁴	2.49	
9	1	27	845	45.0	1:1*10 ⁻⁴	11.3	11.78
18	2	27	845	45.0	1:1*10 ⁻⁴	12.26	

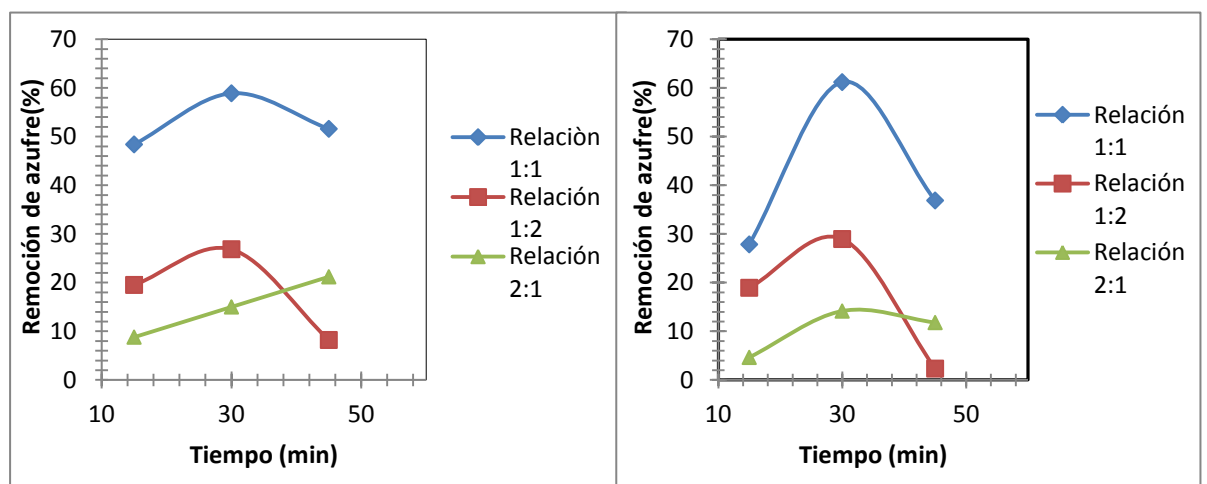
En la tabla 12 se observa que los porcentajes obtenidos en este diseño para los tiempos manejados (15, 30, y 45 minutos) y utilizando una relación molar 1:2*10⁻⁴ fueron: 27.84, 61.18, 36.86%, respectivamente. Los porcentajes ya mencionados presentan una tendencia similar a

los obtenidos en el diseño de 200 ppm, obteniendo así el mayor porcentaje (61.18%) a un tiempo de 30 minutos y relación molar $1:2 \cdot 10^{-4}$.

Para las tres relaciones molares ($1:2 \cdot 10^{-4}$, $1:4 \cdot 10^{-4}$, y $1:1 \cdot 10^{-4}$) utilizadas y a un tiempo de 30 minutos se obtuvieron los siguientes porcentajes: 61.18, 28.94, y 14.14 %, respectivamente. Estos porcentajes presentan una tendencia similar a los obtenidos en el diseño de 200 ppm, confirmando de nuevo que a una relación molar $1:2 \cdot 10^{-4}$ y a un tiempo de 30 minutos, se obtiene el mayor porcentaje de extracción (61.18%).

En la figura 14, se puede observar la influencia de la relación molar LI: azufrado y tiempo de extracción en el porcentaje de extracción para los dos diseños experimentales (100 y 200 ppm). Con base en esta figura se puede confirmar lo dicho previamente a partir de las tablas 10 y 12, donde las condiciones óptimas para lograr el mayor porcentaje se obtuvieron a un tiempo de 30 minutos y una relación molar $1:4 \cdot 10^{-3}$ y $1:2 \cdot 10^{-4}$ respectivamente.

Figura 14. Influencia de la relación molar LI: azufrado y tiempo de extracción en la remoción de sustancias azufradas aromáticas en soluciones de, (14a) 200 ppm de tiofeno con el LI [BMIM][BF₄] y, (14b) 100 pm de tiofeno con el LI [BMIM][BF₄].



4.3.2. Análisis estadístico de los resultados de los diseños de experimentos

4.3.2.1 Diseño de experimentos realizado utilizando la solución patrón de 200ppm y el líquido iónico [BMIM][BF₄]

Para contrastar la normalidad del conjunto de datos obtenidos para la extracción de compuestos azufrados aromáticos usando el líquido iónico [BMIM][BF₄], se utilizó el test de Kolmogorov-Smirnov(K-S) (Guisande, 2006), el cual plantea que si el diagnóstico de la p-valor K-S es mayor a 0.05, la hipótesis nula de que la muestra ha sido extraída de una población con distribución de probabilidad normal no es rechazada y se concluye que los datos siguen una distribución normal, haciendo posible el análisis estadístico de los mismos, mediante el análisis de varianza ANOVA.

El test de Kolmogorov-Smirnov aplicado a los datos de porcentaje de extracción de compuestos aromáticos (tiofeno) obtenidos en el primer diseño experimental (200ppm) utilizando el [BMIM][BF₄], arrojó como diagnóstico un P-valor de Kolmogorov-Smirnov de 0.562809, siendo mayor a 0.05, indicando que los resultados obtenidos corresponden a una distribución normal y que pueden ser analizados mediante un análisis de varianza ANOVA.

Los resultados del análisis de varianza ANOVA para los experimentos realizados con la solución patrón de 200 ppm y con el líquido iónico [BMIM][BF₄], se presentan en la tabla 13. De acuerdo a lo registrado en esta tabla, el único valor de P que fue menor a 0.05 fue el valor obtenido para la relación molar, indicando esto que este factor presenta una gran influencia sobre la variable de respuesta (porcentaje de extracción). Los valores para la tabla 11 fueron estimados para un límite de confianza del 95% y mediante el software estadístico Statgraphics.

Tabla 13. Resultados del análisis de varianza, ANOVA aplicado al diseño experimental de 200 ppm de tiofeno.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Tiempo	0.8427	1	0.8427	0.03	0.8758
B:Relacion molar	4047.65	1	4047.65	122.92	0.0000
AB	70.7455	1	70.7455	2.15	0.1707

4.3.2.2. Diseño de experimentos realizado utilizando la solución patrón de 100 ppm y el líquido iónico [BMIM][BF₄]

Para contrastar la normalidad del conjunto de datos obtenidos para la extracción de compuestos azufrados aromáticos usando el líquido iónico [BMIM][BF₄], se utilizó al igual que para el diseño anterior el test de Kolmogorov-Smirnov (K-S). Los resultados del test arrojaron como diagnóstico un P-valor de Kolmogorov-Smirnov de 0.789944, siendo mayor a 0.05, indicando que los resultados obtenidos corresponden a una distribución normal y que pueden ser analizados mediante un análisis de varianza ANOVA como se hizo para el diseño anterior.

Los resultados del análisis de varianza ANOVA para los experimentos realizados con la solución patrón de 100 ppm y con el líquido iónico [BMIM][BF₄], se presentan en la tabla 13. De acuerdo a lo registrado en esta tabla, el único valor de P que fue menor a 0.05 fue el valor obtenido para la relación molar, indicando esto que este factor presenta una gran influencia sobre la variable de respuesta (porcentaje de extracción). Los valores para la tabla 14 fueron estimados para un límite de confianza del 95% y mediante el software estadístico Statgraphics.

Tabla 14. Resultados del análisis de varianza, ANOVA aplicado al diseño experimental de 200 ppm de tiofeno.

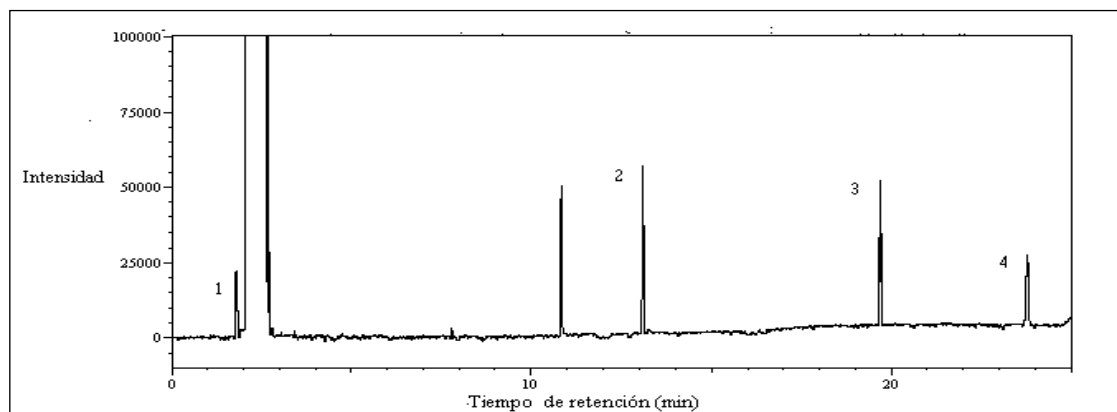
<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Tiempo	0.667408	1	0.667408	0.01	0.9258
B:Relación molar	2966.99	1	2966.99	40.42	0.0001
AB	0.365513	1	0.365513	0.00	0.9450

4.4. Extracción de compuestos azufrados aromáticos en dos mezclas modelo de 200 y 100 ppm con el líquido iónico [BMIM][BF₄]

Las dos mezclas modelo de compuestos azufrados aromáticos (tiofeno, 1-benzotiofeno, dibenzotiofeno y difenil sulfuro) de concentraciones (200 y 100 ppm) se sometieron al proceso de extracción con el LI, a las condiciones que arrojaron el mejor porcentaje de remoción de azufre en el diseño de experimentos, las cuales fueron relación molar 1:4*10⁻³, tiempo de extracción 30 minutos, velocidad de agitación 845 rpm y temperatura de extracción 27°C. En la

figura 15 y tabla 15 se muestra el perfil cromatográfico y los datos cromatográficos de los compuestos azufrados en la mezcla modelo de 200 ppm.

Figura 15. Perfil cromatográfico de la mezcla modelo de compuestos azufrados de 200 ppm



Fuente: Datos obtenidos por los autores y el *software GC-Solution*

Tabla 15. Datos cromatográficos de los compuestos azufrados de la mezcla modelo de 200 ppm.

Señal	Compuesto	Tiempo Retención (min)	Área (cm)
1	Tiofeno	1.81	77400.4
2	Benzotiofeno	13.11	122192.6
3	Difenilsulfuro	19.67	132269.1
4	Dibenzotiofeno	23.76	111607.2

Fuente: Datos obtenidos por los autores y el *software GC-Solution*

A partir de las áreas de cada pico y de las ecuaciones obtenidas de las curvas de calibración para cada compuesto azufrado (tabla 16) se halló el porcentaje de remoción de cada compuesto azufrado en las mezclas modelo (100 y 200 ppm) en un ciclo de extracción como se indica en la tabla 16.

Tabla 16. Porcentajes de remoción de compuestos azufrados aromáticos en las mezclas modelo de 200 y 100 ppm.

