



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

“Desulfuración de gasolinas mediante un procedimiento
de extracción líquido-líquido empleando
líquidos iónicos”

T e s i s

Que para obtener el título de:

Ingeniera Química

Presenta:

Paloma García Corona

Asesores:

Dr. Rafael Martínez Palou (IMP)

M.C. Gabriel Arturo Arroyo Razo (UNAM)



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por abrirme las puertas de sus aulas y de un camino distinto junto con aquellos profesores que ponen todo su empeño y dedicación en la formación de cada uno de sus alumnos.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por permitirme trabajar en sus instalaciones y conocer un poco del mundo maravilloso de la investigación.

Al Dr. Rafael Martínez Palou, por todo su aliento y apoyo constante, pero sobre todo por su paciencia e impulso para la conclusión de este trabajo y su preocupación por la superación de sus alumnos. Al Dr. Manuel y Dr. Raúl por su asesoría en la parte teórica y más que nada por su tiempo y dedicación.

Muy especialmente al Dr. Eugenio, la Dra. Natalya y a Rosi por su ayuda con las RMN y por estar siempre dispuestos a brindarme su apoyo.

A ti mami, por tu entereza, tu amor aun cuando menos lo he merecido, tu apoyo, confianza, y comprensión, tu arduo esfuerzo que me ha sacado a delante, y por darme los cimientos necesarios para crecer como ser humano. GRACIAS MAMÁ.

Eloy, porque no dejo de admirarte y verte como un ejemplo a seguir, sé de tu esfuerzo, de los sacrificios y todo lo que has dado por tu familia, te quiero mucho. GRACIAS HERMANO.

A ti, que estás aquí, en cada paso, acción o decisión, eres mi conciencia, por enseñarme el mundo tal cual, “aun con toda su farsa, penalidades...”, pero: “...todavía hermoso”. GRACIAS PAPÁ.

A ti, porque desde que te conozco has estado ahí, como una hermana más, por el apoyo, impulso y confianza incondicional. A mis amigos y compañeros, especialmente a *los freskis*, por compartir juntos estos años y volverse otra familia e incluso permitirme compartir con las de ustedes.

A cada miembro de *mi familia*, que se ha preocupado siempre por las diferentes etapas de mi vida y por cobijarme con su apoyo y cariño.

A todos aquellos que me permitieron y regalaron de su tiempo, conocimientos y/o confianza para la conclusión de éste trabajo y llegar a este punto.

ÍNDICE

ÍNDICE.....	A
ÍNDICE DE FIGURAS	C
ÍNDICE DE TABLAS.....	E
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS.....	3
HIPÓTESIS	4
1.0 ANTECEDENTES	5
1.1 EL PETRÓLEO.....	5
1.1.1 Proceso de refinación del petróleo.....	6
1.2 HIDRODESULFURACIÓN DE GASOLINAS	11
1.2.1 Origen del azufre y la necesidad eliminarlo. Aspectos generales.	11
1.2.2 Problemática ambiental de la presencia de compuestos azufrados en gasolinas.....	13
1.2.2.1 Normatividad ambiental	14
1.2.3 Hidrodesulfuración catalítica (HDS).....	16
1.2.4 Otras tecnologías de desulfuración.....	19
1.3 LÍQUIDOS IÓNICOS.....	22
1.3.1 Propiedades de los líquidos iónicos ⁷¹	25
1.3.2 Desarrollo de tecnologías empleando líquidos iónicos	26
1.3.3 Síntesis de líquidos iónicos en microondas	30
1.4 QUÍMICA COMPUTACIONAL.....	33
2.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	35
2.1 EQUIPOS Y REACTIVOS EMPLEADOS.....	35
2.2 METODOLOGÍAS DE SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS.....	36
2.3 PROCEDIMIENTO PARA LA DESULFURACIÓN DE GASOLINAS.....	43
3.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	44
3.1 SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS.....	44
3.1.1 Síntesis Convencional vs. Síntesis en Microondas de Líquidos Iónicos.....	45
3.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL	49
3.4 PRUEBAS DE DESULFURACIÓN	50
3.5 ESPECIACIÓN	60

3.6 QUÍMICA TEÓRICA	62
CONCLUSIONES.....	66
REFERENCIAS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Demanda energética mundial.	5
FIGURA 2. Esquema general de refinación del petróleo.	8
FIGURA 3. Representación esquemática de una Planta Primaria de Refinación de Petróleo.	9
FIGURA 4. Participación de combustibles en el sector transporte.	10
FIGURA 5. Esquema de la formación y recombinación de los compuestos azufrados en el tratamiento FCC.	12
FIGURA 6. Reacciones de los compuestos SO_x y NO_x que dan origen a la lluvia ácida. ...	14
FIGURA 7. Cationes más comunes en la estructura de los LIs.	23
FIGURA 8. Diagrama general del método de síntesis de LIs.	24
FIGURA 9. Mecanismo general de reacción para la formación de LIs a partir del.....	44
FIGURA 10. Corrimientos electrónicos que generan la estructura del haluro (X^-) de 1- Alquil-3-metilimidazolio.	45
FIGURA 11. Equilibrios existentes en líquidos iónicos de cloroaluminatos.	45
FIGURA 12. Estado de transición en la cuaternización del átomo de nitrógeno.	46
FIGURA 13. Diagramas representativos de una cavidad monomodal.....	47
FIGURA 14. Horno monomodal “Discover TM ” con sistema BechMate.....	48
FIGURA 15. Espectro RMN 1H del Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (LI No. 1).....	51
FIGURA 16. Espectro RMN ^{13}C del Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (LI No. 1).....	52
FIGURA 17. Representación esquemática del proceso de desulfuración líquido-líquido empleando LIs.	53
FIGURA 18. Equipo Antek 7090NS para la determinación automatizada del contenido total de azufre en muestras de hidrocarburos.	53
FIGURA 19. Reacciones de cuantificación de compuestos tipo R-S.	54
FIGURA 20. Estructuras resultantes para Tiofeno (a) optimización geométrica y orbitales moleculares. (b) HOMO y (c) LUMO.....	63
FIGURA 21. Estructuras resultantes para $FeCl_4^-$ (a) optimización geométrica y orbitales moleculares (b) HOMO y (c) LUMO.....	63
FIGURA 22. Estructuras resultantes para $Fe_2Cl_7^-$ (a) optimización geométrica y orbitales moleculares (b) HOMO y (c) LUMO.....	63

FIGURA 23. FeCl_3 -Tiofeno. Productos de reacción de desulfuración con $\text{MIM}^+ \text{-Fe}_2\text{Cl}_7^-$.. 64

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 1.	Contaminantes presentes en las distintas fracciones del petróleo.	11
TABLA 2.	Especificaciones del Diesel (CARB).....	16
TABLA 3.	Condiciones de reacción de las plantas de HIDROS para diversos productos.....	17
TABLA 4.	Aniones comunes.	23
TABLA 5.	Aplicaciones de los LIs.....	27
TABLA 6.	Relación de los líquidos iónicos sintetizados.	38
TABLA 7.	Comparación de tiempos de reacción para LI.	48
TABLA 8.	Resultados generales de azufre removido de gasolina modelo (500 ppm).	54
TABLA 9.	Análisis cualitativo y cuantitativo de la remoción de compuestos azufrados empleando el LI No. 9.	61
TABLA 10.	Diferencia de energías entre los orbitales LUMO y HOMO.....	64

INTRODUCCIÓN

Debido a la explotación de los yacimientos petrolíferos desde del siglo XVIII, los crudos extraídos en México y en el resto del mundo han cambiado mucho su composición. En nuestro país, se obtienen crudos cada vez más pesados, que a su vez contienen mayor número de contaminantes, entre ellos alto porcentaje de productos azufrados, metales, sales, agua y sedimentos.²

Los principales contaminantes son los compuestos azufrados, que al encontrarse en los combustibles, sufren también de combustión ocasionando problemas al emanar a la atmósfera en forma de óxidos de azufre (gases denominados como SO_x), que junto con los NO_x, son los principales responsables de la lluvia ácida. Además, el azufre causa problemas de envenenamiento del catalizador del convertidor en los automóviles.^{1,4}

Debido a esto, se han promovido normas nacionales e internacionales acerca del contenido de compuestos azufrados o azufre. En los próximos años los promedios actuales de 500 ppm en peso deberían disminuirse hasta alrededor de 15 ppm en peso. Esto implica la producción de gasolinas llamadas “de ultrabajo azufre”.²⁹⁻³²

Por lo anterior, las refinerías en el mundo buscan conocer mejores condiciones para el proceso clásico de Hidrodesulfuración (HDS), así como ventajas y desventajas de nuevos procesos encaminados a la solución de esta problemática. En este sentido, el Instituto Mexicano del Petróleo, lleva a cabo investigaciones en la búsqueda y evaluación de tales alternativas, siendo una de ellas la que se presenta en este trabajo.

En los últimos años, se ha despertado un gran interés en el estudio y aplicaciones de los líquidos iónicos (LIs). Estos compuestos son sales formadas de iones en los cuales al menos el catión es de tipo orgánico y de gran tamaño, de modo que sus fuerzas atractivas son débiles, por lo que son líquidos a temperaturas ambiente o cercana a ésta, y presentan propiedades muy distintas (favorables para infinidad de usos) de los compuestos iónicos comunes.

En el presente trabajo se sintetizaron y caracterizaron una serie de líquidos iónicos inmiscibles en gasolina, los cuales fueron evaluados como agentes extractantes de azufre para una gasolina modelo mediante un proceso de extracción líquido-líquido a temperatura ambiente.

Se realizó la optimización de los parámetros más importantes del proceso como la proporción gasolina/líquido iónico, tiempo de contacto de fases durante la extracción y tiempo de reposo para la separación de fases y se emplearon los cálculos teóricos con base en la Teoría de Funcionales de la Densidad para explicar los resultados experimentales en relación al desempeño del mejor líquido iónico para la desulfuración de gasolinas.

OBJETIVOS.

GENERALES.

- Sintetizar de modo convencional y con el uso de las microondas una amplia variedad de LIs y evaluar el desempeño de estos LIs como agentes extractantes de compuestos azufrados presentes en gasolinas mediante un proceso de extracción líquido-líquido (LI-gasolina).
- Implementar, a nivel laboratorio, un método de desulfuración de gasolinas simple, económico y amigable con el ambiente que pueda ser explorado para una posible aplicación industrial.

PARTICULARES.

- Estudiar los parámetros más importantes del proceso de extracción como la proporción gasolina/líquido iónico, tiempo de contacto entre fases durante la extracción y tiempo de reposo para la separación de las mismas, así como el carácter ácido-básico de los LIs.
- Explicar los resultados experimentales del mejor de los líquidos iónicos para la desulfuración de gasolinas, de acuerdo a los resultados obtenidos de un breve estudio de química teórica.

HIPÓTESIS

Algunos líquidos iónicos tienen la propiedad de remover eficientemente los compuestos azufrados presentes en las gasolinas, a través de un procedimiento de extracción líquido-líquido y es posible relacionar su comportamiento como agentes extractantes con la estructura y composición del catión y del anión.

1.0 ANTECEDENTES

1.1 El petróleo

El petróleo es un líquido oleoso bituminoso compuesto por sustancias principalmente orgánicas, se encuentra en grandes cantidades entre las rocas y se emplea como combustible y materia prima para la industria química.¹

El petróleo se forma bajo la superficie terrestre por la descomposición de organismos del mar, los cuales al morir se depositan en el lecho marino mezclándose con sedimentos arenosos y limos que caen al fondo en las cuencas marinas. Así inicia su descomposición debido a la presión en condiciones anaerobias. A causa de movimientos geológicos queda retenido en fallas u otros accidentes geológicos (de ahí su nombre: aceite de piedra).^{2, 3} Debido su origen marino, el petróleo suele estar acompañado de agua salada conteniendo principalmente mezclas de cloruros de sodio, calcio, magnesio y hierro.^{1, 4}

El petróleo como combustible fósil es hoy en día la principal fuente de energía. Gracias a este combustible se ha logrado una movilidad por tierra, mar y aire impensable hace sólo cien años.⁵ El consumo total de energía primaria en nuestro planeta en 2004 fue de 7.644 MTEP (millones de toneladas equivalentes de petróleo). Actualmente arriba del 40% de la demanda energética mundial es cubierta por dicho combustible (**FIGURA 1**).⁶

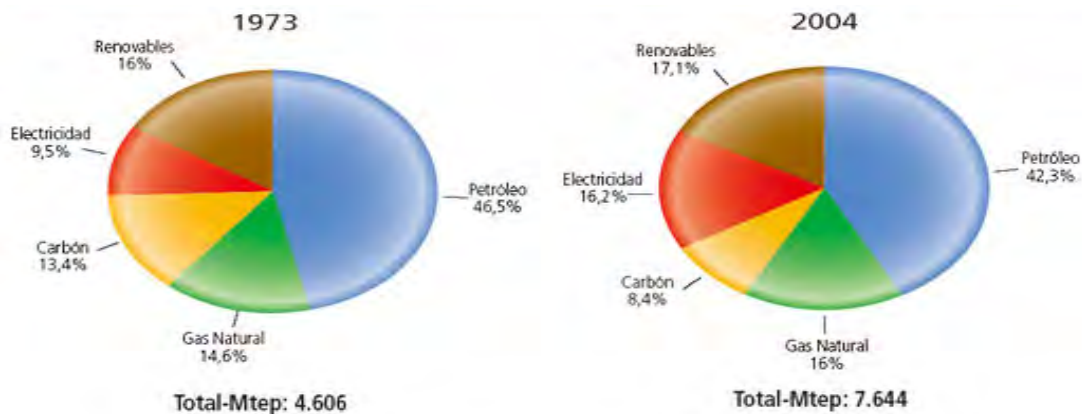


FIGURA 1. Demanda energética mundial.