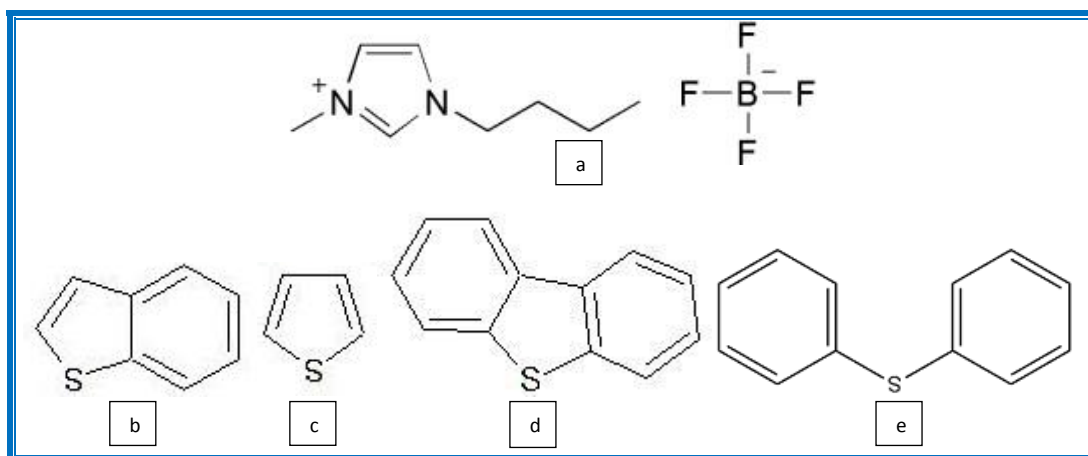
Compuestos azufrados en las mezclas modelo	Remoción de azufre en la mezcla de 200 ppm (%)	Remoción de azufre en la mezcla de 100 ppm (%)
Tiofeno	50,03	52,4
Benzotiofeno	53,12	64,8
Difenilsulfuro	23,78	44,8
Dibenzotiofeno	59,17	69,81

Fuente: Datos obtenidos por los autores

En la tabla 16 se observa que el LI [BMIM][BF₄] presenta una buena capacidad para extraer compuestos azufrados aromáticos presentes en las mezclas modelo de 200 y 100 ppm con porcentajes mayores al 20%. Esta capacidad que tiene el LI para extraer compuestos azufrados aromáticos es debido a que la mezcla de líquido iónico y compuestos azufrados puede formar clatratos líquidos que atrapan dentro de su estructura a los compuestos azufrados (Holbrey, 2003). Otra razón está relacionada con la similitud en la estructura aromática planar del catión y los compuestos azufrados aromáticos, en donde el del anillo [BMIM]⁺ y el anillo tiofénico se encuentran paralelos entre sí y se producen fuertes interacciones π - π (LÜ et al, 2012).

Las interacciones dominantes durante el proceso de extracción son las interacciones π - π y puentes de hidrógeno. El enlace formado entre el catión y el compuesto azufrado es de la forma C-H ([BMIM]⁺) π (compuesto azufrado aromático) siendo C, el carbono que se encuentra entre los dos átomos de nitrógeno en el catión imidazolio. Por otro lado el enlace formado por el compuesto azufrado y el anión es de la forma H (Compuestos azufrado aromático)—F ([BF₄]) (LÜ et al, 2012).

Figura 16. Estructura de las sustancias empleadas, (a) Li [BMIM][BF₄], (b) Benzotiofeno, (c)Tiofeno, (d) Dibenzotiofeno, (e)Difenilsulfuro.



En la tabla 16 también se observa diferencias relativamente grandes en el porcentaje de extracción de cada compuesto azufrado, en donde el mayor porcentaje de remoción se obtuvo para el dibenzotiofeno (56.10 % y 66.81 %) en la mezclas modelo de 200 y 100 ppm, y el menor porcentaje de remoción fue para el difenilsulfuro con porcentajes de remoción de 20.78 % y 40.8 % en la mezclas modelo de 200 y 100 ppm. Estas diferencias, se pueden explicar con base en las diferencias de densidad electrónica π entre los compuestos azufrados aromáticos (Dharaskar et al, 2012) y a la estructura que presentan como se puede observar en la figura 16. El DBT posee la densidad electrónica π más polarizable, a la cual le sigue en orden decreciente el benzotiofeno, y tiofeno. Este orden decreciente de densidad electrónica π aromática, es el mismo orden en el cual disminuye la eficiencia de extracción de cada compuesto azufrado. Para el caso del difenilsulfuro, el cual es el compuesto que menos se extrajo en el proceso de extracción, este menor porcentaje se puede explicar con base a la estructura que presenta, ya que el LI presenta una estructura plana y este presenta una estructura en la cual tiene libre rotación, lo cual dificulta la interacción entre ellos, lo que no ocurre con los otros compuestos azufrados aromáticos, los cuales presentan una estructura planar muy similar a la del LI.

El porcentaje de remoción de cada compuesto azufrado es mayor en la mezcla modelo de 100 ppm que en la mezcla de 200 ppm, esto se debe a que el contenido de azufre total presente en la mezcla modelo de 100 ppm es menor que en la otra mezcla, lo cual permite que el LI

extraiga más azufre de la fase del combustible modelo y no se sature tan rápido como ocurre con la mezcla de 200 ppm.

4.5. Reciclaje y regeneración del líquido iónico [BMIM][BF₄]

Debido al alto costo del líquido iónico, la regeneración y el reciclaje del LI son de vital importancia para poder aplicar este tipo de proceso extractivos a escala industrial.

4.5.1. Reciclaje del líquido iónico [BMIM][BF₄] sin regeneración

En este trabajo se estudió la eficiencia de remoción de azufre en la mezcla modelo de 200 ppm con el LI [BMIM][BF₄] sin regeneración con las siguientes condiciones: relación molar $1:4 \cdot 10^{-3}$ tiempo de extracción 30 minutos, velocidad de agitación 845 rpm, y temperatura de extracción 27°C. Los resultados se muestran en la tabla 17.

Tabla 17. Reciclaje del LI [BMIM][BF₄] sin regeneración.

Compuestos azufrados en el combustible modelo	Remoción de azufre (%)		
	1 ^{er} ciclo (LI nuevo)	2 ^{do} ciclo (LI reutilizado 1 vez)	3 ^{er} ciclo (LI reutilizado 2 veces)
Tiofeno	50,03	11,57	3,85
1-Benzotiofeno	53,12	12,66	4,91
Difenilsulfuro	23,78	-----	-----
Dibenzotofeno	59,17	39,24	26,2

En la tabla 17 se muestra que el LI [BMIM][BF₄] es capaz de eliminar DBT del combustible modelo (mezcla modelo de 200 ppm) sin regeneración, removiendo un porcentaje de 56.03 %, 39,24 % y 26,2 % en el primer, segundo, y tercer ciclo, siendo reutilizado hasta dos veces. Para el 1-benzotiofeno y tiofeno se observa que la tasa de remoción de azufre disminuye rápidamente pasando de remover 48,74 % y 47.73 % de azufre con el LI nuevo a remover 12,66 % y 11,57 % siendo reutilizado solo una vez. En el caso del difenilsulfuro en el primer y

segundo reciclaje del LI, este no logra extraer nada de este compuesto azufrado debido a que de los cuatro compuestos azufrados estudiados en el combustible modelo, este es el que presenta la menor densidad electrónica π , lo cual indica que es el compuesto que menos extrae el LI como se observa en la tabla 17. De lo anterior, se puede concluir que el LI se puede reciclar hasta dos veces obteniendo buenos porcentajes de extracción para el DBT y bajos porcentajes para los demás compuestos azufrados, debido a que después de dos ciclos de reciclaje el LI se satura, y reduce su eficiencia en la extracción.

4.5.2. Regeneración del Líquido iónico [BMIM][BF₄]

Luego de someter el LI sucio a los tres métodos de limpieza descritos en el capítulo de la metodología, el LI regenerado por cada uno de los tres métodos se sometió a un nuevo proceso de extracción con la mezcla modelo de 200 ppm con una relación molar $1:4 \cdot 10^{-3}$, tiempo de extracción 30 minutos, velocidad de agitación 845 rpm y temperatura de extracción 27°C. Los porcentajes de extracción de azufre se muestran en la tabla 18.

Tabla 18. Remoción de azufre del LI nuevo y regenerado por los tres métodos de limpieza en la mezcla modelo de 200 ppm.

Remoción de azufre (%)				
	Tiofeno	Benzotiofeno	Difenilsulfuro	Dibenzotiofeno
LI nuevo	50,03	53,12	23,78	59,17
Método 1	37	40	18,77	33,1
Método 2	50,1	50,98	22	59
Método 3	48,2	50,2	19	57

De la tabla 18, se puede analizar que el mayor porcentaje de remoción de azufre se obtuvo con el LI regenerado mediante el método de limpieza 2, con porcentajes de remoción (50.1, 50.98, 22 y 59 %) cuyos valores son muy cercanos a los porcentajes obtenidos con el LI nuevo; estos resultados indican que el proceso de regeneración no cambia las propiedades del LI. En la tabla 18 también se puede observar que el método de limpieza menos eficiente para regenerar el LI sucio es el método de limpieza 1, ya que utilizando el LI regenerado en este método se observa una disminución en la eficiencia del LI para extraer compuestos azufrados disminuyendo de

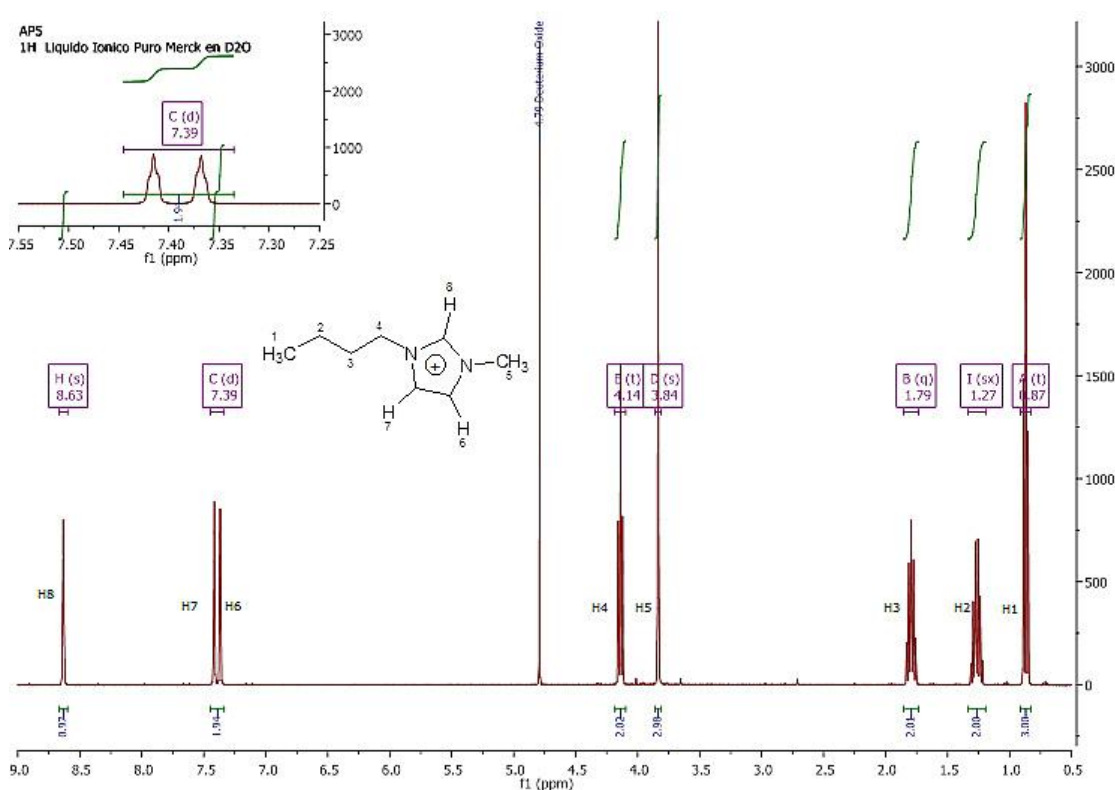
50.03 % a 37% para el tiofeno y 59.17 % a 33.1 % para el dibenzotiofeno. Los resultados anteriormente descritos confirman el análisis obtenido mediante RMN, en el cual se obtuvo que el método de limpieza que logró el LI regenerado con alta pureza es el método 2, permitiendo obtener el mayor porcentaje de remoción de azufre luego de ser regenerado por este método.

4.5.2.1. Caracterización del LI [BMIM][BF₄] regenerado

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

Después de que el LI [BMIM][BF₄] de Merck fue utilizado en un ciclo de extracción para remover azufre en la mezcla modelo de 200 ppm, se sometió a tres métodos de limpieza diferentes. El LI regenerado por cada método se caracterizó por RMN-H para estudiar su estructura, comparando los desplazamientos químicos (δ) y las constantes de acoplamiento (J) del LI regenerado con los valores del espectro del LI nuevo y sucio. El espectro de RMN del LI de Merck se muestra en la figura 17, los demás espectros se muestran en los anexos H-L

Figura 17. ¹H-RMN de LI [BMIM][BF₄] de Merck



Fuente: Espectro obtenido por los autores mediante el *software* MestreNova

Del espectro de RMN del LI [BMIM][BF₄] de Merck se observa que aparecen 8 señales, las cuales corresponden a los ocho tipos de hidrógeno distintos que existen en la molécula del LI [BMIM][BF₄], las cuales se nombran como (H1, H2, H3, H3, H4, H5, H6, H7 y H8) en el espectro. Cada protón de la molécula [BMIM][BF₄] es representado por diferentes desdoblamientos de señales: singlete (s), doblete (d), triplete (t), quintuplete (q) y sextuplete (sx) que se originan cuando los espines magnéticos de dos tipos diferentes de protones interaccionan entre sí, acoplándose magnéticamente.

Para estudiar la pureza del LI regenerado con cada método de limpieza se compararon los desplazamientos químicos (δ) y las constantes de acoplamiento (J) del LI regenerado con los valores del espectro del LI nuevo y sucio como se muestra en la tabla 19.

Tabla 19. Desplazamientos químicos (δ) y constantes de acoplamiento (J) de RMN de protones del LI [BMIM][BF₄] de merck, LI sucio y el líquido regenerado por los tres métodos de limpieza.

Desplazamientos químicos δ [ppm]								
Sustancias analizadas	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
LI de merck	0.87	1.27	1.79	4.14	3.84	7.43	7.39	8.63
LI regenerado por método 1	0.86	1.25	1.79	4.13	3.83	7.42	7.37	8.63
LI regenerado por método 2	0.85	1.24	1.77	4.12	3.81	7.36	7.40	8.63
LI regenerado por método 3	0.86	1.25	1.78	4.13	3.82	7.42	7.37	8.63
LI sucio	0.86	1.26	1.79	4.13	3.83	7.42	7.37	8.63
constantes de acoplamiento J (Hz)								
LI de merck	7.4	7.4	7.3	7.2	----	19.0	19.0	---
LI regenerado por método 1	7.4	7.4	14.9	7.2	----	19.2	19.1	---
LI regenerado por método 2	7.4	7.5	7.2	7.1	----	19.7	19.6	---
LI regenerado por método 3	7.4	7.4	14.9	7.2	---	19.3	19.3	---
LI sucio	7.4	14.8	14.9	7.2	---	19.2	19.2	---

Fuente: datos obtenidos por los autores mediante el *software* MestreNova

En la tabla 19 se observa que al comparar los desplazamientos químicos (δ) de cada señal de RMN de protón del LI Merck con el LI regenerado por los tres métodos, hay un ligero desplazamiento químico de las señales, una evidencia de ello se puede ver en la señal correspondiente al H5 del LI de Merck y el H5 del LI regenerado por los métodos 1, 2 y 3, en los cuales se presenta un desplazamiento de 3.84 ppm a 3.83, 3.81 y 3.82 ppm, respectivamente. En general, puede observarse que los protones del anillo del catión [BMIM]⁺ en el LI se mueven a campo alto cuando hay presencia de compuestos azufrados como se puede observar en los desplazamientos químicos del LI sucio, el cual se desplazó de 7.39 a 7.38 Hz para la señal de H7. Este cambio en los desplazamientos químicos pueden deberse a factores como: el efecto de la corriente del anillo aromático (es decir interacción π - π); el efecto del enlace de hidrógeno debido a la donación de enlace de H del catión imidazolio del LI al átomo de azufre del tiofeno; la interacción CH- π entre el catión y el tiofeno; el efecto de los aniones; efecto de la dilución; entre otros (Su et al., 2004).

Las diferencias en los desplazamientos químicos de cada LI regenerado comparado con el LI Merck no son tan marcadas, mientras que al analizar las constantes de acoplamiento (J) y compararlas entre el LI nuevo, sucio y el LI regenerado, hay una gran diferencia entre ellas, como puede observarse para la señal del H3, en donde el valor de J para el LI nuevo es 7.3 Hz, mientras que para el LI regenerado por los métodos 1, 2, y 3 son 14.9, 7.2 y 14.9 Hz respectivamente, lo cual indica que hay un cambio en las distancias de los picos de la señal del H3 cuando el líquido es regenerado por los métodos de limpieza 1 y 3, además al comparar estas constantes de acoplamiento con las del LI sucio se observa que son muy similares, confirmando la presencia de compuestos azufrados en el líquido regenerado por los métodos de limpieza 1 y 3. Mientras que al comparar las constantes de acoplamiento del LI regenerado por el método 2 con las J del LI nuevo, no hay cambio significativo entre estos valores como se muestra en la parte sombreada con azul de la tabla 19. También, al analizar el espectro de cada LI regenerado y compararlo con el LI nuevo se puede observar un cambio en la multiplicidad de los picos, como se puede observar en las figuras 18 y 19.

Figura 18. Multiplicidad de los picos de la señal del H7 y H6 en (a) LI [BMIM][BF₄] nuevo, (b) LI regenerado por método 1, (c) LI regenerado por método 2, (d) LI regenerado por método 3.

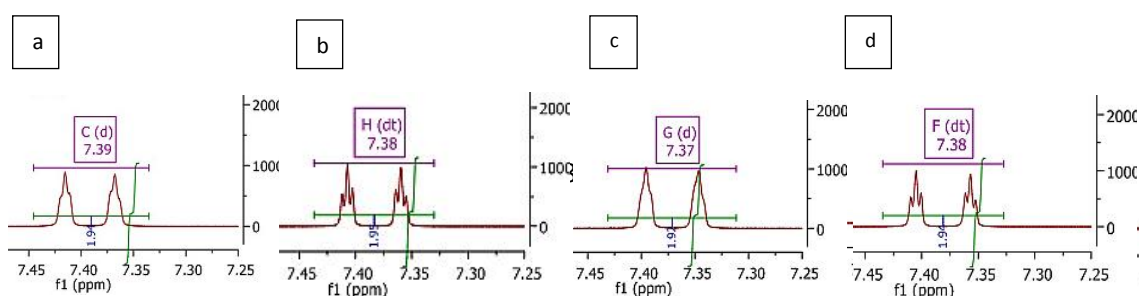
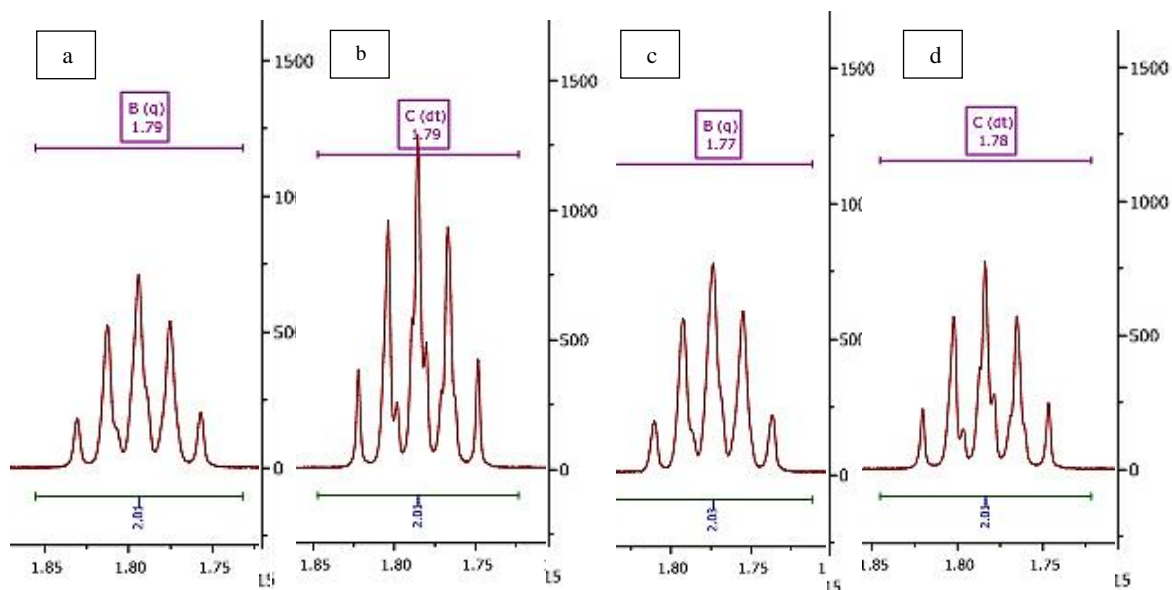


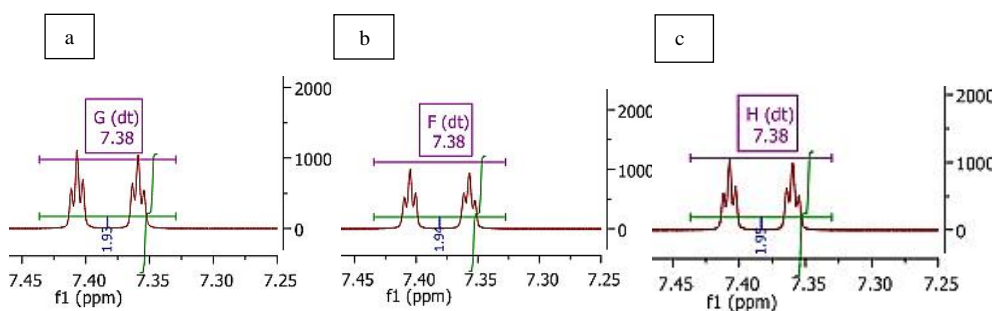
Figura 19. Multiplicidad de los picos de la señal del H3 en (a) LI [BMIM][BF₄] nuevo, (b) LI regenerado por método 1, (c) LI regenerado por método 2, (d) LI regenerado por método 3.



Fuente: Espectros obtenidos por los autores mediante el *software* MestreNova

Al comparar el espectro del LI nuevo con el LI regenerado por medio de los métodos de limpieza 1 y 3, se observa un cambio en la multiplicidad de los picos en la señal del H7 y H6 (figura 18) y la señal del H3 (figura 19), en donde la señal de H3 en el LI Merck es un quintuplete, mientras que en el LI regenerado por los métodos 1 y 3 es un doblete de tripletes. Lo mismo se observa para la señal del H7 y H6, la cual en el LI de Merck era un doblete y en el LI regenerado por los métodos 1 y 3 pasa a ser un doblete de tripletes. Los cambios que se presentan en las constantes de acoplamiento (J) y multiplicidad de picos del LI regenerado por los métodos son debido a cambios en la estructura del LI (método 1) causado por la interacción del LI con el solvente (metanol) empleado para la limpieza, también se deben a cambios en el ambiente químico (presencia de sustancias azufradas), las cuales se pueden evidenciar al comparar las señales del H3, H6 Y H7 del LI sucio con la señales que se obtuvieron para el LI regenerado por el método 1 y 3 (Tabla 19), también se puede evidenciar en la similitud de la multiplicidad de las señales del H7 y H6 del LI sucio con las señales del LI regenerado por los métodos 1 y 3, como se muestra en la figura 20.

Figura 20. Multiplicidad de los picos de la señal del H7 y H6 en (a) LI [BMIM][BF₄] sucio, (b) LI regenerado por método 1, (c) LI regenerado por método 3.