Los hidrocarburos presentes en el petróleo se clasifican funcionalmente en las siguientes series: parafínicas reales (compuestos saturados), *iso*-parafínicas (saturados ramificados), aromáticos (como benceno y sus derivados), cíclicos (compuestos nafténicos), olefinas (compuestos insaturados) y mixtos. Dependiendo de la composición, peso y estructura molecular y de su porcentaje de impurezas, los hidrocarburos presentan diferentes propiedades tanto físicas como termodinámicas: estado físico, color, olor, densidad, presión de vapor, viscosidad, etc.

En cuanto a composición, además de hidrocarburos, el petróleo suele contener compuestos de azufre, nitrógeno y oxígeno; pudiendo estimarse en 85% C, 12% H y 3-5% azufre, oxígeno, nitrógeno y elementos metálicos, particularmente vanadio, níquel, hierro y cobre; éstas impurezas causan dificultades de operación y afectan las propiedades de los derivados, por lo que es necesario minimizarlas a través del proceso de refinación.⁷

1.1.1 Proceso de refinación del petróleo

En una refinería se llevan a cabo las siguientes operaciones para obtener derivados útiles:

1. Fraccionamiento del crudo mediante destilación.
2. Conversión de las fracciones de menor demanda en fracciones más redituables como la gasolina y similares mediante el proceso de craqueo.
3. Elevar la calidad de las gasolinas por reformado.
4. Depurar los productos obtenidos anteriormente mediante una refinación final.⁸

Esto se logra mediante procesos de tres tipos, que se describen a continuación.

Procesos físicos: Donde no hay cambios en la estructura molecular. El calor y/o terceros agentes, tales como los disolventes, son promotores de estos procesos también denominados de difusión, es decir, se aprovechan la diferencia de propiedades físicoquímicas de los componentes. De la buena operación éstos procesos dependerá en gran parte la calidad de los productos que se obtengan en estas plantas de proceso.

La principal operación de este tipo es la destilación, separación por diferencias en el punto de ebullición, ya que según la masa molecular se separan las fracciones más ligeras como la gasolina en la parte superior de la columna, de las más pesadas extraídas en la parte inferior de la columna. Todas las fracciones se someten a complejos tratamientos posteriores para convertirlas en los productos finales deseados.

Otros procesos son la absorción, que aprovecha la diferencia de solubilidades en un líquido; la adsorción, basada en la diferencia de adhesión a un material poroso; la extracción, basada en la diferencia de miscibilidades en un tercer elemento y la cristalización en diferencias del punto de fusión o escurrimiento; etc.⁹

Procesos químicos o procesos de conversión: Es donde se modifican la estructura molecular y por consiguiente, las características físico-químicas de las fracciones sometidas a estas transformaciones que son llevadas a cabo con aumento (craqueo) o disminución (polimerización) del número de moléculas. Las fracciones de menor demanda se transforman en productos como gasolina y otros similares mediante craqueo.

Se eleva la calidad de las gasolinas mediante el proceso de reformado, el cual consiste en aumentar el número de octano de la nafta pesada obtenida en la destilación atmosférica del crudo y además se depuran los productos obtenidos anteriormente a través de un refinado final.

Procesos de acabado: Dichos procesos tienen por objeto modificar las características de los distintos productos elaborados en los procesos descritos anteriormente, a fin de obtener productos finales que se ajusten a las especificaciones comerciales requeridas.

Estos procesos tratan fundamentalmente de lograr la desulfuración y la estabilidad de los productos, ya que uno de los principales problemas que se presentan para este proceso consiste en la eliminación de los compuestos de azufre a través de procesos de tratamiento químico y tratamiento con hidrógeno.

El proceso de refinación inicia cuando el crudo de almacenamiento es transferido desde los tanques por la unidad de bombeo de carga y es precalentado en una serie de intercambiadores de calor y de estos son enviados a las plantas primarias donde el petróleo estabilizado se trata de acuerdo con el destino de los productos que se quieren obtener para luego dirigirse a tratamientos más específicos para lograr un producto final (ver **FIGURA 2**).

En nuestro país, la entidad encargada del mejor aprovechamiento de petróleo crudo es PEMEX Refinación con los procesos industriales de refinación y la elaboración de productos petrolíferos y derivados del petróleo, a través de las plantas primarias del sistema de refinerías, donde se utilizan principalmente procesos físicos.

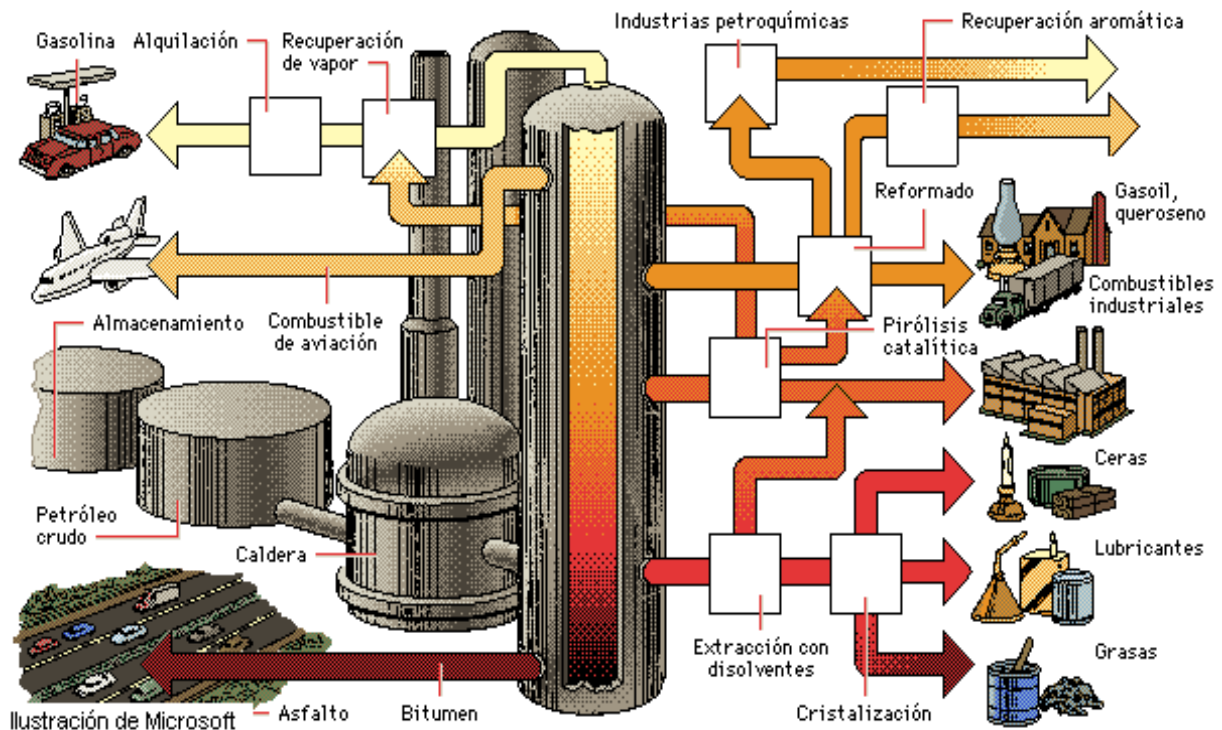


FIGURA 2. Esquema general de refinación del petróleo.

El fraccionamiento del crudo es realizado en las siguientes etapas:

Sección de Desalado del Crudo. Se reduce considerablemente el contenido de sales, minimizando su efecto corrosivo y de los inconvenientes que ocasionan en el proceso de refinación.

Sección de Despunte. Esta torre consta de 6 platos y las fracciones más ligeras de gas y gasolina se separan del crudo por "evaporación instantánea" debido al cambio brusco de presión (de 12 Kg/cm² a 1.75 Kg/cm² aproximadamente).

Sección de Calentamiento del Crudo de Despunte. En estos equipos el crudo se calienta de 235-375 °C y es enviado a la sección de destilación.

Sección de Destilación. Destilación atmosférica del crudo. Cuenta con una torre fraccionadora de 36 platos de burbujeo. La torre se divide en dos grandes zonas: la de rectificación, que comprende del plato 1-32 (extracción de ligeros) y la de agotamiento que va del plato 33 al 36 (extracción de pesados). *Destilación a vacío,* En la que se tratan los ligeros para generar toda la gama de cortes estrechos que conforman las naftas especiales. Estas secciones se muestran en la siguiente figura:

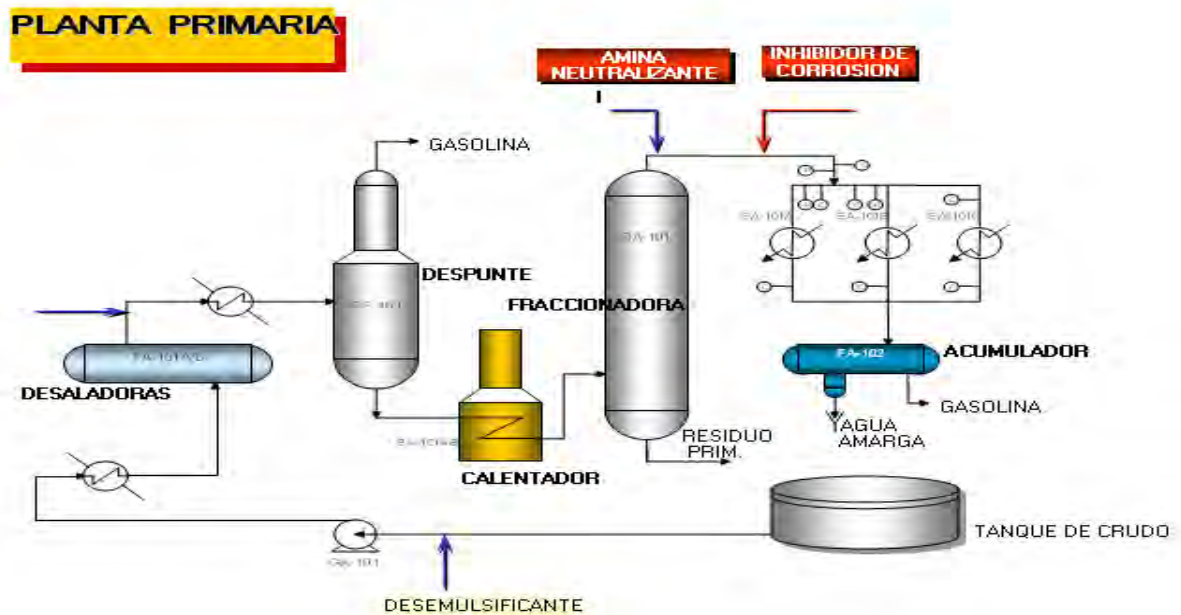


FIGURA 3. Representación esquemática de una Planta Primaria de Refinación de Petróleo.

Los productos de la planta primaria son: ¹⁰ nafta de despunte y nafta ligera, gasolina, turbosina, querosina, gasóleo ligero primario (GLP), gasóleo pesado primario y residuo atmosférico, productos que pueden servir como materias primas industriales básicas, de

transporte, etc. La gasolina se extrae por la parte superior de la torre (domo), la nafta pesada en el plato 9, la turbosina en el plato 15, el diesel en el 23, el gasóleo en el 29 y el residuo por el fondo.¹¹ De los productos primarios se obtienen los más importantes en la demanda de combustibles para el transporte (**FIGURA 4**).¹²

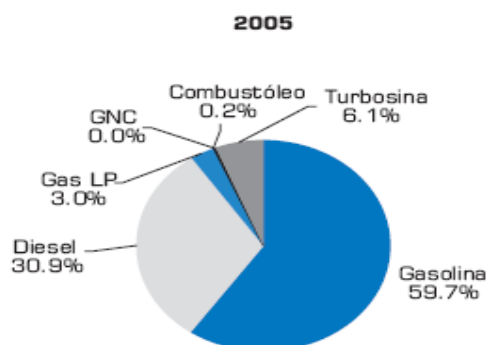


FIGURA 4. Participación de combustibles en el sector transporte.