Fuente: Espectros obtenidos por los autores mediante el *software* MestreNova

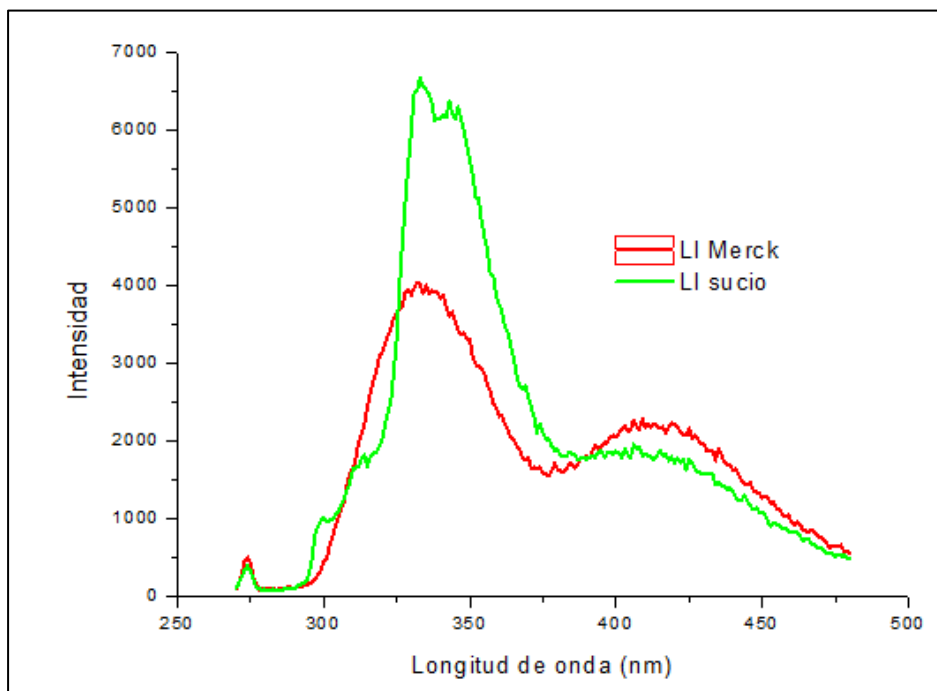
En la figura 20 se puede observar que la multiplicidad de los picos H7 y H6 del LI regenerado por el método de limpieza 1 y 3 es igual a la del LI sucio (doblete de triplete), lo cual evidencia un cambio químico del LI regenerado debido a la presencia de los compuestos azufrados, indicando que estos métodos no lograron regenerar el LI con una alta pureza, quedando trazas de ellos. Finalmente la multiplicidad de los picos de la señal H3, H6 y H7 del LI regenerado por el método de limpieza 2 no cambia al compararlo con la del LI nuevo (figura 18 y 19), lo cual indica que el método que permitió regenerar el LI sucio con una alta pureza fue el método de limpieza 2.

4.5.2.1.2. Análisis de fluorescencia molecular del LI [BMIM][BF₄]

A los LIs sometidos a los diferentes métodos de limpieza se les realizó análisis de fluorescencia molecular para determinar la presencia de impurezas (compuestos azufrados). Adicionalmente, se les realizó este mismo análisis a una solución de 12000 ppm de dibenzotiofeno.

En la figura 21 se realizó una comparación del espectro del líquido iónico Merck y el espectro del líquido iónico sucio. Al realizar esta comparación se observa que el líquido puro sufrió un aumento en la intensidad de fluorescencia de su banda principal, debido a la presencia de impurezas, que en este caso serían mayoritariamente compuestos azufrados aromáticos.

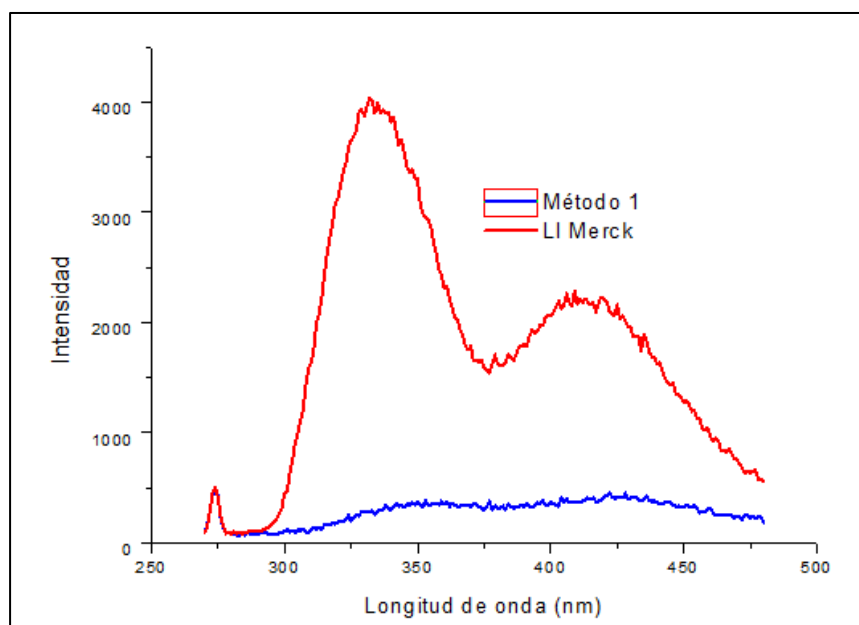
Figura 21. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del [BMIM][BF₄] Merck y el [BMIM][BF₄] sucio.



Fuente: Espectro tomado por el autor del equipo Photon technology internacional.

Al comparar el espectro de fluorescencia del líquido iónico puro (Merck), con el líquido iónico sometido al método 1 en el cual se usó metanol, se observa una gran disminución en la intensidad, la cual puede ser atribuida al fenómeno “quenching” de fluorescencia o de atenuación de fluorescencia, el cual es definido como cualquier proceso que disminuye la intensidad de fluorescencia de un determinado fluoróforo (Lakowicz, 2006), en este caso el catión imidazolio presente en el líquido iónico. Este fenómeno se da como resultado de las interacciones del estado excitado del fluoróforo con otras moléculas, por ejemplo un solvente, y durante el tiempo que interaccionan ocurre una transferencia de energía del fluoróforo a la otra molécula, mediante un proceso no radiativo (Lakowicz, 2006). Esta transferencia de energía disminuye la intensidad de fluorescencia del fluoróforo, lo cual se observa en la figura 22.

Figura 22. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del [BMIM][BF₄] Merck y el [BMIM][BF₄] sometido al primer método de limpieza.



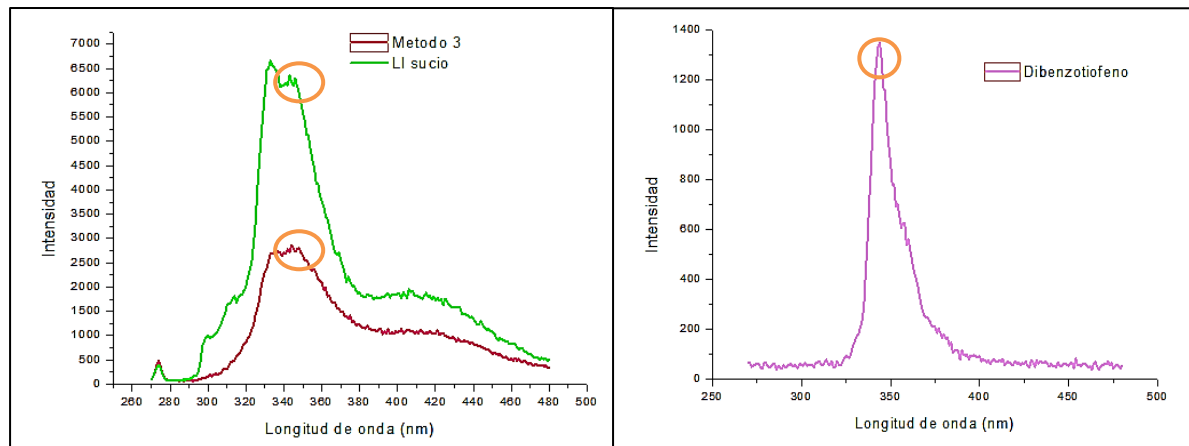
Fuente: Espectro tomado por el autor del equipo Photon technology international.

Según se reporta en estudios realizados por Chang y colaboradores mediante espectroscopia de infrarrojo, el metanol perturba significativamente las interacciones líquido iónico-líquido iónico asociadas con la región donde se encuentra el catión imidazolio. Además, este solvente facilita la disociación del anión y el catión, y adiciona cambios en la organización estructural del [BMIM][BF₄] por la introducción de una nueva interacción metanol-imidazolio (Chang et al, 2008), la cual implica la formación de puentes de hidrógeno. La presencia de esta interacción es una evidencia más de que el metanol altera diferentes propiedades del líquido iónico entre ellas su capacidad de fluorescencia.

Los espectros de emisión de fluorescencia molecular del líquido iónico sucio y sometido a los métodos 2 y 3, son mostrados en las figuras 23a y 24a.

En la figura 23a se observa claramente la presencia de una señal en 344 nm tanto en el espectro del líquido iónico sucio como en el espectro obtenido del líquido iónico sometido al método de limpieza 3. Esta señal corresponde con la señal del dibenzotiofeno (Figura 23b), lo cual indica que durante el método de limpieza no se logró la eliminación total de este compuesto azufrado.

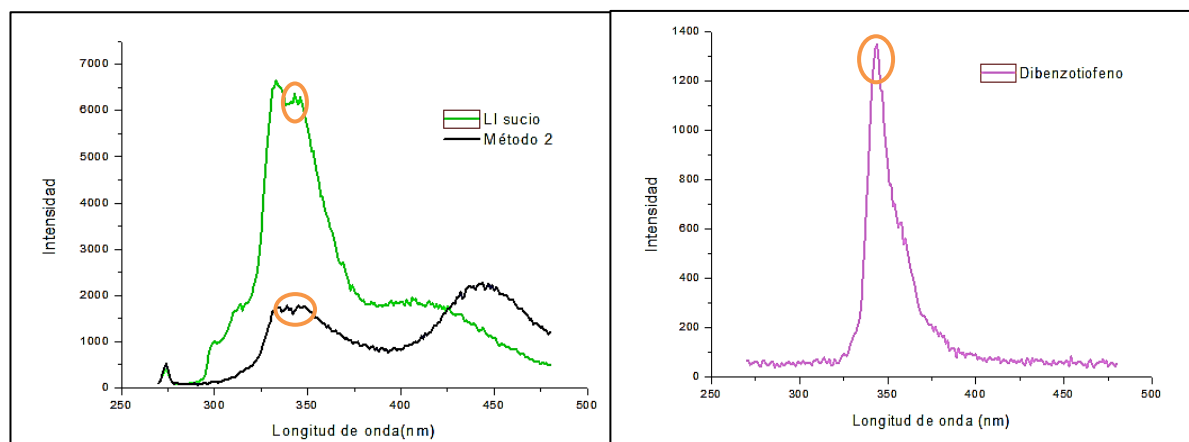
Figura 23. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del líquido iónico utilizado durante proceso de extracción con (a) [BMIM][BF₄] sometido al tercer método de limpieza. (b) espectro de fluorescencia del dibenzotiofeno.



Fuente: Espectro tomado por el autor del equipo Photon technology internacional.

Por otro lado, en la figura 24a se observa el espectro correspondiente al líquido iónico sometido al método de limpieza 2, el cual presenta una atenuación de la intensidad de la señal correspondiente al dibenzotiofeno (figura 23b) con relación a la intensidad obtenida en el espectro correspondiente al líquido iónico sometido al método de limpieza 3. Lo anterior indica que el método de limpieza 2, fue capaz de eliminar cierta cantidad del dibenzotiofeno presente en el líquido iónico.

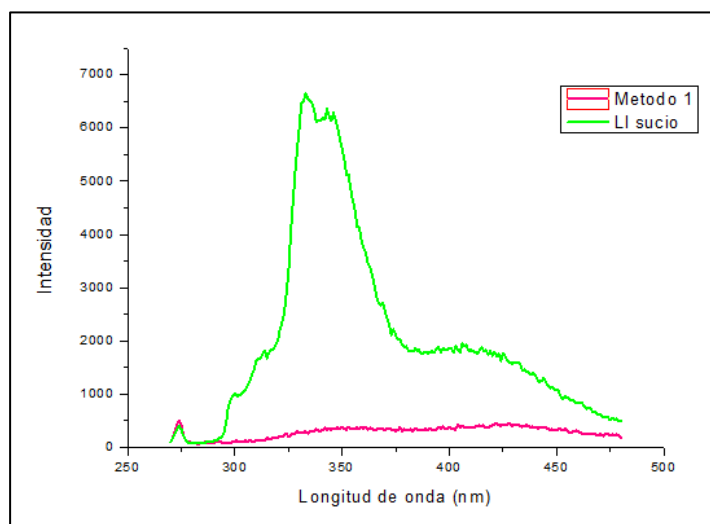
Figura 24. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del líquido iónico utilizado durante proceso de extracción con (a) [BMIM][BF₄] sometido al segundo método de limpieza. (b) espectro de fluorescencia del dibenzotiofeno.



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

Con relación al primer método, en la figura 25 se observa una la atenuación de la intensidad de fluorescencia del líquido iónico sometido al primer método de limpieza, y por esta razón no se puede concluir mediante este tipo de análisis de fluorescencia si hay presencia de compuestos azufrados, ya que como ya se había mencionado anteriormente, en este método se utilizó metanol, el cual es causante del efecto “quenching”, disminuyendo la intensidad de fluorescencia tanto del catión imidazolio del líquido iónico como de los compuestos azufrados.

Figura 25. Comparación de los espectros de emisión de fluorescencia del líquido iónico utilizado durante proceso de extracción con el [BMIM][BF₄] sometido al primer método de limpieza.



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

A pesar de que al caracterizar el líquido iónico sometido a cada uno de los procesos de limpieza estudiados, se observó la presencia de compuestos azufrados, la eficiencia de remoción de azufre del líquido iónico no se vio afectada, como lo demuestran los porcentajes que se presentan en la tabla 18.

Teniendo en cuenta los análisis de resonancia magnética y de fluorescencia de molecular, y además los porcentajes de remoción presentados en la tabla 18, se puede decir que el método que demostró ser más eficiente para la regeneración del líquido iónico fue el método de limpieza 2.

4.6. Extracción de compuestos azufrados aromáticos en una muestra de diésel colombiano enriquecido utilizando el LI [BMIM][BF₄]

Luego de establecer las condiciones que permitieron obtener el mayor porcentaje de remoción de azufre en el proceso de extracción (relación molar 1:4*10⁻³, tiempo de extracción 30 minutos, velocidad de agitación 845 rpm y temperatura de extracción 27°C) en el combustible modelo, se aplicaron y evaluaron estas condiciones de extracción en una muestra de diésel enriquecido con cada compuesto azufrado aromático estudiado. Los resultados de la extracción fueron analizados en el Centro Nacional de Investigaciones para la Agroindustrialización de Especies Vegetales Aromáticas Medicinales Tropicales –CENIVAM mediante cromatografía de gases con detector fotométrico de llama. En la tabla 20 se observan los resultados obtenidos para este análisis.

Tabla 20. Análisis de la muestra de diésel colombiano sometido a un proceso de extracción.

Compuestos azufrados	Factores de respuesta (%[<i>i</i>]/%A)	% Remanente	% Remoción de azufre
Tiofeno	1,27	23,25	76,75
Benzotiofeno	0,65	28,55	71,45
Difenilsulfuro	0,95	66,12	33,88
Dibenzotiofeno	1,21	37,59	62,41

En la tabla 20 se observan los factores de respuesta para cada compuesto azufrado aromático, los cuales fueron utilizados para corregir el valor del área de cada uno de los compuestos en los patrones. Adicionalmente, se observa el porcentaje remanente el cual se refiere al porcentaje de azufre que queda en el combustible diésel enriquecido después de ser sometido a un proceso de extracción. Finalmente, se observa el porcentaje de remoción de azufre en donde el menor porcentaje se obtuvo para el difenilsulfuro lo cual coincide con los resultados obtenidos en las mezclas modelos estudiadas, ya que este compuesto es el menos afín al LI

[BMIM][BF₄] debido a que su estructura presenta libre rotación lo cual dificulta a interacción de este compuesto con el LI.

5. CONCLUSIONES

Las condiciones que permitieron obtener el mayor porcentaje de remoción de azufre en el combustible modelo (tiofeno en isooctano) fueron: relación volumen LI: azufrado 1:1, tiempo de extracción 30 minutos, velocidad de agitación 845 rpm y temperatura de extracción 27°C, obteniendo porcentajes de remoción de hasta 59 y 61.2% para una concentración de 200 y 100 ppm.

La desulfurización del combustible modelo con el LI [BMIM][BF₄] es más eficaz en la eliminación de dibenzotiofeno, que otros compuestos azufrados aromáticos, llegando a remover hasta un 69.8 %, partiendo de una concentración inicial de 100 ppm, en una sola etapa de extracción, a 27°C, relación molar 1:2*10⁻⁴, y 30 minutos. Esto es debido a que el dibenzotiofeno es el compuesto aromático de los estudiados que presenta una mayor densidad electrónica π .

Se evaluaron tres métodos de limpieza del LI con el fin de regenerar el LI sucio y evaluar su eficiencia cuando se reutiliza, estos procesos de limpieza se monitorearon por RMN y fluorescencia molecular. El método de limpieza que mostró mejores resultados consistió hacer una extracción líquido-líquido del LI con una mezcla de agua e isooctano la fase acuosa (fase del LI) se separó de la fase orgánica (fase inferior) en un embudo de separación. La fase acuosa se sometió a destilación calentando a 110 °C por 3 horas con agitación constante bajo un flujo de nitrógeno.

La eficiencia del LI [BMIM][BF₄] regenerado por los métodos de limpieza 1, 2 y 3 no se vio afectada de forma significativa, permitiendo obtener porcentajes de remoción de azufre cercanos a los obtenidos por el LI nuevo (52 %, 53%, 24% y 59 %) para el tiofeno, benzotiofeno, difenilsulfuro y dibenzotiofeno, presentes a una concentración de 200 ppm en combustible modelo.

El líquido iónico [BMIM][BF₄] exhibió una buena capacidad para remover compuestos azufrados aromáticos, los cuales son resistentes al proceso de hidrotreatmento obteniéndose altos porcentajes de remoción en la muestra de diesel colombiano enriquecida.

6. RECOMENDACIONES

El sistema de extracción utilizado presentó algunas falencias en cuanto al agitador usado y el colector de vidrio. En relación al agitador se presentó problemas debido a que el material del que estaba hecho (vidrio) se partía con gran facilidad. Por otro lado en relación con el colector de vidrio, la forma y el tamaño, impedían el uso de un agitador con un aspa de mayor área que favoreciera el contacto entre las dos fases. Se recomienda el uso de agitadores de materiales como teflón u otro material que no llegue a interaccionar con la muestra y que sea resistente. Adicionalmente se recomienda el uso de un colector de vidrio de mayor tamaño que permita, usar agitadores con un aspa de mayor área.

La tendencia en el área de los líquidos iónicos es anclarlos a materiales porosos esto debido a su viscosidad que hace complicado su manejo a nivel industrial. Al soportarlos sobre un material sólido se emplea menor cantidad de líquido iónico lo cual es ventajoso debido a su alto costo y adicionalmente facilita su manipulación al poder usarlos en un sistema de extracción de tipo filtro, este anclaje ya se está llevando a cabo en nuestro laboratorio y los resultados son promisorios.

El método de regeneración del LI en el que se hizo uso de metanol, afectó significativamente la organización estructural y algunas propiedades LI como su fluorescencia. Se recomienda el uso de otros solventes que no tengan este efecto y que sean amigables con el medio ambiente.

BIBLIOGRAFIA

AGULYANSKY, A., & TRAVKIN, V. F. Liquid-liquid extraction of tantalum with 2-octanol. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*.2004, 43(10), 1231-1237.

AJAM, M. by Table of Contents, (June Ajam, M, et al.(2005). Metathesis and hydroformylation reactions in ionic liquids.2005, University of Johannesburg : 1-169.

ARANGO, J. H. Calidad de los combustibles en Colombia. *Revista de Ingeniería de la Universidad de Los Andes de Colombia*.2009, 29: 100-108.

BABICH, I. V, & MOULIJN, J. A. . Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams : a review q.2003, 82, 607-631.

BERNAL, E. G., RÍOS, A. P. D. L., Fernández, F. J. H., Ginestá, A., Segado, S. S., & Lozano, L. J. Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química.2011, 66-68.

CELY P., M. J.; SALAZAR V., M. A. (2012) 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. Trabajo de grado Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander .Facultad de ciencias. Escuela de Química , 2012.

CHANG, H. C., JIANG, J. C., LIOU, Y. C., HUNG, C. H., LAI, T. Y., & LIN, S. H. Effects of water and methanol on the molecular organization of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate as functions of pressure and concentration.*The Journal of chemical physics*, 129(4), 2008.

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

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.

CORLET, J. Best practices in establishing detection and quantification limits for pesticide residues in foods.2003, 409(c).

DHARASKAR, S. A., WASEWAR, K. L., VARMA, M. N., SHENDE, D. Z., & YOO, C. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for extractive desulfurization of liquid fuel.*Arabian Journal of Chemistry*.2013.

EBER, J., WASSERCHEID, P., & JESS, A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids. *Green chemistry*.2004, 6(7), 316-322.

Evolución de la calidad del diesel en Colombia. Disponible en:<http://www.ecopetrol.com.co/diesellimpio/evolucion.html>

FRANCISCO, M., ARCE, A., & SOTO, A. Ionic liquids on desulfurization of fuel oils. *Fluid Phase Equilibria*.2010, 294(1-2), 39-48.

GRAY, M. R., AYASSE, A. R., CHAN, E. W., & VELJKOVIC, M. Kinetics of Hydrodesulfurization of Thiophenic and Sulfide Sulfur in Athabasca Bitumen.1995, (7), 500–506.

GUISANDE C., BARREIRO A. Tratamiento de datos. Ediciones Díaz de Santos.2006, 54-55.

HOLBREY, J. D., REICHERT, W. M., NIEUWENHUYZEN, M., SHEPPARD, O., HARDACRE, C., & ROGERS, R. D. Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures. *Chemical Communications*.2003, (4), 476-477.

JAVADLI, R., & KLERK, A. Desulfurization of heavy oil. *Applied Petrochemical Research*. 2012, 3–19.

JIAN-LONG, W., DI-SHUN, Z., ER-PENG, Z., & ZHI, D. Desulfurization of gasoline by extraction with N -alkyl-pyridinium-based ionic liquids. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2007, 35(3), 293-296.

KOWSARI, E. Recent Advances in the Science and Technology of Desulfurization of Diesel Fuel Using Ionic Liquids. *InTech*.2013.

LAKOWICZ, J. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Springer.2006, 277-330

LÜ, R. Q., LIN, J., & QU, Z. Q. Theoretical study on the interactions between dibenzothiophene/dibenzothiophene sulfone and ionic liquids. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*.2012, 40(12), 1444-1453.

LÜ, R., QU, Z., Yu, H., WANG, F., & WANG, S. The electronic and topological properties of interactions between 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate/tetrafluoroborate and thiophene. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2012, 36-41.

MARTÍNEZ-PALOU, R., SÁNCHEZ, P. F., Eje, P., & Lázaro, C. Perspectives of Ionic Liquids Applications for Clean Oilfield Technologies. InTech.2010

MUZIC, M. . Alternative Processes for Removing Organic Sulfur Compounds from Petroleum Fractions.2013, *11*(1), 101–108.