Los intervalos de ebullición de los componentes ligeros, coinciden con el de muchos compuestos azufrados indeseables, por lo tanto, los cortes deben someterse a procesos posteriores a la destilación para eliminar esos compuestos y mejorar los productos y a procesos químicos y de acabado para cumplir con los estándares internacionales y las normas de protección ambiental, cada vez más estrictas.

Para llevar a cabo la desulfuración, se emplean con mayor frecuencia los procesos catalíticos en presencia de hidrógeno (Proceso de Hidrodesulfuración, HDS), dado que permiten lograr una mejor desulfuración profunda y resultan más necesarios conforme aumenta el peso molecular de la fracción que se quiere desulfurar.

Sin embargo, conforme pasa el tiempo, la calidad de los crudos disminuye; esto es, aumenta el contenido de azufre, mientras las exigencias ambientales son cada vez mayores, por lo que las investigaciones en este sentido son cada vez más exhaustivas. En el siguiente apartado se muestra el esfuerzo por la búsqueda de la optimización de los procesos de hidrodesulfuración y algunos de los métodos alternativos de desulfuración desarrollados en los últimos años.

1.2 Hidrodesulfuración de gasolinas

1.2.1 Origen del azufre y la necesidad eliminarlo. Aspectos generales.

El crudo, del cual se obtiene la gasolina, tiene compuestos que no son sólo hidrocarburos, sino también compuestos que con heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y azufre, sales y metales. El contenido de azufre varía de acuerdo al lugar de origen del crudo. Debido a que muchos compuestos azufrados se vaporizan en el mismo intervalo de ebullición que los cortes de los productos primarios, se encuentran presentes en ellos, contaminándolos (TABLA 1).^{13, 14}

TABLA 1. Contaminantes presentes en las distintas fracciones del petróleo.

Fracción	Principales contaminantes
Gasolinas: Nafta, Nafta para Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC)	Mercaptanos (R-S-H), Sulfuros y Disulfuros (R-S-S-R).
Jet Fuel: Nafta pesada, destilado medio.	Benzotiofeno (BT) y sus derivados alquilados
Diesel: destilado medio, aceite cíclico ligero (LCO)	BTs alquilados, Dibenzotiofenos (DBT) y sus derivados alquilados.

Algunos de los compuestos de azufre pueden ser eliminados mediante oxidación con plumbito de sodio, con cloruro de cobre o con hipocloritos, con lo cual los compuestos sulfurados corrosivos se convierten en compuestos neutros. Comúnmente se emplea sosa cáustica para extraer los derivados de azufre, dicha extracción puede ser mejorada adicionando alcoholes o aminas.¹⁵ A nivel industrial, la desulfuración se lleva a cabo por un hidrotratamiento llamado Hidrodesulfuración (HDS).¹⁶

Cerca del 40% de la mezcla total de gasolina proviene de los residuos atmosféricos o los destilados de vacío que dan origen a la gasolina FCC que debido a varias transformaciones (ver **Figura 5**) contribuye con 85–95% del contenido de azufre y de olefinas. En años recientes se han publicado un gran número de artículos relacionados con la distribución del azufre en los efluentes de la FCC.¹⁷⁻²¹

El tratamiento de craqueo de la gasolina FCC, ocasiona la combinación directa y la transformación de los compuestos azufrados presentes en la alimentación y da origen a muchas de sus impurezas .²² En la **FIGURA 5** se muestra: (a) La transformación compuestos azufrados pesados de la alimentación. (b) Reacción de H₂S (producido por la desulfuración de las impurezas de la alimentación) con olefinas o diolefinas resultantes del craqueo catalítico de la alimentación. (c) Ciclización de alquiltiofenos formados en el proceso.

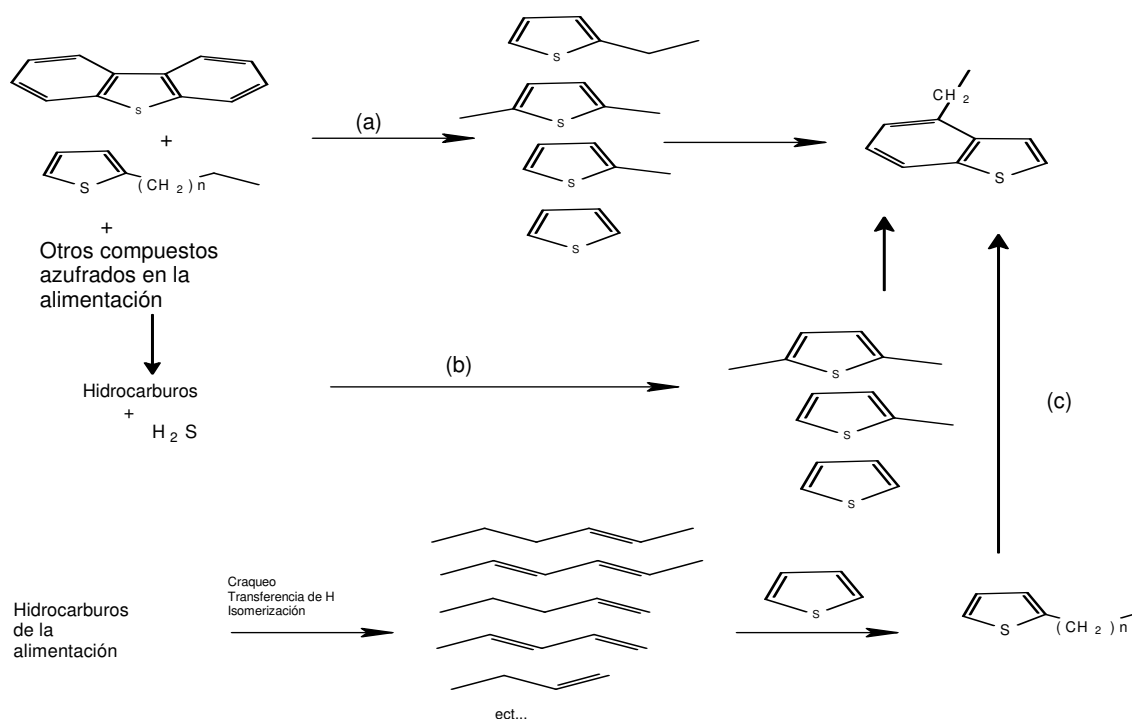


FIGURA 5. Esquema de la formación y recombinação de los compuestos azufrados en el tratamiento FCC.

Sin embargo, no todos los compuestos de azufre pueden ser eliminados mediante las técnicas convencionales, por lo que deben ser sometidos a tratamientos más severos. Los compuestos tiofénicos, especialmente los 4,6- dialquil-sustituidos, son difíciles de convertir a H₂S debido al impedimento estérico para la absorción de estos compuestos en la superficie del catalizador. Datos recientes divulgados por Xia y colaboradores confirman que el azufre proveniente del tiofeno representa una fracción grande del contenido total del azufre en la gasolina FCC (60% peso y excedente) de los productos de la FCC.²³

La industria de la refinación del petróleo debe adaptarse a las legislaciones ambientales y a los cambios en los diseños de los motores, que a su vez se adaptan a los requerimientos ambientales. La necesidad de proteger tanto las partes de los automóviles como los equipos industriales de la corrosión, además la apertura comercial entre diversos países y la liberación de los precios internacionales de crudo, son factores que han incrementado la demanda de más y mejores combustibles a la industria de refinación del petróleo.^{24, 25}

Para alcanzar esas metas con la tecnología actual (HDS), se necesita una mayor temperatura, mayores presiones, reactores más eficientes y catalizadores más activos, lo que representa un incremento muy importante en el costo del proceso.²⁶

1.2.2 Problemática ambiental de la presencia de compuestos azufrados en gasolinas.

La mayor fuente de contaminación atmosférica es el uso de combustibles fósiles como energéticos. Petróleo, gas y carbón son usados en cantidades enormes, del orden de millones de toneladas por día, y los desechos de su combustión se arrojan a la atmósfera en forma de polvo, humo y gases que ocasionan problemas como la lluvia ácida. Algunos estudios señalan que los vehículos automotores contribuyen con más del 90% de las emisiones, por lo que muchas de las estrategias ambientales son dirigidas a este sector.

Los principales contaminantes asociados a la combustión son las partículas, SO_x, NO_x, CO₂, CO e hidrocarburos. En la Zona Metropolitana del Valle de México las fuentes móviles contribuyen con el 98,80 y 40% de las emisiones de monóxido de carbono (CO), óxidos de azufre y de nitrógeno (SO_x y NO_x) e hidrocarburos totales (HC) respectivamente; la industria es responsable del 55% de las emisiones de dióxido de azufre (SO₂).²⁷

Los gases que no podemos ver, son los más peligrosos. En teoría, al menos, polvo y humo pueden evitarse, pero los gases son inevitables y pueden causar desde lluvia ácida hasta el calentamiento de la tierra (calentamiento global), así como el incremento en los niveles del ozono troposférico y el monóxido de carbono que son altamente tóxicos para los humanos.²⁸

Las principales causas de lluvia ácida son los óxidos de nitrógeno (NO_x) y azufre (SO_x) que se generan al momento de la combustión (**FIGURA 6**). La lluvia ácida, se forma a partir de los contaminantes primarios como el dióxido de azufre y los óxidos de nitrógeno por las siguientes reacciones:

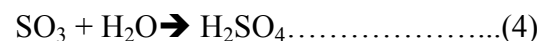
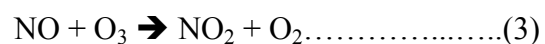
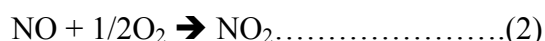
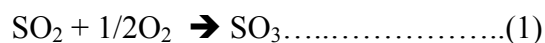


FIGURA 6. Reacciones de los compuestos SO_x y NO_x que dan origen a la lluvia ácida.

Los contaminantes primarios emitidos por la combustión (reactivos de (1), (2) y (3)) sufren una oxidación adicional y los productos pueden reaccionar fácilmente con la humedad atmosférica (4) y (5) y al permanecer disociados en la neblina, nieve o lluvia dan origen a lo que es conocido como lluvia y niebla ácida.

Estos compuestos en forma de gotas de lluvia y de niebla son de corta vida, pronto reaccionan con compuestos orgánicos e inorgánicos, al reaccionar se consumen pero dejan un daño que puede ser irritación de mucosas en humanos y animales o deterioro en la cutícula de las hojas de los vegetales, en ambos casos, favoreciendo la entrada de microorganismos patógenos, reduciendo la producción agrícola y dañando bienes que se encuentran a la intemperie por lo que es importante combatirla evitando las emisiones que la ocasionan.

1.2.2.1 Normatividad ambiental

La normatividad ambiental en México.^{29, 30} Hasta octubre de 2006 se contaba con 106 normas vigentes orientadas a disminuir los impactos negativos al ambiente, que incluyen normas de reciente creación y de elaboración conjunta con otras Secretarías, Normas de las Comisión Nacional del Agua y Normas emergentes. En materia de derivados azufrados nos encontramos con las siguientes:

NOM-085-ECOL-1994: Se aplica para las fuentes fijas que utilizan combustibles fósiles sólidos, líquidos, gases o combinaciones. Establece los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, bióxido de azufre y óxidos de nitrógeno, así como los requisitos y condiciones para la operación de los equipos de calentamiento indirecto por combustión y los niveles máximos permisibles de emisión de bióxido de azufre en los equipos de calentamiento directo por combustión.

NOM-041-SEMARNAT-1999: Establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible.

NOM-047-ECOL-1999: Dicta las características del equipo y el procedimiento de medición para la verificación de los límites de emisión de contaminantes, provenientes de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina, gas licuado de petróleo, gas natural u otros combustibles alternos.

NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005: Establece y disminuye las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.

NOM-042-SEMARNAT-2003: Relativa a las emisiones contaminantes de vehículos nuevos. Establece un contenido promedio para gasolina de 30 ppm de azufre y un máximo de 80 ppm; mientras para Diesel 10 ppm.

Siendo las principales, la publicada por última vez el 1° de octubre de 2006, NOM-086 la cual inicialmente eliminó la producción de la gasolina NOVA introduciendo la llamada PREMIUM y luego exigiendo 80 ppm de azufre como máximo. La misma y la NOM-042 del 1° de agosto de 2005 que también busca disminuir la cantidad de azufre en los hidrocarburos, con la finalidad de alcanzar los niveles que se están manejando a nivel mundial y contar con un parque vehicular más eficiente en el aspecto ecológico.

*Normatividad en Estados Unidos.*³¹ A principios de 1991, la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) y la Oficina de Recursos del Aire en California (CARB) emitieron las especificaciones del diesel bajo en azufre y aromáticos como se indica en la **TABLA 2**.

TABLA 2. Especificaciones del Diesel (CARB).