ROMERO, A. Líquidos iónicos a temperatura ambiente: un nuevo medio para las reacciones químicas. Ventajas de los líquidos iónicos frente a otros disolventes. Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales.2008, *102*(1): 79-90.

SEEBERGER, A., & JESS, A. Desulfurization of diesel oil by selective oxidation and extraction of sulfur compounds by ionic liquids — a contribution to a competitive process design. *Green Chemistry*. 2010, 602–608.

SOLEIMANI, M., BASSI, A., & MARGARITIS, A. Biodesulfurization of refractory organic sulfur compounds in fossil fuels. *Biotechnology Advances*. 2007, *25*, 570–596.

SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*. 2003, *86*(1-4), 211–263.

SU, B. M., ZHANG, S. C. Structural elucidation of thiophene interaction with ionic liquids by multinuclear NMR spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2004, *108*(50), 19510-19517.

VALCÁRCEL M., RIOS A. La calidad en los laboratorios analíticos. Editorial Reverte. 1992, 47-48.

VEGA N. Ecopetrol distribuye diesel limpio a partir de enero. Carta petrolera. Nº 121. 2010. Disponible en: http://www.ecopetrol.com.co/especiales/carta_petrolera121/medio-ambiente.htm

ZHANG, C., PAN, X., WANG, F., & LIU, X. . Extraction–oxidation desulfurization by pyridinium-based task-specific ionic liquids. *Fuel*. 2012, *102*, 580–584.

ZHAO, D., SUN, Z., LI, F., & SHAN, H. Optimization of oxidative desulfurization of dibenzothiophene using acidic ionic liquid as catalytic solvent. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 2009, *37*(2), 194–198.

ANEXOS

Anexo A. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del benzotiofeno, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	50	13.194	66169.3	0.005	0.57
		13.193	66545.8		
		13.193	65794.6		
Patrón 2	100	13.197	162277.3	0.03	0.29
		13.198	161479.1		
		13.206	162293.4		
Patrón 3	150	13.209	273164.7	0.07	3.69
		13.207	285443.2		
		13.192	265359.2		
Patrón 4	200	13.192	338378.3	0.007	0.13
		13.191	337867.9		
		13.193	338752.5		
Patrón 5	250	13.199	442971.5	0.02	2.09
		13.205	461625.2		
		13.206	455266.7		
Patrón 6	300	13.203	547877.4	0.01	1.77
		13.203	547032.9		
		13.206	530823.2		

Anexo B. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del difenilsulfuro, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm.

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	50	19.799	106340.9	0.005	1.55
		19.799	106647.4		
		19.798	103665.1		
Patrón 2	100	19.816	230098.8	0.02	2.19
		19.820	223055.8		
		19.823	232734.8		
Patrón 3	150	19.837	357331.1	0.01	3.42
		19.833	334580.4		
		19.833	340729.8		
Patrón 4	200	19.835	473557.3	0.01	3.0
		19.834	487615.5		
		19.830	459192.5		
Patrón 5	250	19.834	552224.9	0.03	2.03
		19.822	569694.4		
		19.823	548503.9		
Patrón 6	300	19.833	697642	0.009	0.39
		19.835	693427		
		19.836	692667.1		

Anexo C. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del dibenzotiofeno, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 200 ppm

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	50	23.978	89925.9	0.003	1.20
		23.977	89763.0		
		23.977	91723.2		
Patrón 2	100	23.988	205389.9	0.06	2.98
		23.978	194804.2		
		24.009	205020.2		
Patrón 3	150	24.017	303591	0.13	4.75
		23.992	305642.3		
		23.993	280294.7		
Patrón 4	200	24.027	425903.8	0.02	0.4
		24.034	429614.5		
		24.023	427928.5		
Patrón 5	250	24.030	535418.9	0.02	0.91
		24.022	526812.4		
		24.028	527244.3		
Patrón 6	300	24.033	662898.5	0.03	0.97
		24.045	660636.1		
		24.048	650904.2		

Anexo D. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del benzotiofeno, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 100 ppm.

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	25	13.159	36708.8	0.0	4.2
		13.159	39854.2		
		13.159	37872.4		
Patrón 2	50	13.195	77040.3	0.0	1.4
		13.194	77484.8		
		13.194	79159.4		
Patrón 3	75	13.162	116327	0.0	2.4
		13.162	117951.3		
		13.162	121933.2		
Patrón 4	100	13.197	162277.3	0.0	0.28
		13.198	161479.1		
		13.206	162293.4		
Patrón 5	125	13.165	195474.8	0.0	0.6
		13.165	197648.2		
		13.163	197632.9		
Patrón 6	150	13.208	237417.6	0.0	1.8
		13.209	229305.3		
		13.191	235959.3		

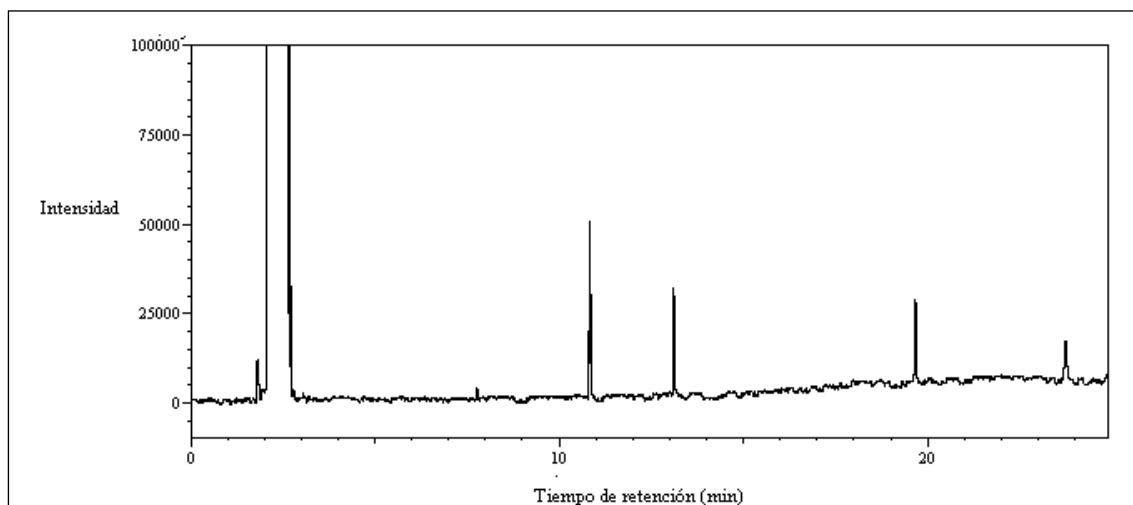
Anexo E. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del difenilsulfuro, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 100 ppm.

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	25	19.733	41601	0.4	3.3
		19.734	39663.5		
		19.735	42291.9		
Patrón 2	50	19.799	106340.9	0.1	1.5
		19.799	106647.4		
		19.798	103665.1		
Patrón 3	75	19.743	154557.2	0.3	0.5
		19.747	156203.1		
		19.748	155508.5		
Patrón 4	100	19.816	230098.8	0.4	2.2
		19.820	223055.8		
		19.823	232734.8		
Patrón 5	125	19.754	274219.7	0.02	1.8
		19.747	279944.9		
		19.751	270071.1		
Patrón 6	150	19.837	357331.1	0.01	3.4
		19.833	334580.4		
		19.833	340729.8		

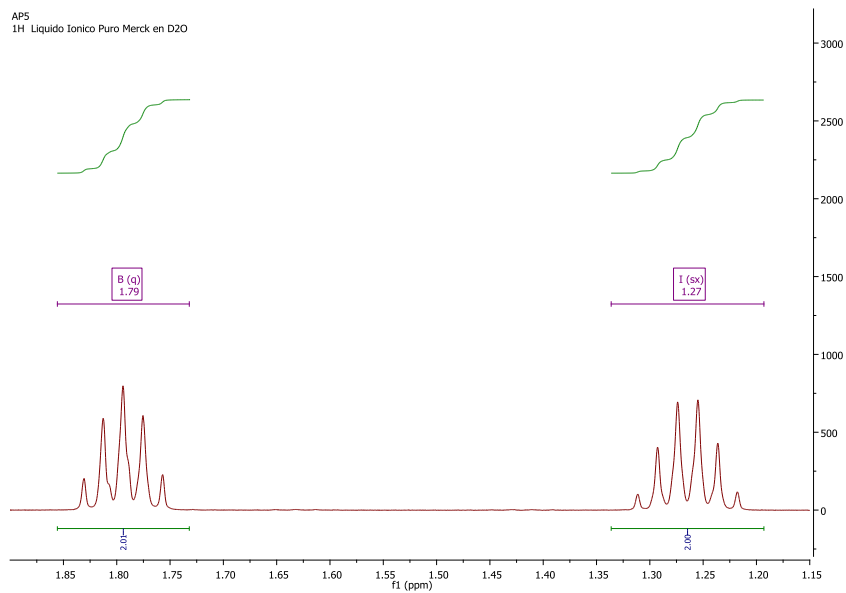
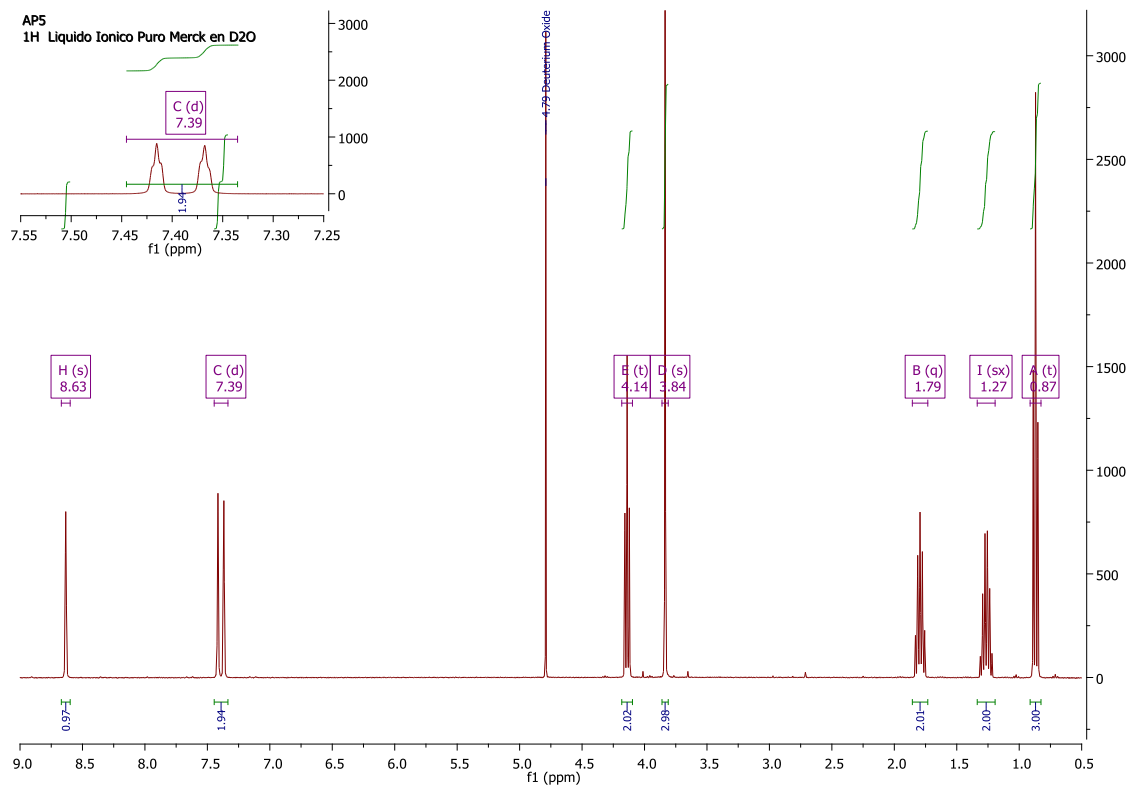
Anexo F. Evaluación de la repetibilidad del método para áreas y picos de los compuestos azufrados en la curva de calibración del dibenzotiofeno, utilizada para evaluar la mezcla modelo de 100 ppm.