Propiedad	Especificación
Número de cetano	51 mín.
Grav. Específica	0.845 g/ml máx.
T 95% (TBP)	360 °C máx.
Aromáticos totales	10 % Vol. máx.
Azufre	350 ppm máx. 50 ppm máx. para 2005 10 ppm máx. para 2009

Normatividad de la Unión Europea.^{32,33} La U.E. ha ido reduciendo progresivamente las emisiones de dióxido de azufre procedentes de la combustión de petróleo pesado y de determinados combustibles líquidos derivados del petróleo. Los estados miembros debieron tomar las medidas necesarias para impedir, a partir del 1 de enero de 2003, la utilización en su territorio del petróleo pesado cuyo contenido de azufre supere el 1,00% en masa. Se han introducido nuevas especificaciones ambientales aplicables a los combustibles para reducir las emisiones contaminantes de los automóviles como la prohibición de la comercialización de la gasolina con plomo y obligación de disponibilidad de combustibles de ultrabajo azufre en el territorio de la Unión.

1.2.3 Hidrodesulfuración catalítica (HDS)

La Hidrodesulfuración junto con el proceso de desulfuración no catalítica, es una de las tres opciones principales para producir combustibles puros. El azufre es liberado bajo forma de ácido sulfhídrico, mientras que la parte hidrocarbonada de la molécula se hidrogena dependiendo de la selectividad de los catalizadores.³⁴

El proceso de hidrodesulfuración (HDS o HIDROS) consiste en una reacción de reducción de los compuestos azufrados mediante el calentamiento de la gasolina a aproximadamente

entre 250 y 400 °C bajo presiones de 25 a 40 atmósferas junto con una corriente de hidrógeno que se hacen pasar a través de un catalizador, generalmente de tipo cobalto-molibdeno, el cual permite la remoción del azufre bajo diferentes condiciones según el corte como se indica en la **TABLA 3**.^{35, 36}

TABLA 3. Condiciones de reacción de las plantas de HIDROS para diversos productos.

Parámetro	Diesel	Turbosina	Gasolina
Temperatura °C	340-360	320-330	270-280
Presión Kg/cm ²	56	55	55
Rel. H ₂ /HC m ³ /m ³	75-85	42-52	50-75
Rel.H ₂ /HC pies ³ /BBL	4000-5000	2500-3000	2500-3500
H ₂ de reposición m ³ /día	170000-250000	120000-170000	100000-20000
Rel. HC/Cat BBL/lb	0.23	0.23	0.23
Catalizador	Co-Mo y Ni-Mo/Al ₂ O ₃	Co-Mo y Ni-Mo/Al ₂ O ₃	Co-Mo y Ni-Mo y NiMo/Al ₂ O ₃

Las condiciones de reacción varían en función del tipo de fracción, básicamente debido a la composición y la distribución de las especies presentes. La severidad de las condiciones varía proporcionalmente a la complejidad y estabilidad de las especies presentes.

La clase más importante de compuestos azufrados presentes en las gasolinas son tiofeno y sus derivados alquilados además de benzotiofeno.^{37, 38} La mayoría de estos compuestos no están presentes en la alimentación de la FCC. Ellos suelen ser resultado directo de la transformación de compuestos azufrados presentes en la alimentación o de la recombinación de los productos de la FCC. Cualquiera que sea su origen, las nuevas regulaciones hacen necesario la remoción de éstos compuestos orgánicos azufrados.

Los nuevos requerimientos del contenido de azufre en combustibles demandan el uso de nuevos procesos de desulfuración profunda. Las moléculas azufradas se destruyen en el siguiente orden: mercaptanos y sulfuros, polisulfuros y compuestos tiofénicos. El 4-metildibenzotiofeno, 4,6-dimetildibenzotiofeno y sus otros derivados alquilsustituidos son

las sustancias más difíciles de separar de gasolinas y Diesel. Debido a su escasa reactividad y su gran estabilidad, estos compuestos requieren grandes cantidades de hidrógeno en la hidrodesulfuración y el uso de infraestructura adicional al tratamiento normal.

En algunos estudios se ha descrito que el tiofeno es casi inerte (menos del 0.2% de conversión bajo las condiciones de operación), en la desulfuración del tiofeno fue 10 veces menos reactivo que el *n*-hexadecano.³⁹ El 2-etiltiofeno tiene aproximadamente la misma reactividad que este, de ahí la necesidad de emplear nuevos catalizadores y de condiciones más severas para su eliminación.⁴⁰

Puesto en términos de la HDS convencional para disminuir de 500 a 15 ppm en peso, según la última norma de la EPA, el volumen del lecho catalítico debe ser incrementado entre 3.2 y 7 veces para llegar a un nivel de 0.1 ppm en peso. También se requiere un gran incremento de la temperatura y presión, mientras que el volumen de hidrógeno consumido y del reactor así como su configuración también deben modificarse.⁴¹

De manera general el uso de los catalizadores está limitado por su selectividad, la relación temperatura/tiempo de vida del catalizador y tipo de soporte los cuales determinan que tan comercial puede resultar. En cuanto a la selectividad, también esta limitada por la ignorancia que hasta la fecha se tiene de la ubicación de los centros activos en los que se produce la desulfuración y la saturación de las olefinas, lo cual impide lograr catalizadores más selectivos.

El incremento de las olefinas saturadas da lugar a la disminución del número de octano (característica de los combustibles para motores de explosión, relacionado con el rendimiento del mismo)⁴² en la gasolina. Las técnicas de desulfuración han sufrido una modificación total. La HDS practicada en la actualidad con naftas y destilados livianos, es una primera realización del conjunto de procesos de tratamiento con hidrógeno aplicables a cualquier fracción del petróleo.⁴³

Debido a lo anterior, a pesar del gran avance en materia de HDS, se han incrementado las investigaciones a nivel mundial para lograr adaptarse a las exigencias establecidas para combustibles de ultrabajo azufre a un menor costo y sin afectar propiedades básicas como el octanaje.

1.2.4 Otras tecnologías de desulfuración.

El proceso de HDS para reducir el contenido de azufre en el petróleo se ha usado por más de 30 años. Las legislaciones de los límites de azufre obligan a utilizar y promover nuevas investigaciones respecto a la tecnología tradicional. A continuación se muestran brevemente algunas metodologías para la desulfuración de gasolinas que son o podrían resultar complementarias o sustitutas de la tecnología de HDS.^{44,45}

Adsorción. Al igual que el proceso de extracción, la adsorción por si sola no es tecnológicamente viable para la desulfuración ultraprofunda en combustibles líquidos. Desde 1998 se ha puesto mucha atención en el proceso de Phillip S Zorb,⁴⁶ que se lleva a cabo en presencia de hidrógeno y óxido de zinc modificado en un portador bajo ácido sulfúrico, el cual está dominado por la quimisorción en el óxido del zinc en forma de sulfuro del zinc.

Otro proceso consiste en la oxidación combinada con quimisorción en óxido de zinc, en presencia de hidrógeno. Además del óxido de zinc muchos otros óxidos se han estudiado como agentes de quimisorción, por ejemplo, manganeso, cobre y cadmio, niobio, galio, plata, tungsteno y óxidos de molibdeno.⁴⁷⁻⁵³ Ma, Sun y Song⁵⁴ presentaron un método que no requiere hidrógeno adicional, ya sea a temperatura ambiente o elevadas temperaturas y presiones. Los métodos mencionados anteriormente son muy interesantes, pero presentan el inconveniente de que el adsorbente se puede saturar muy rápido y esto dificulta la aplicación práctica.

Desulfuración oxidativa en fase líquida.^{55,56} Usando el proceso de oxidación es posible convertir tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y sus derivados alquilados en sulfonas y

sulfóxidos. Estos compuestos pueden ser removidos de la mezcla por extracción con disolventes relativamente polares, adsorción, enfriamiento o pirólisis en dióxido de azufre. La desulfuración oxidativa ha sido estudiada desde la década de 1960. Un ejemplo de esto es la oxidación con peróxidos en presencia de catalizador Ni-V seguido por la remoción de óxidos de azufre por descomposición térmica a 300-400 °C en presencia de óxido ferroso. El siguiente avance en los proceso de desulfuración fue la hidrogenación en presencia de catalizador Co/Mo removiendo 40% del azufre por oxidación y 45% por hidrogenación para la fracción de petróleo de punto de ebullición mayor a 250 °C.

Utilizando peróxidos se pueden oxidar por completo los derivados tiofénicos⁵⁷ para facilitar su extracción con disolventes orgánicos comunes, sin embargo el procedimiento tiene el inconveniente de que los peróxidos son más costosos comparados con el uso de aire; con el que se tiene una conversión ligeramente superior al 45%, además de que pueden resultar explosivos.⁵⁸ Los óxidos de nitrógeno tienen una efectividad del 66 al 97% para el Diesel y del 70 al 86% para crudo residual. Collins y colaboradores,⁵⁹ consiguieron la desulfuración profunda utilizando un fotosensibilizador en un sistema de extracción líquido-líquido aceite/agua. Otro proceso efectivo fue sugerido por Mei y colaboradores,⁶⁰ utilizando bromuro de tetraoctilamonio y ultrasonido a 75 °C para completar la oxidación. El producto oxidado, se extrae con acetonitrilo, eliminando más del 99% de los compuestos tiofénicos.

*Biodesulfuración.*⁶¹ Se ha encontrado que biocatalizadores microbianos pueden transformar compuestos azufrados, incluso algunos son selectivos para remover azufre de compuestos heterocíclicos. Se ha buscado desarrollar procesos que incluyen biodesulfuración como el desarrollado en 2002 por Energy Biosystems⁶² que consiste en remover compuestos azufrados del destilado o las corrientes de nafta utilizando una bacteria. Las enzimas de la bacteria oxidan los compuestos formando otros enlaces y produciendo por ejemplo hidroxifenilbencensulfonato que puede ser utilizado para producir surfactantes.

En revisiones recientes se muestra el progreso del estudio de la desulfuración microbiana desde un punto de vista sencillo y práctico.⁶³ La remoción biocatalítica de azufre de combustibles es una aplicación potencial para producir gasolina y Diesel de bajo azufre. Se

ha detectado que la catálisis microbiana puede transformar compuestos azufrados con la remoción selectiva del azufre de dibenzotiofenos para formar 2-hidroxibifenilo y compuestos similares. La mayor atención se ha centrado en la enzima 4S relacionada con el *Rhodococcus*, la cual remueve azufre de dibenzotiofenos sustituidos y no sustituidos, que resisten el hidrotreatmento.⁶⁴

La biocatálisis puede llegar a ser rentable para lograr la producción de gasolinas de bajo azufre si se logra mejorar la estabilidad del biocatalizador, una cinética más rápida, limitaciones de transferencia de masa, tolerancia a disolventes y a la temperatura y que se pueda ampliar el ataque específico a una mayor variedad de compuestos heterocíclicos.

Extracción. El bien conocido proceso de extracción UOP Merox⁶⁵ para eliminar mercaptanos es usado para gases licuados y para todas las fracciones de combustible líquido. El Proceso MEROX cataliza y disuelve los mercaptanos oxidados con aire a sulfuros. Los sulfuros separados pueden ser hidrotreatados o vendidos como producto especial. Los mercaptanos son los compuestos azufrados mas fácilmente eliminados de combustibles crudos líquidos, y el proceso de extracción cáustica es ampliamente aplicado en la producción de combustibles líquidos.

Los procesos de extracción combinados con hidrotreatmento u oxidación pueden llegar a ser muy efectivos. Se han patentado muchos procesos para remover azufre con agentes de extracción usados en combinación con el hidrotreatmento, incluyendo: Metanol, acetonitrilo, Metilformamida, *N,N*-dimetilformamida, *N*-metil-pirrolidona, furfural, Dimetilsulfóxido y polietilenglicoles, que garantizan que el contenido de azufre es reducido a menos del 0.01% en masa.^{66,67}

También se ha aumentado el rendimiento al realizar reacciones fotoquímicas con radicación ultravioleta combinado con una corriente de aire a través del medio de reacción para el caso de aceites ligeros y gasóleo, que reducen el azufre de 0.2 a 0.05%.⁶⁸

1.3 Líquidos iónicos

PEMEX, en conjunto con el Instituto Mexicano del Petróleo (encargado de las investigaciones en materia de hidrocarburos) busca la mejora de los procesos de refinación, siendo una alternativa el empleo de líquidos iónicos como agentes extractantes.

Un líquido iónico es un líquido que contiene esencialmente, sólo iones. Consisten en sales formadas de iones muy asimétricos y de gran tamaño, de modo que sus fuerzas atractivas son débiles (Reglas de Fajans,⁶⁹ relacionadas del tamaño del los iones). Los líquidos iónicos (ILs) son sales que permanecen en estado líquido a temperaturas relativamente bajas. Actualmente el termino “líquido iónico (LI)”, es utilizado para sales cuyo punto de fusión es menor de 100 °C. Aquellos que son líquidos a temperatura ambiente, son llamados “Room Temperature Ionic Liquids” (RTILs).

El estudio de los líquidos iónicos y sus aplicaciones han ganado mucha popularidad durante los últimos años. Aún cuando las investigaciones en este campo son relativamente recientes, desde inicios del siglo XX se sabía de su existencia (nitrato de etilamonio), pero la atención profunda en estos compuestos se incrementó notablemente en la década de los noventas cuando empezaron a desarrollarse una gran variedad de líquidos iónicos, a explorarse más a fondo sus propiedades fisicoquímicas y a encontrarse novedosas aplicaciones.⁷⁰ Actualmente se realizan conferencias y congresos internacionales dedicados sólo a los avances en esta materia.

Los cationes más comunes en los LIs pueden ser de tipo heterocíclico derivados del imidazol (1); piridina (2); quinolina (3); compuestos alifáticos, como compuestos cuaternarios derivados de aminas (4); compuestos fosforados (5) o azufrados (6). Los LIs tienen la particularidad estructural de que presentan un heteroátomo (nitrógeno, fósforo o azufre) con carga positiva o deficiencia electrónica, que en el caso de los derivados aromáticos se deslocaliza en el anillo. En la **FIGURA 7**, R, R', R'', R''' representan cadenas alquílicas, bencílicas o alquil funcionalizadas:

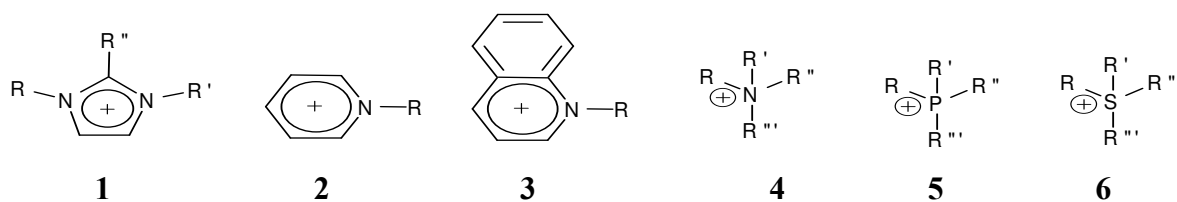


FIGURA 7. Cationes más comunes en la estructura de los LIs.

En el caso de los aniones pueden ser de tipo inorgánico u orgánico, lo cual influye significativamente en sus propiedades fisicoquímicas. En la **TABLA 4** se muestran los aniones presentes más frecuentemente en los líquidos iónicos.

TABLA 4. Aniones comunes.

Nombre	Fórmula
Tetracloroaluminato	AlCl_4^-
Hexafluorofosfato	PF_6^-
Tetrafluoroborato	BF_4^-
Nitrato	NO_3^-
Mesilato	CH_3SO_3^-
Triflato	CF_3SO_3^-
Cloruro	Cl^-
Bromuro	Br^-
Acetato	CH_3COO^-
Trifluoroacetato	CF_3COO^-

Las posibles combinaciones entre cationes con diferentes tipos de cadenas (R) y aniones permiten generar una gama de más de 2 millones de LIs, con una gran variación en sus propiedades físicas y químicas, que son muy difíciles de predecir.

Este tipo de moléculas, a diferencia de las “sales sólidas”, es decir aquellas cuyo punto de fusión es cercano a los 800 °C, son estructuras muy asimétricas (en su mayoría) y de gran tamaño, de modo que sus fuerzas atractivas son débiles, razón por la cual algunos de estos líquidos, como el nitrato de etilamonio, mantienen un equilibrio dinámico donde en

cualquier momento, más del 99.9% del líquido está en forma de iones más que como especies moleculares.

Los LIs con diferentes aniones son obtenidos por la cuaternización dependiendo del reactivo de alquilación. En casos donde no es posible tener el anión deseado directamente por la reacción de cuaternización, se utiliza un segundo paso, ya sea metátesis, en que la sal del contraión requerido es agregada; ó mediante intercambio iónico empleando una sal, ácido o base que contiene el anión deseado como se muestra en la **FIGURA 8**.

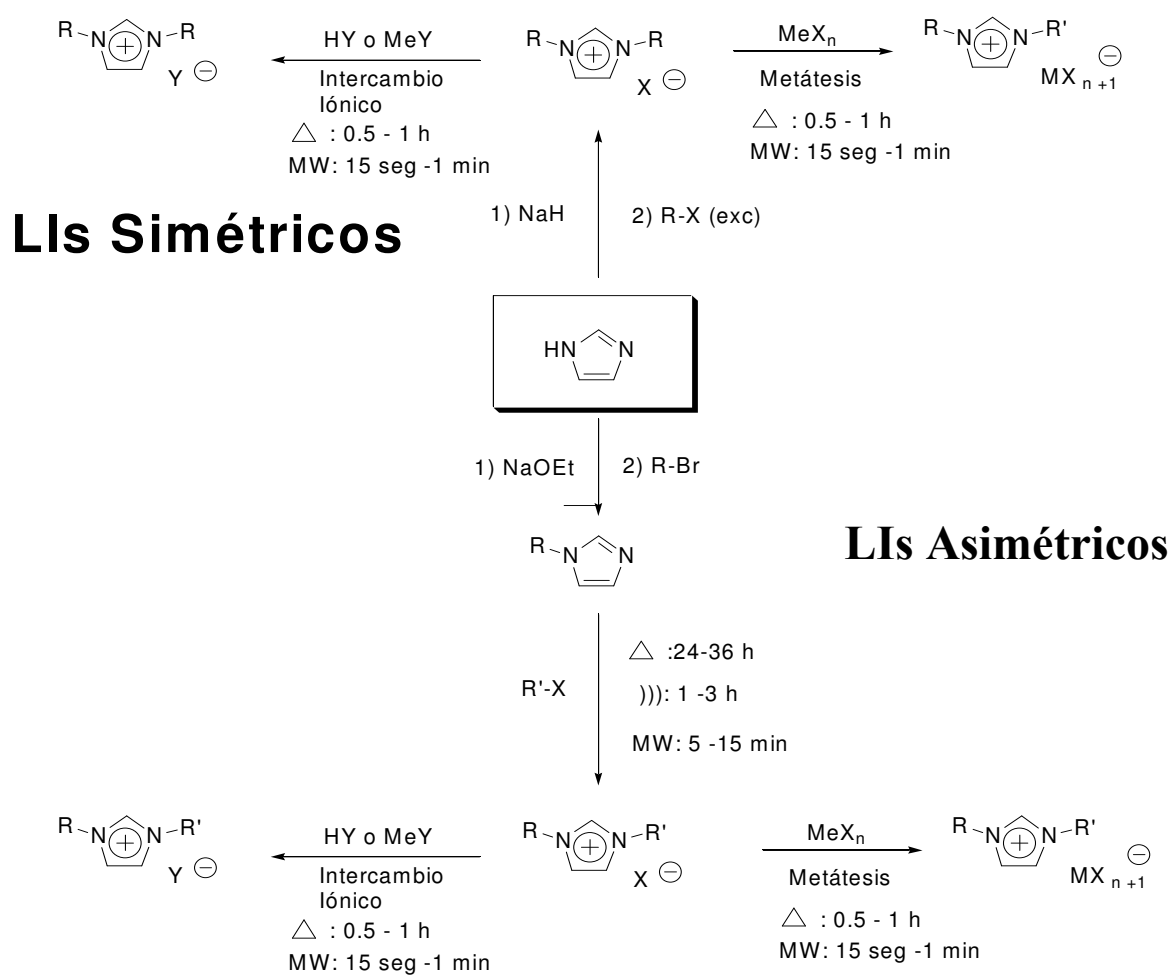


FIGURA 8. Diagrama general del método de síntesis de LIs.

1.3.1 Propiedades de los líquidos iónicos⁷¹

Algunas de las propiedades de líquidos iónicos que los hacen compuestos sumamente atractivos son las siguientes:

- Presión de vapor despreciable, por lo que se consideran disolventes amigables al 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.
- Son potentes catalizadores, las propiedades catalíticas de los líquidos iónicos son excepcionales y el número de ejemplos de procesos en los cuales los LIs actúan como catalizadores se incrementa exponencialmente en la literatura científica.⁷²
- Estabilidad térmica. En general los LIs son estables hasta temperaturas relativamente elevadas (aprox. 200-400 °C) en comparación con los disolventes orgánicos comunes, por lo que pueden emplearse en procesos que se lleven a cabo a temperaturas altas sin sufrir descomposición ni volatilización.
- Poseen alta conductividad iónica. La estructura tanto del catión como del anión influye considerablemente en la conductividad iónica de los LIs, la cual, en general es muy elevada. Además presentan una amplia ventana de potenciales electroquímicos, por lo que presentan un sinnúmero de aplicaciones en procesos electroquímicos.
- Excelente capacidad disolvente. Son hidrófobos o hidrófilos dependiendo de la estructura tanto del catión como del anión. Poseen alta polaridad y no son coordinantes.
- No son inflamables, tóxicos, ni corrosivos por lo cual son seguros para su manejo.
- Generalmente son reciclables, es decir pueden purificarse y reutilizarse durante varios ciclos sin alteraciones significativas en sus propiedades o actividad.

En la actualidad los LIs se emplean en un elevado número de procesos industriales y ya existen varios LIs disponibles comercialmente, pero hasta el momento a precios bastante elevados.⁷³

1.3.2 Desarrollo de tecnologías empleando líquidos iónicos

A partir de la década de los 80 se incrementó notablemente el interés en el uso de los líquidos iónicos como disolventes para procesos químicos y desde entonces han surgido un gran número de aplicaciones. Muchas de estas investigaciones se han enfocado al uso de los líquidos iónicos para crear sistemas bifásicos para reacciones de alquilación y acetilación.⁷⁴

Los LIs se pueden calificar como "disolventes de diseño", ya que variando las características de los iones participantes se pueden fabricar millones de combinaciones diferentes, una cantidad inmensa comparada con los menos de 300 disolventes orgánicos más usados en la industria química. Ello significa la posibilidad de poder disolver, con el disolvente iónico adecuado, una amplia gama de sustancias, incluyendo carbón, plásticos, celulosa, muchos metales e incluso rocas.

A partir del Protocolo de Montreal (1987) que prohibió el uso de muchos disolventes, se derivó la necesidad de reestructurar muchos procesos químicos que venían funcionando satisfactoriamente desde hace más de un siglo. En este contexto los LIs resultan hasta el momento los sustitutos ideales de los disolventes orgánicos comunes.

Debido a las excelentes propiedades híbridas de los líquidos iónicos por su naturaleza Orgánico-Inorgánica (y con el direccionamiento hacia una industria química más limpia), se han sugerido y estudiado los más variados usos para éstos, su diseño o síntesis, se fundamenta básicamente en el desarrollo de nuevos cationes y aniones que dan propiedades específicas para diferentes aplicaciones (**TABLA 5**).

TABLA 5. Aplicaciones de los LIs.

Área de aplicación	Posibles aplicaciones
Energía	<ul style="list-style-type: none">• Baterías• Celdas de combustible• Celdas fotovoltaicas• Conservación de calor• Celdas electroquímicas de emisión de luz• Electrolitos para baterías de litio• Electrolitos para celdas solares
Recubrimientos	<ul style="list-style-type: none">• Lubricantes• Surfactantes• Analíticos (fase estacionaria)• Deposición de Metales
Química	<ul style="list-style-type: none">• Síntesis orgánica• Síntesis quirál• Polimerización• Catálisis• Electrosíntesis de polímeros conductores
Biología	<ul style="list-style-type: none">• Biocatálisis• Purificación de proteínas
Ingeniería Química	<ul style="list-style-type: none">• Extracción con fluidos supercríticos• Procesos de separación• Membranas• Destilación Extractiva• Combustibles más limpios
Otras	<ul style="list-style-type: none">• Nanopartículas• Cristales Líquidos• Aditivo

La combinación de propiedades interesantes hace que los LIs sean compuestos potencialmente aplicables en numerosos aspectos de la industria. Se han usado en procesos

de separación física y se ha mostrado gran interés en el uso de los LIs como vehículo en catálisis, en donde se han obtenido resultados muy alentadores.

En relación con las aplicaciones de los LIs en la industria petrolera, se han descrito algunos desarrollos recientes, por ejemplo el Instituto Francés del Petróleo ha patentado el uso de líquidos iónicos como disolventes para alquilación, polimerización y como catalizadores en la reacción de Diels-Alder.⁷⁶ La compañía BP Chemicals trata el uso de cloruro de Piridonio o Imidazolio en combinación con un halogenuro de alquilaluminio R_nAlX_{3-n} como líquido iónico para polimerización del buteno.^{77,78} Akzo Nobel describe un proceso para formación de un alquilbencenos empleando un LIs.^{79,80} Exxon patentó un proceso utilizando LIs para extraer compuestos aromáticos de una mezcla de hidrocarburos en la cual se emplean sales de dihidroxibenzoato de trietilamonio.⁸¹

Otra ventaja asociada a la utilización de los LIs como disolventes en reacciones químicas es que se requieren temperaturas más suaves que cuando se emplean disolventes convencionales, lo que supone reducción de costos energéticos y medioambientales.⁸² Por ejemplo, las reacciones en las que se emplean como catalizadores se producen a temperaturas más bajas y con mayor rendimiento. La reacción de Friedel-Crafts, un paso clave en el proceso de craqueo del petróleo, con disolventes normales, a 80 ° C, requiere de 8 h y tiene un rendimiento de 80%. Por el contrario, la misma reacción con LIs a 0 °C, se produce en 30 segundos con un rendimiento de 98%, con un producto más puro y homogéneo.⁸³

Otro ejemplo consiste en la utilización de estos disolventes orgánicos en reacciones catalizadas enzimáticamente, con lo que podría mejorarse el proceso catalítico, con un gran incremento de la eficacia y vida media de las enzimas.