Patrón	Concentración (ppm)	Tr (min)	Área	RSD%	
				Tr	Área
Patrón 1	25	23.850	43297	0.02	3.5
		23.855	45755.4		
		23.858	46262.1		
Patrón 2	50	23.978	89925.9	0.01	2.2
		23.977	89763		
		23.982	86441.3		
Patrón 3	75	23.871	138201.2	0.04	2.7
		23.891	137344.3		
		23.885	131368.5		
Patrón 4	100	23.984	164489.6	0.2	1.4
		23.989	162290.7		
		23.903	167047.2		
Patrón 5	125	23.905	208784.8	0.7	1.4
		23.906	212894.2		
		23.908	207257.8		
Patrón 6	150	24.008	277583.7	0.04	3.6
		24.007	259661.4		
		23.991	263152.3		

Anexo G. Perfil cromatográfico de la mezcla modelo de compuestos azufrados de 100 ppm

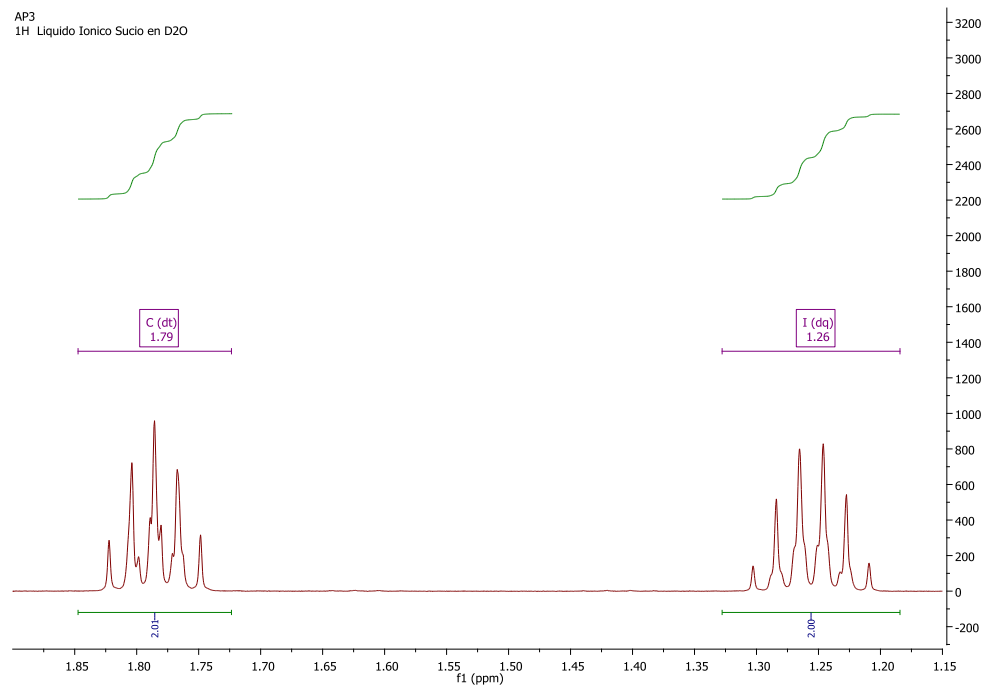
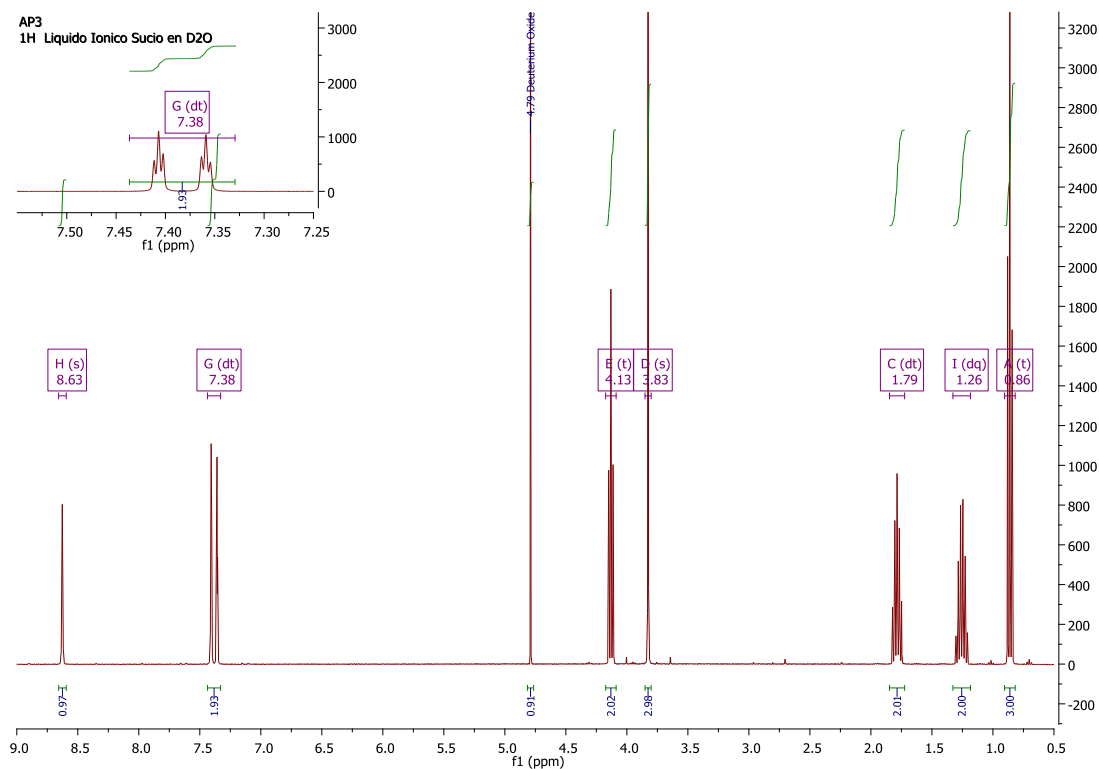


Anexo H. Espectro de ^1H -RMN del [BMIM][BF₄] de merck



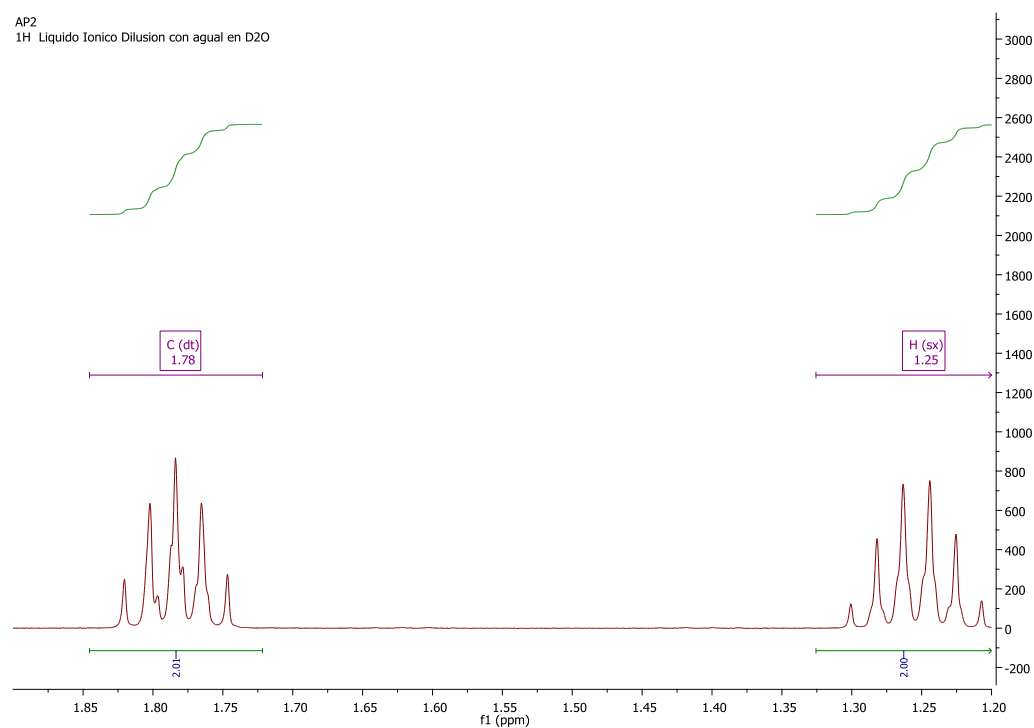
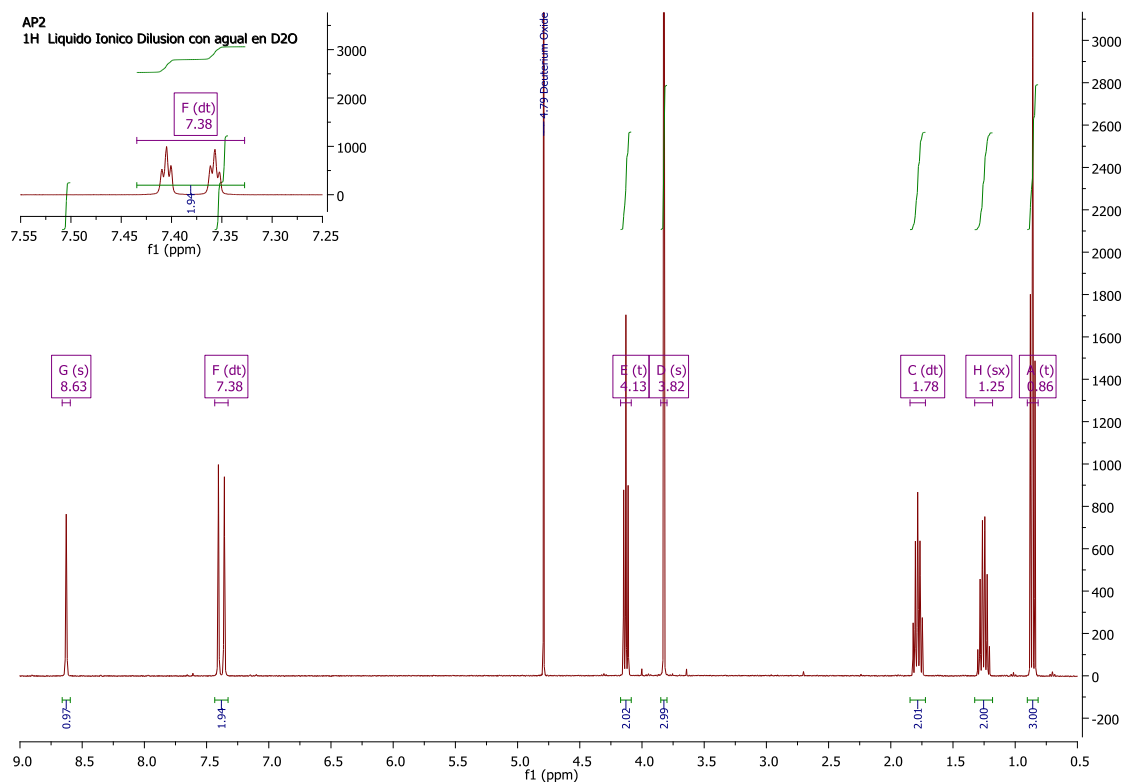
^1H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.63 (s, 1H), 7.39 (d, $J = 19.0$ Hz, 2H), 4.14 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 3.84 (s, 3H), 1.79 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.27 (sx, $J = 7.4$ Hz, 2H), 0.87 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