Sheldon⁸⁴ y Welton⁸⁵ han publicado recientemente amplias revisiones relacionadas con las aplicaciones de los LIs.

Los LIs también han sido estudiados como extractantes de compuestos azufrados. Grossman y colaboradores⁸⁶ desarrollaron una metodología de desulfuración a través de un incremento en la polaridad de los compuestos azufrados mediante una oxidación parcial de los mismos y posteriormente llevan a cabo una extracción con un disolvente polar, es decir la oxidación de especies azufradas a sulfóxidos y/o sulfonas usando un microorganismo en un sistema básico con LIs. Los sulfóxidos y/o sulfona son subsecuentemente reducidos por un agente reductor en la fase acuosa.

Gore,⁸⁷ propone un paso intermedio para la oxidación de compuestos azufrados usando el agente oxidante ácido peroxiacético seguido de una extracción con un disolvente inmiscible como dimetilsulfóxido. Procedimientos similares se abordan en la patente US-6,274,785 con la oxidación compuestos que azufrados y nitrogenados mediante un oxidante selectivo para su posterior extracción.⁸⁸ Además UniPure Corporation presentó en el “2001 Annual Meeting National Petrochemical and Refiners Association”, AM-01-10,⁸⁹ un procedimiento basado también en una oxidación acuosa. Todos estos procesos utilizan un paso intermedio de oxidación-extracción pero, en general estos métodos tienen como inconveniente que los compuestos azufrados no son completamente extraídos por el disolvente, y es necesaria una absorción de lecho fijo, además estos procesos consumen reactivos costosos.

Un nuevo proceso abordado en la patente US-7001504, involucra el uso de líquidos iónicos para extraer compuestos organoazufrados,⁹⁰ los cuales pueden ser extraídos directamente o pueden ser parcialmente oxidados a sulfóxidos y sulfonas conforme se incrementa su solubilidad en los LIs.

En la patente US-6,274,026,⁹¹ Schucker y colaboradores proponen la polimerización de los compuestos azufrados en una celda electroquímica usando líquidos iónicos como electrolito. Sin embargo, el azufre contenido en los polímeros se deposita en una celda electroquímica haciendo difícil la separación y resultando en un proceso intermitente e ineficiente.

Los LIs han sido estudiados por otros autores para la desulfuración de gasolinas y Diesel.^{92,93} Por ejemplo Bösman y colaboradores describieron por primera vez esta aplicación para dos gasolinas modelo,⁹⁴ una con la especie representativa metansulfonato y otra con DBT. En este trabajo se estudiaron once líquidos iónicos, limitándose únicamente al estudio inicial de dos de ellos (Tricloroaluminato de Butil Metil Imidazolio, BuMeIMCl/AlCl₃ y Tricloroaluminato de Etil Metil Imidazolio, EtMeIMCl/AlCl₃) donde el primero fue mejor disminuyendo de 500 a 275 ppm el contenido de azufre. De igual modo realizaron una desulfuración multietapa, pero variando la relación másica, para una mezcla de Diesel real, disminuyendo únicamente de 500 a 235 ppm en la última etapa.

Del mismo modo, Chongpin Huang realizó un estudio utilizando un LI con el anión CuCl₃⁻, reportando una remoción de solo 23% de azufre para una relación másica de 5:1 (Gasolina Modelo: Líquido Iónico) y un tiempo de contacto de 30 minutos.⁹⁵ Mientras que Akzo Novel Chemical, Inc⁹⁶ reporta una reducción del 11% para el líquido Tetrafluoroborato de Butil Metil Imidazolio (BuMeIMBF₄)

Hasta el momento los trabajos descritos no presentan un estudio sistemático en el que se evalúen una gran variedad de LIs para investigar el efecto tanto del cambio del catión como del anión en la desulfuración y, como se mencionó, en la mayoría de los casos los LIs evaluados presentan una eficiencia de remoción bastante baja. Esto refleja la necesidad de desarrollar un proceso más efectivo para remover azufre de los hidrocarburos, propósito fundamental de este trabajo. Una tecnología de desulfuración basada en un proceso de extracción líquido-líquido.

1.3.3 Síntesis de líquidos iónicos en microondas

Una desventaja de la síntesis convencional de líquidos iónicos es el requerimiento de excesos de materia prima y gran cantidad de energía y tiempo para su preparación. Es por ello que se generan investigaciones para el desarrollo de métodos más efectivos para su síntesis.⁹⁷⁻¹⁰¹

El uso de microondas (MW) brinda la oportunidad de evitar el uso de disolventes y reducir ampliamente los tiempos de reacción necesarios para obtener buenos rendimientos. Se ha observado que las microondas provocan una aceleración en las reacciones químicas y como consecuencia, los tiempos requeridos para el desarrollo de dichas reacciones son disminuidos, en muchas ocasiones de manera drástica.

En 1986 se reportó la primera síntesis asistida por microondas y fue aceptada desde entonces por las ventajas que ésta ofrece.^{102,103} La síntesis asistida por microondas es un área que va creciendo debido a los tiempos cortos de reacción que generalmente se observan, alta pureza de los productos y rendimientos semejantes o mejores a los obtenidos con los métodos convencionales de síntesis.

Las microondas son ondas electromagnéticas generadas por un campo eléctrico alternado de baja frecuencia. Se encuentra en la zona entre 1 mm - 1 m, 300 - 300000 MHz, (0.3 - 300 GHz) del espectro electromagnético, entre el infrarrojo y las ondas de radio. Por su baja energía, las microondas (1fotón tiene 1J.mol) no inducen una alteración de la estructura molecular, pero si afectan sus movimientos, produciendo efectos térmicos debido a las fricciones entre moléculas durante sus cambios en orientación y posición con la alternancia del campo eléctrico y además puede inducir interacciones electrostáticas en sustancias polares.¹⁰⁴ Las microondas son radiaciones no ionizantes que pueden generarse fácilmente pero son capaces de penetrar la mayoría de los líquidos a varios centímetros de profundidad.

A diferencia del método de calentamiento por conducción/convección, el calentamiento por microondas no depende de la conductividad térmica del recipiente que contiene el material a calentar, esta radiación interactúa directamente con las moléculas presentes en la mezcla de reacción y como consecuencia se produce un supercalentamiento localizado. Otra diferencia con el calentamiento convencional es que el gradiente térmico durante el calentamiento por microondas es en sentido opuesto al provocado por conducción/convección, detectándose en el primero la mayor temperatura en el interior de la muestra.

La componente eléctrica de la radiación es la responsable del calentamiento dieléctrico de las sustancias, el cual se produce a través de tres mecanismos fundamentales:¹⁰⁵⁻¹⁰⁸

Mecanismo de polarización dipolar: Para que una sustancia genere calor cuando es irradiada con microondas debe poseer un momento dipolo. Un dipolo es sensible a un campo magnético externo y tenderá a alinearse con el campo. Para el caso del campo aplicado en la región de las microondas, dada la energía de esta radiación, las moléculas son capaces de rotar, pero no alcanzan a alinearse al campo, lo cual genera una diferencia de fase que causa que las moléculas pierdan energía por colisiones o fricciones, lo que se conoce como calentamiento dieléctrico. Existen factores, como la frecuencia de la radiación y la viscosidad del medio, que pueden influir en la eficiencia de interacción de los dipolos con la radiación, pero en general cualquier especie polar (disolvente o sustrato) puede transferir energía a través de este mecanismo.

Mecanismo de conducción iónica: Cuando la muestra irradiada es un conductor eléctrico, los acarreadores cargados (iones o electrones) se mueven a través de la muestra bajo la influencia de un campo eléctrico E , resultando en una polarización P (**FIGURA 9**), es decir la polarización, P , es la respuesta de la muestra al campo eléctrico, la cual depende de la permitividad (χ_e) y la permitividad eléctrica en el vacío (ϵ_0) según la ecuación:

$$P = \epsilon \chi_e E$$

Estas corrientes inducidas provocan el calentamiento instantáneo de la muestra debido a la resistencia eléctrica del material y a que el movimiento iónico incrementa el número de colisiones. A su vez la temperatura de la sustancia también afecta la conducción iónica, en la medida que la temperatura se incrementa, la transferencia de energía se hace más eficiente. Los LIs debido a su carácter iónico interactúan muy eficientemente con las microondas resultando ideales para la utilización de este tipo de calentamiento.

Mecanismo de Polarización Interfacial: Este mecanismo es consecuencia de un fenómeno interfacial, que se manifiesta en los casos en que se encuentran mezclado un material pobremente absorbente o transparente a las microondas con un material altamente conductor como el caso de un metal. Esta combinación da como resultado un material

altamente conductor, más que cuando el metal se encuentra libre. La conductividad del metal depende del ambiente y cuando el metal se encuentra en forma de inclusiones en una matriz no conductora, se incrementa la eficiencia del calentamiento, al parecer por una mezcla de los mecanismos discutidos anteriormente.

La síntesis de los LIs nitrogenados, involucra la cuaternización de este heteroátomo y en su caso la consecutiva sustitución del anión mediante un intercambio iónico con la sal o el ácido correspondiente (ver **FIGURA 8**). Con los métodos convencionales de calentamiento, el primer paso requiere de largos períodos de tiempo (hasta 72 h o más de reflujo), energía y exceso de disolvente o halogenuro de alquilo y disolvente para su purificación. Mientras tanto el segundo paso produce muchos residuos debido al paso de eliminación de la sal formada (MX, metahalogenuro o HX, ácido).¹⁰⁹

1.4 Química Computacional

La química computacional es una herramienta que consiste en la aplicación de modelos matemáticos eficientes a través de programas computacionales para determinar las propiedades fisicoquímicas de las moléculas. La química teórica y computacional se emplea comúnmente para explicar y comprender los resultados experimentales en relación al desempeño de los compuestos sintetizados para una aplicación específica.

El estudio de la estructura molecular abarca desde el modo en que se conectan los átomos para formar moléculas, hasta la forma geométrica que resulta de dichas conexiones, su dinámica y las variables que determinan la preferencia de una conformación sobre otras; también puede predecir rupturas de enlace, interpretar datos experimentales y ayudar a explicar efectos y comportamientos moleculares permitiendo analizar la reactividad e incluso la selectividad con la que una molécula participará en un proceso químico.¹¹⁰

La Teoría de Funcionales de la Densidad (en inglés, DFT) es una metodología muy utilizada en química cuántica como aproximación para resolver la ecuación de Schrödinger, sobre todo cuando el número de electrones es grande. Los modelos están basados en la

determinación de la estructura geométrica y de la estructura electrónica de moléculas y agregados moleculares en sus estados fundamentales en función de la densidad de carga.

El programa DMol3¹¹¹ proporciona soluciones en la aproximación DFT para diversos tipos de compuestos incluyendo organometálicos y orgánicos. Ésas soluciones, proveen la densidad electrónica y es un método conveniente para determinar propiedades energéticas, electrónicas y magnéticas del sistema bajo estudio.

En este trabajo se emplearan los cálculos teóricos DFT para sugerir una explicación al modo de acción de los LIs con mejor desempeño como extractantes de compuestos azufrados.

2.0 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 Equipos y reactivos empleados.

Equipos. La determinación de azufre total en las muestras se realizó mediante la técnica de fluorescencia ultravioleta en un equipo Antex 7090NS, siguiendo el procedimiento estándar ASTM D 5453 03-05: *Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Motor Fuels and Oils by Ultraviolet Fluorescence.*

El análisis de especiación de compuestos azufrados se obtuvo por cromatografía de gases utilizando un detector de emisión atómica (GC-AED) Hewlett Packard 6890 equipado con AED G2350A siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.¹¹²

Los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de alta resolución RMN ^1H y ^{13}C se obtuvieron a temperatura ambiente en un equipo Jeol Eclipse-300 (RMN ^1H , 300 MHz y RMN ^{13}C , 75.4 MHz), utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna y el disolvente deuterado especificado en cada caso. Los desplazamientos químicos (δ) se reportan en ppm, a campos más bajos con respecto de TMS. La multiplicidad de las señales, se reporta de la siguiente forma: señal simple (s), doble (d), triple (t), doble de dobles (dd), cuarteto (q), quintuple (qi), sexteto (sx) y la constante de acoplamiento como J . Todos los rendimientos reportados corresponden a productos purificados.