Anexo I. Espectro de ^1H -RMN del [BMIM][BF₄] sucio



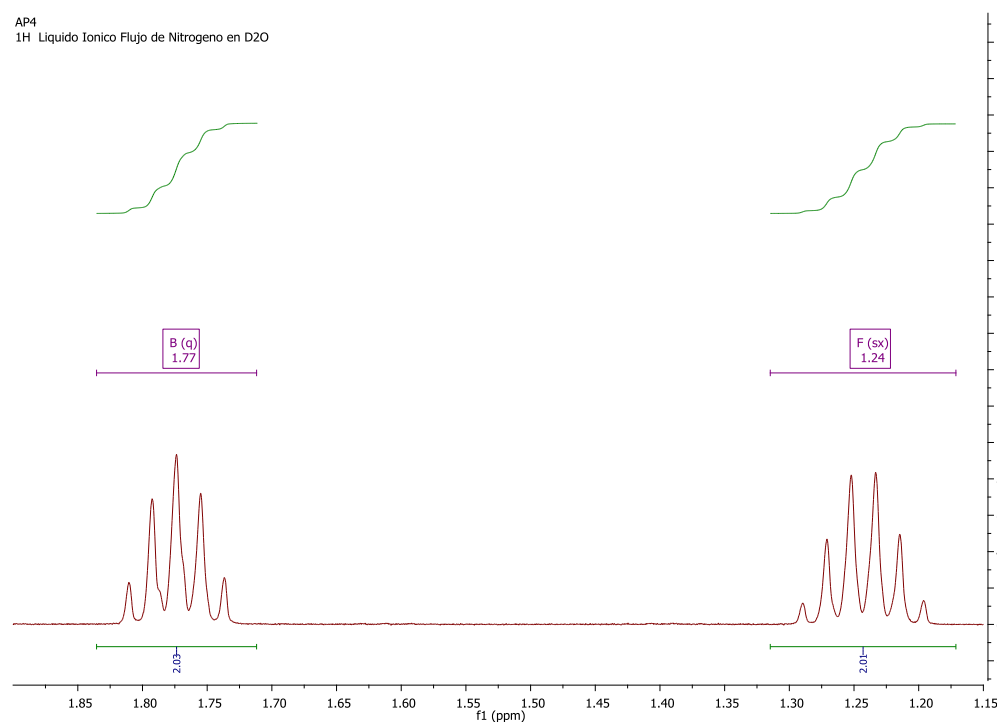
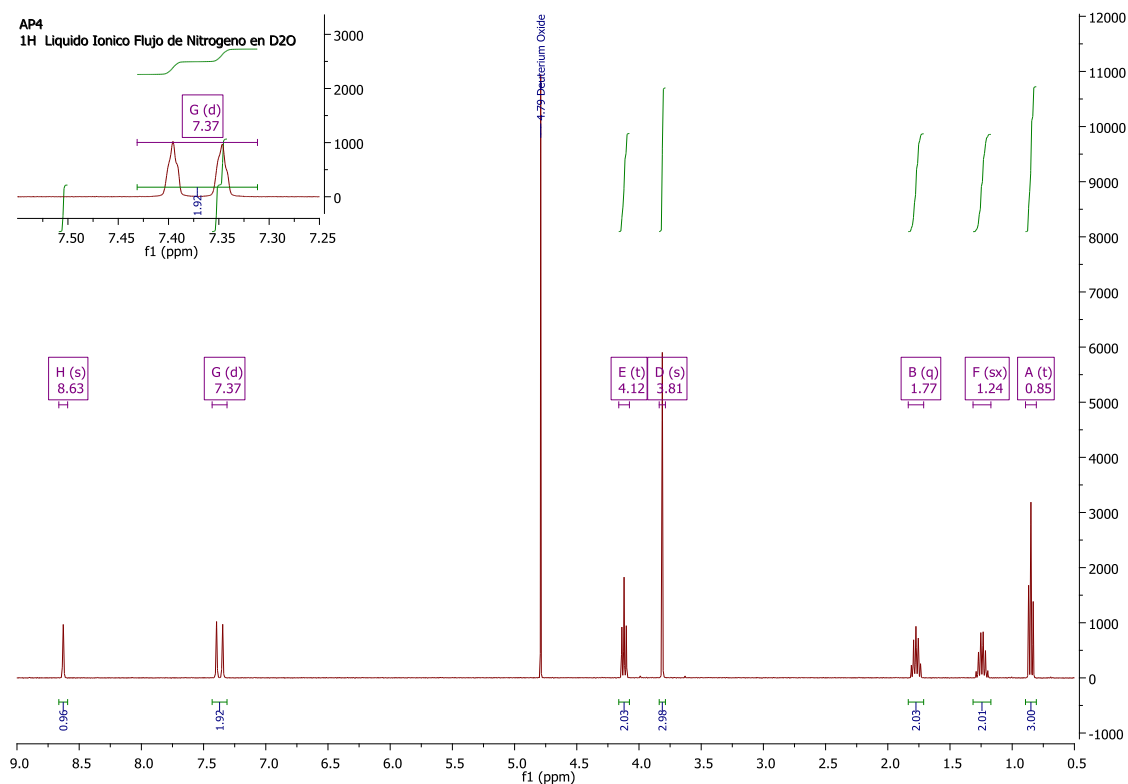
^1H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.63 (s, 1H), 7.38 (dt, J = 19.2, 1.8 Hz, 2H), 4.79 (s, 1H), 4.13 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 1.79 (dt, J = 14.9, 7.4 Hz, 2H), 1.26 (dq, J = 14.8, 7.4 Hz, 2H), 0.86 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

Anexo J. Espectro de ^1H -RMN del [BMIM][BF₄] regenerado por el método 3.



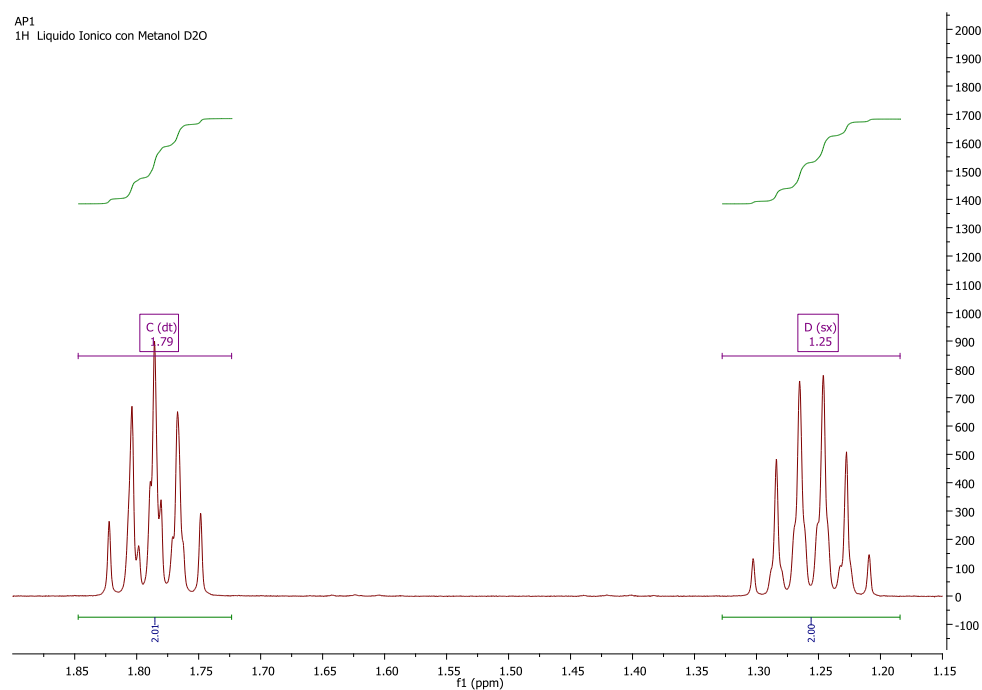
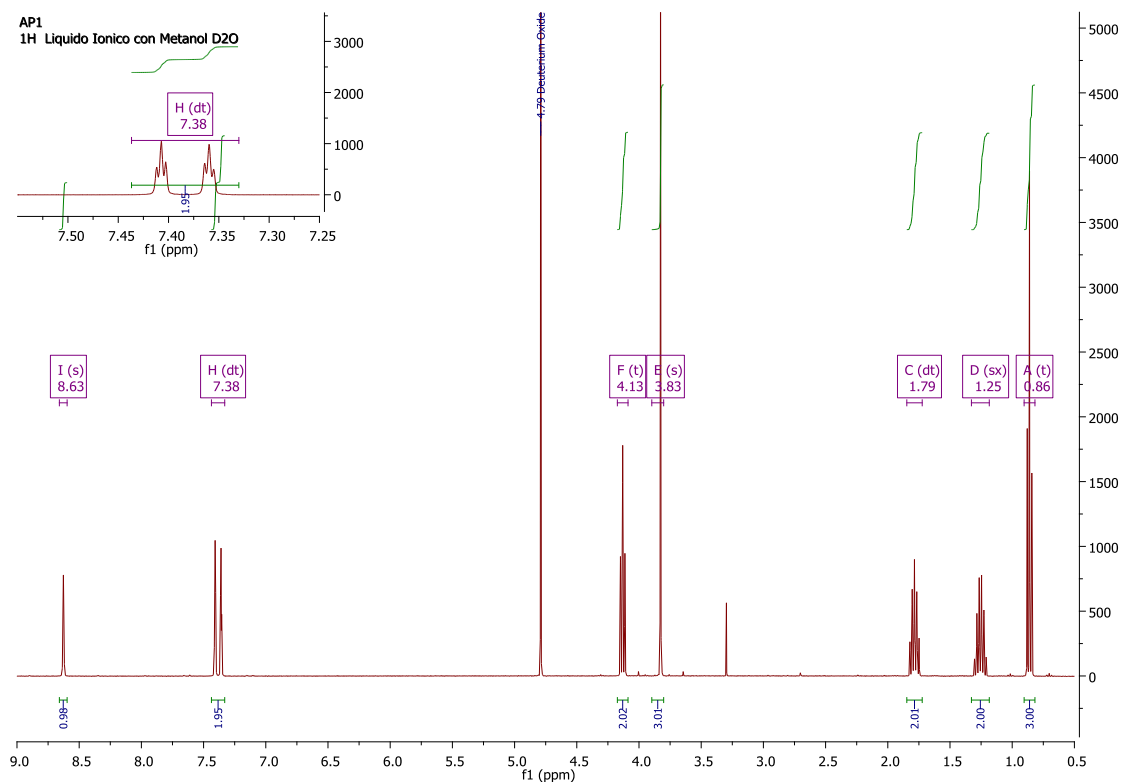
^1H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.63 (s, 1H), 7.38 (dt, J = 19.3, 1.8 Hz, 2H), 4.13 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 3.82 (s, 3H), 1.78 (dt, J = 14.9, 7.4 Hz, 2H), 1.25 (sx, J = 7.4 Hz, 2H), 0.86 (t, J = 7.4 Hz, 3H).

Anexo K. Espectro de ^1H -RMN del [BMIM][BF₄] regenerado por el método 2.



^1H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.63 (s, 1H), 7.37 (d, $J = 19.6$ Hz, 2H), 4.12 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H), 3.81 (s, 3H), 1.77 (q, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.24 (sx, $J = 7.5$ Hz, 2H), 0.85 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H).

Anexo L. Espectro de ^1H -RMN del [BMIM][BF₄] regenerado por el método 1.



^1H NMR (400 MHz, D₂O) δ 8.63 (s, 6H), 7.38 (dt, $J = 19.1, 1.8$ Hz, 12H), 4.13 (t, $J = 7.2$ Hz, 12H), 3.83 (s, 18H), 1.79 (dt, $J = 14.9, 7.4$ Hz, 12H), 1.25 (sx, $J = 7.4$ Hz, 12H), 0.86 (t, $J = 7.4$ Hz, 18H).