Para la síntesis de algunos LIs se empleó un horno de MW para uso de laboratorio CEM “Discover” (2450 MHz). Este equipo se operó a través de una computadora con una potencia modulada entre 0-300 W, con control de agitación magnética y de temperatura por detección infrarroja.

Reactivos. Los LIs fueron preparados a partir de reactivos Sigma-Aldrich sin previa purificación.

Preparación de la gasolina modelo. La gasolina modelo se preparó con una concentración total de azufre de 500 ppm diluidas en hexano con una contribución de 25% de cada una los

siguientes compuestos: Benzotiofeno (BT), Dibenzotiofeno (DBT), 4-metil-dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Para el análisis cuali y cuantitativo del azufre se empleó una mezcla con las mismas proporciones de los componentes pero con una concentración total de azufre de 2500 ppm.

2.2 Metodologías de síntesis y caracterización de los líquidos iónicos.

Los procedimientos generales empleados para la síntesis de estos compuestos fueron los siguientes:

a) *Procedimiento general de cuaternización para 1-Metilimidazol.*

Se agregaron, gota a gota, 0.12 moles de cloruro de alquilo en una solución de 0.1 moles de 1-metilimidazol en 35 mL de hexano con agitación vigorosa. La mezcla turbia, fue sometida a reflujo durante 8 - 72 horas. El líquido iónico se recuperó por decantación de la solución caliente y fue lavado tres veces con 35 mL de éter etílico y secado en un rotavapor con vacío a 60 °C, posteriormente fueron eliminadas las trazas de disolvente en la estufa de vacío a 45 °C y presión de 17 mm Hg por un periodo de tiempo apropiado.

b) *Procedimiento general de cuaternización para 1,2-Dimetilimidazol*

Se agregaron, gota a gota, 0.12 moles de cloruro de alquilo en una solución de 0.1 moles de 1,2-Dimetilimidazol en 35 mL de hexano con agitación vigorosa. La mezcla turbia fue sometida a reflujo durante 48 horas. El LI obtenido fue recuperado decantándolo de la solución caliente y lavado tres veces con 35 ml de éter etílico y secado en un rotavapor a 60 °C con vacío y posteriormente fueron eliminadas las trazas de disolvente en la estufa de vacío a 45 °C y presión de 17 mm Hg por un periodo de tiempo apropiado.

c) *Procedimiento general de cuaternización de la Piridina.*

Se agregaron, gota a gota, 0.12 moles de bromuro de alquilo en una solución de 0.1 moles de piridina en 25 mL de benceno con agitación vigorosa. La mezcla turbia, fue sometida a reflujo durante 72 horas. El LI obtenido fue recuperado decantándolo de la solución caliente y lavado tres veces con 35 mL de cloroformo y secado en un rotavapor a 60 °C con

vacío y posteriormente se eliminaron las trazas de disolvente en la estufa de vacío a 45 °C y presión de 17 mm Hg por un periodo de tiempo apropiado.

d) Procedimiento general para la preparación LIs con catión simétrico.

Se disolvieron 0.1 mol de imidazol en 10 mL de THF y 0.1mol de NaH en 10 mL del mismo disolvente. Se agregó la solución de imidazol a la de Hidruro de Sodio, gota a gota, con ayuda de un embudo de extracción, se mantuvo la reacción hasta que cesó el burbujeo (H₂). Se agregaron 0.2 mol del halogenuro de alquilo correspondiente. El líquido iónico obtenido fue recuperado decantando de la solución caliente y lavado tres veces con 35 ml de éter etílico y secado en un rotavapor a 85 °C con vacío y, posteriormente, fueron eliminadas las trazas de disolvente en la estufa de vacío a 55 °C y presión de 17 mm Hg por un periodo de tiempo apropiado.

e) Procedimiento general de intercambio aniónico por Metátesis.

En un reactor de vidrio provisto con una barra magnética y bajo atmósfera de nitrógeno se colocaron 0.1mol del líquido iónico con anión cloruro y se dosificó lentamente la sal metálica en la proporción molar deseada (LI: Sal Metálica) según el caso (1: 1, 1: 1.2, 1: 1.5). La mezcla se agitó durante 20 minutos a temperatura ambiente.




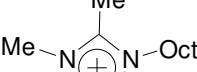
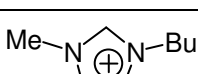
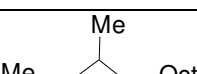
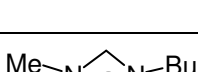
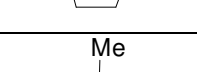
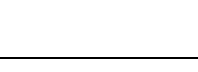



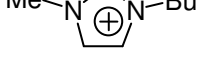


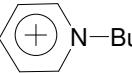

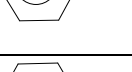

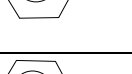
f) Procedimiento general de síntesis de LIs en microondas.


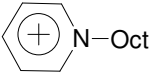

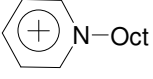
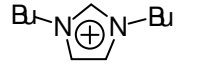
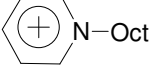

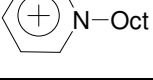

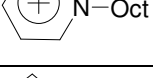

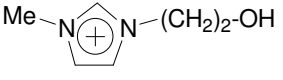
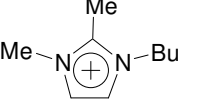
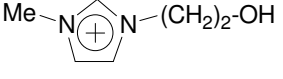
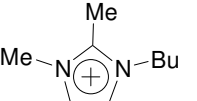
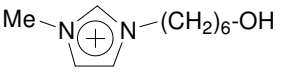
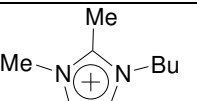
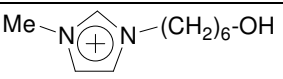
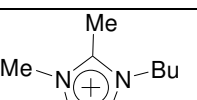
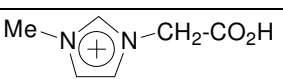
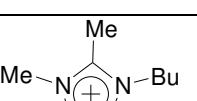
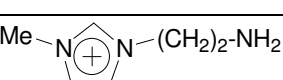
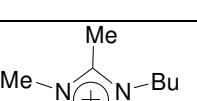
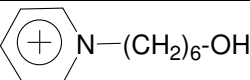

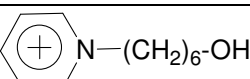
En un matraz de bola provisto de agitación magnética se colocan 0.1 mol del compuesto heterocíclico y 0.12 mol del haluro de alquilo. La mezcla fue irradiada en el microondas a una potencia de 100 W durante los minutos necesarios para completar la reacción (cuando el volumen de la nueva fase, el LI, permanece constante). El LI es lavado tres veces con 35 mL de éter etílico y secado en un rotavapor a 85 °C con vacío, y posteriormente fueron eliminadas las trazas de disolvente en la estufa de vacío a 55 °C y presión de 17 mm Hg por un periodo de tiempo apropiado.








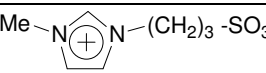

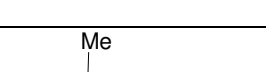

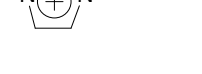
La caracterización espectroscópica de los LIs descritos en la **TABLA 6** con las entradas: 1,¹¹³ 2,¹¹⁴ 3-4,¹¹⁵ 5-6,⁹² 6-7¹¹⁵ 7-9 y 26-28,¹¹⁶ 10-11 y 35-36^{113, 117} 12,¹¹⁸ 13-16,¹¹⁹ 23,^{113, 120} 24,¹²¹ 25,⁹² 29-30,¹¹⁷ 37,¹²³ 38,^{116, 124} 39,¹²⁵ 40,^{116, 125} 41,⁹² 42,^{116, 125} 43-44,¹¹⁷ 45-46,^{120, 126}

47-49¹²⁷ 53,¹²⁸ 54,¹²⁹ 55 y 57¹³⁰ coincidió con la reportada en la literatura indicada en cada caso. La síntesis y caracterización espectroscópica de los restantes LIs (ver **TABLA 6**) se describe a continuación:

TABLA 6. Relación de los líquidos iónicos sintetizados.

NÚMERO DE MUESTRA	ESTRUCTURA DEL LÍQUIDO IÓNICO		NÚMERO DE MUESTRA	ESTRUCTURA DEL LÍQUIDO IÓNICO	
1		Cl^-	30		SnCl_5^- (1:1.5)
2		PF_6^-	31		Cl^-
3		AlCl_4^- (1:1)	32		AlCl_4^- (1:1.5)
4		AlCl_4^- (1:1.5)	33		Cu_2Cl_3^- (1:1.5)
5		Cu_2Cl_3^- (1:1)	34		FeCl_4^- (1:1.5)
6		Cu_2Cl_3^- (1:1.5)	35		ZnCl_4^- (1:1.5)
7		FeCl_4^- (1:1)	36		SnCl_5^- (1:1.5)
8		FeCl_4^- (1:1.3)	37		AlCl_4^- (1:1.5)
9		FeCl_4^- (1:1.5)	38		FeCl_4^- (1:1.5)
10		ZnCl_4^- (1:1.5)	39		Cl^-

NÚMERO DE MUESTRA	ESTRUCTURA DEL LÍQUIDO IÓNICO	NÚMERO DE MUESTRA	ESTRUCTURA DEL LÍQUIDO IÓNICO
11	 SnCl_5^- (1:1.5)	40	 AlCl_4^- (1:1.5)
12	 InCl_4^- (1:1)	41	 Cu_2Cl_3^- (1:1.5)
13	 PF_6^-	42	 FeCl_4^- (1:1.5)
14	 AlCl_4^- (1:1.5)	43	 ZnCl_4^- (1:1.5)
15	 FeCl_4^- (1:1)	44	 SnCl_5^- (1:1.5)
16	 FeCl_4^- (1:1.5)	45	 FeCl_4^- (1:1.5)
17	 Cl^-	46	 InCl_4^- (1:1.5)
18	 AlCl_4^- (1:1.5)	47	 FeCl_4^- (1:1.5)
19	 Cu_2Cl_3^- (1:1.5)	48	 InCl_4^- (1:1.5)
20	 FeCl_4^- (1:1.5)	49	 Cl^-
21	 ZnCl_4^- (1:1.5)	50	 Cl^-
22	 SnCl_5^- (1:1.5)	51	 Cl^-
23	 Cl^-	52	 FeCl_4^- (1:1.5)

NÚMERO DE MUESTRA	ESTRUCTURA DEL LÍQUIDO IÓNICO	NÚMERO DE MUESTRA	ESTRUCTURA DEL LÍQUIDO IÓNICO		
24		AlCl_4^- (1:1.5)	53		BF_4^-
25		Cu_2Cl_3^- (1:1.5)	54		MeSO_4^-
26		FeCl_4^- (1:1.5)	55		$(\text{CF}_3\text{SO}_3)\text{N}^-$
27		FeCl_4^- (1:1.3)	56		$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$
28		FeCl_4^- (1:1.2)	57		CF_3SO_3^-
29		ZnCl_4^- (1:1.5)	58		CF_3COO^-

Cloruro de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio (LI No. 17, **TABLA 6**). Siguiendo el procedimiento general (b) con cloruro de butilo, se obtuvo un líquido viscoso amarillo claro en rendimiento del 93%. ^1H RMN (D_2O) δ 0.96 (t, $J = 6.0$ Hz, 3H), 1.40 (sx, $J = 6.0$ Hz, 2H), 1.82 (q, $J = 6.0$ Hz, 2H), 2.85 (s, 3H), 4.05 (s, 3H), 4.27 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H) ppm. ^{13}C RMN (D_2O) δ 11.1, 13.6, 19.6, 31.9, 36.3, 48.8, 121.4, 123.2, 143.7 ppm.

El LI No. 17 se empleó como precursor para la síntesis de los compuestos Tetracloroaluminato de 1,2-dimetil-3-butylimidazolio (LI No. 18, **TABLA 6**), Triclorocuprato de 1,2-dimetil-3-butylimidazolio (LI No. 19, **TABLA 6**), Tetracloroferrato de 1,2-dimetil-3-butylimidazolio (LI No. 20, **TABLA 6**), Tetraclorozincato de 1,2-dimetil-3-butylimidazolio (LI No. 21, **TABLA 6**), y Tetracloroestano de 1,2-dimetil-3-butylimidazolio (LI No. 22, **TABLA 6**), los cuales se obtuvieron por adición de la sal de metal correspondiente siguiendo el procedimiento (e). En todos los casos se obtuvieron

compuestos líquidos color café rojizo en rendimientos cuantitativos en los que se observa una reducción de la viscosidad con respecto al LI. No. 17.

Los LIs No. 26-28 se sintetizaron a partir del LI No. 23, siguiendo el procedimiento general (b) con la adición de diferentes proporciones molares (1:1, 1:1.2 y 1:1.3) del cloruro de hierro (III) respecto al LI No. 23.

Cloruro de 1,2-dimetil-3-octilimidazolio (LI No. 31, **TABLA 6**). Se sintetizó siguiendo el procedimiento general (b) con cloruro de octilo, se obtuvo un líquido viscoso en rendimiento del 92%. ^1H RMN (CDCl_3) δ 0.85 (t, $J = 7.4$ Hz, 6H), 1.24-1.34 (m, 10H), 1.79 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.84 (s, 3H), 4.06 (s, 1H), 4.24 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H) ppm. ^{13}C RMN (CDCl_3) δ 11.0, 14.0, 22.5, 26.3, 29.0, 29.9, 31.7, 36.3, 49.0, 124.2, 123.2, 143.7 ppm.

El LI No. 31 se empleó como precursor para la síntesis de los compuestos Tetracloroaluminato de 1,2-dimetil-3-octilimidazolio (LI No. 32, **TABLA 6**), Triclorocuprato de 1,2-dimetil-3-octilimidazolio (LI No. 33, **TABLA 6**), Tetracloroferrato de 1,2-dimetil-3-octilimidazolio (LI No. 34, **TABLA 6**), Tetraclorozincato de 1,2-dimetil-3-octilimidazolio (LI No. 35, **TABLA 6**), y Tetracloroestano de 1,2-dimetil-3-octilimidazolio (LI No. 36, **TABLA 6**), los cuales se obtuvieron por adición de la sal de metal correspondiente, siguiendo el procedimiento (e). En todos los casos se obtuvieron compuestos líquidos color café rojizo en rendimientos cuantitativos en los que se observa una reducción de la viscosidad respecto LI. No. 31.

Cloruro de 1-(2-aminoetil)-3-metilimidazolio (LI No. 50, **TABLA 6**). Siguiendo procedimiento general (a) se obtuvo un compuesto semisólido blanco (78%). RMN ^1H (D_2O) δ 3.50 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.92 (s, 3H), 4.60 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.80 (s, 2H), 7.52 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 8.90 (s, 1H) ppm. RMN ^{13}C (D_2O) δ 36.4, 39.2, 46.6, 122.7, 122.8, 137.2 ppm.

Cloruro de *N*-(6-hidroxihexil)piridonio (LI No. 51, **TABLA 6**). En un matraz de bola provisto de agitación magnética y condensador de reflujo, se añadieron 30 mL de tolueno, piridina (3.96 g, 0.05 mol) y 6-cloro-1-hexanol (10.25 g, 0.075 mol) y la mezcla se calentó a 90 °C por 36 horas. Durante este tiempo el LI formado se va separando como una fase inmisible en el fondo del matraz. Al concluir la reacción se separa la fase superior por decantación y el LI se lava con acetato de etilo (4 x 20 mL) y se seca a vacío. Se obtuvo un producto incoloro de aspecto ceroso con rendimiento del 87%. RMN ¹H (D₂O) δ 1.35–1.50 (m, 6H), 2.01 (qi, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.54 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 4.60 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 8.05 (t, *J* = 6.8 Hz, 2H), 8.53 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.84 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H) ppm. RMN ¹³C (D₂O) δ 24.8, 25.3, 30.7, 31.3, 61.8, 62.1, 128.5 (2C), 144.5 (2C), 145.9 ppm.

A partir del LI No. 51 se obtuvo el LI No. 52 siguiendo la reacción de metátesis descrita en el procedimiento (e). Al añadir lentamente el cloruro de hierro (III) va disminuyendo la viscosidad del LI y este adopta una coloración guinda. El producto se obtiene en rendimiento cuantitativo.

***p*-Toluénsulfonilo de 1-metil-3-(1-sulfonilpropil)imidazolio** (LI No. 56, **TABLA 6**): En la primera etapa de la síntesis de este compuesto se lleva a cabo la síntesis del compuesto zwitteriónico mediante la reacción del 1-metilimidazol (0.05 mol) con 1,3-propanosulfona (0.06 mol) a 40 °C por 1 día de agitación sin emplear disolvente. El compuesto obtenido es un sólido blanco que se lavó con tolueno (3 x 20 ml) y se secó a vacío. A partir de este compuesto se obtuvo el LI por adición de ácido *p*-toluensulfónico. Se obtuvo un líquido transparente en rendimiento del 70%. RMN ¹H (D₂O) δ 2.09 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.16 (s, 3H), 2.71 (t, *J* = 7.14, 2H), 3.64 (s, 3H), 4.10 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.18 (m, 4H), 7.46 (s, 1H), 7.48 (s, 1H), 8.47 (s, 1H) ppm. RMN ¹³C (D₂O) δ 20.7, 25.3, 36.0, 47.5, 48.0, 122.4, 124.0, 125.6, 129.6, 136.2, 140.0, 142.5 ppm.

Trifluorometánsulfonilo de 1-metil-3-(1-sulfonilpropil)imidazolio (LI No. 57, **TABLA 6**): Se sintetizó de la misma forma que el LI No. 56 pero empleando ácido trifluorometansulfónico, se obtuvo un líquido transparente en rendimiento del 65%. RMN ¹H (D₂O) δ 2.07 (q, *J* = 7.4 Hz, 2H), 2.67 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.65 (s, 3H), 4.11 (t, *J* = 7.1

Hz, 2H), 7.21 (s, 2H), 7.27 (s, 2H), 8.49 (s, 1H) ppm. RMN ^{13}C (D_2O) δ 25.3, 36.0, 47.6, 48.1, 117.9, 122.4, 124.1, 136.3 ppm.

Trifluoroacetato de 1-butil-3-metilimidazolio (LI No. 58, **TABLA 6**). Este compuesto se obtuvo por intercambio iónico del anión a partir del LI No. 1 (ver espectros RMN ^1H y ^{13}C en el Capítulo 3) con trifluoroacetato de plata. Se obtuvo un líquido incoloro en rendimiento del 90%. ^1H RMN (D_2O) δ 0.97 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H), 1.38 (sx, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.90 (qi, $J = 7.4$ Hz, 2H), 3.99 (s, 3H), 4.27 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 7.56 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 8.87 (d, 1H) ppm. ^{13}C RMN (D_2O) δ 12.9, 19.0, 31.6, 35.9, 49.5, 116.8 (q, $J = 294$ Hz, CF_3), 122.5, 123.9, 136.1, 162.4 (m) ppm.

2.3 Procedimiento para la desulfuración de gasolinas.

Se agregó el líquido iónico a la gasolina modelo en proporción 1:10 (LI : Gasolina) en un recipiente provisto de una barra magnética. El recipiente fue cerrado y agitado (60 rpm) durante 4 minutos en condiciones a temperatura ambiente. La mezcla se dejó en reposo durante 30 minutos para permitir la separación de fases y la gasolina se decantó cuidadosamente y de ella se tomó una alícuota de 1 mL para llevar a cabo la determinación del contenido de azufre total.

3.0 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Síntesis de Líquidos Iónicos.

La primera etapa de este trabajo consistió en la síntesis y caracterización de una gran variedad de LIs que posteriormente serían evaluados como agentes extractantes de los compuestos azufrados contenidos en las gasolinas. Se sintetizaron 58 LIs con diferentes cationes derivados del imidazol y la piridina, con diferentes radicales, con y sin sustituyentes, así como diferentes aniones, orgánicos e inorgánicos; dentro de estos últimos, aquellos que contenían metales de transición se estudiaron a diferentes proporciones de la sal metálica en la reacción de metátesis, con el objetivo de obtener información que permitiera relacionar el desempeño de los LIs como agentes extractantes de azufre con las características estructurales de los LIs.

El paso inicial de la síntesis de LIs es la cuaternización del átomo de nitrógeno, para formar el catión. Esta reacción es una reacción de alquilación en la que se emplean haluros de alquilo, más comúnmente cloruros o bromuros, siendo estos últimos más reactivos debido a que el bromo es un mejor grupo saliente respecto al cloro. Esta reacción transcurre a través de un clásico mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular (S_N2 , **FIGURA 9**).

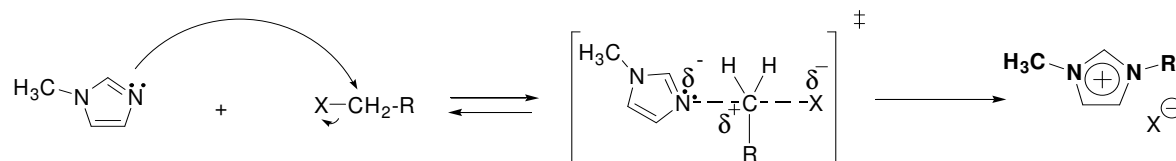


Figura 9. Mecanismo general de reacción para la formación de LIs a partir del 1-Metilimidazol.

Debido a la elevada electronegatividad de los halógenos, la cadena alquilada del halogenuro de alquilo se vuelve susceptible de reacciones de sustitución nucleofílica mientras el nitrógeno del 1-metilimidazol actúa como nucleófilo. En el caso de la reacción con piridina las reacciones son más difíciles de llevar a cabo debido a la menor nucleofilidad del nitrógeno de la piridina respecto al nitrógeno N3 del 1-Metilimidazol.

Al llevarse a cabo la reacción de alquilación se genera una carga positiva en el átomo de nitrógeno. Esta estructura se representa más apropiadamente mediante una carga positiva deslocalizada en el anillo Imidazolio, debido a la contribución de diferentes estructuras resonantes (**FIGURA 10**).

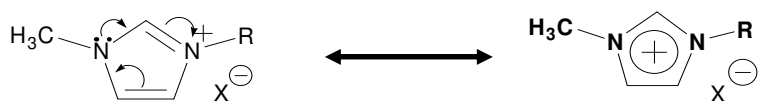


FIGURA 10. Corrimientos electrónicos que generan la estructura del haluro (X^-) de 1-Alquil-3-metilimidazolio.

En el caso de la reacción de metátesis del anión halogenuro con sales de metales, particularmente con tricloruro de aluminio y hierro, los LIs obtenidos pueden exhibir comportamiento de ácidos ó bases de Lewis, lo cual puede ser controlado variando la relación molar de los reactivos. La actividad ácida de estas sales está determinada por la actividad del cloruro. El equilibrio que se mantiene puede ser descrito de la siguiente manera:

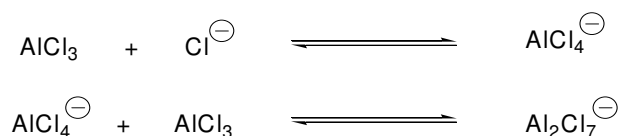


FIGURA 11. Equilibrios existentes en líquidos iónicos de cloroaluminatos.

El primer equilibrio es dominante en líquidos básicos, donde la relación molar $\text{AlCl}_3/\text{IMCl}$ es menor o igual a uno y, luego, para sales ácidas, cuando la relación es mayor que uno. Entonces los aniones presentes en cantidades significativas son Cl^- , AlCl_4^- y Al_2Cl_7^- .

3.1.1 Síntesis Convencional vs. Síntesis en Microondas de Líquidos Iónicos.

Como ya se comentó la síntesis convencional de LIs es un proceso de reacción bastante tardado, especialmente para el caso de la síntesis de LIs derivados de la piridina. Debido al carácter iónico de los LIs, estos interactúan muy eficientemente con las microondas dado que la reacción de síntesis parte de reactivos neutros relativamente poco polares y dan lugar

a un compuesto iónico, en la medida que avanza la reacción, ésta se acelera exponencialmente dando como resultado una drástica reducción en el tiempo de reacción respecto al método de síntesis mediante calentamiento convencional.

En el primer paso, en materiales polares por atracciones dipolo-dipolo, se generan interacciones electrostáticas de manera similar a un disolvente polar, por analogía, la ruptura del enlace covalente X-C puede ser facilitada por un incremento en la polaridad del sistema durante el progreso de la reacción entre el estado inicial y el estado de transición, lo cual favorece la interacción con las microondas y la rápida formación del producto (**FIGURA 11**).

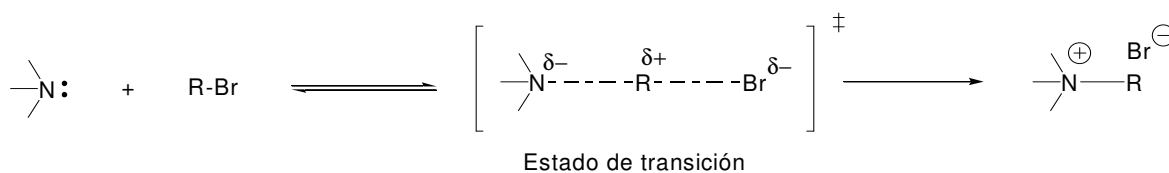


FIGURA 12. Estado de transición en la cuaternización del átomo de nitrógeno.

La síntesis en microondas de LIs ha sido estudiada por diferentes autores y revisada recientemente.¹⁰⁵ Algunos autores postulan que la drástica reducción en los tiempos de reacción respecto al calentamiento convencional, es el resultado de la combinación del efecto térmico y efectos polares específicos (no térmicos) de las microondas.¹³²

Se conoce como efectos no térmicos de las microondas, a aquellos efectos que pueden incidir en la aceleración de las reacciones en microondas respecto a una metodología análoga con un perfil de calentamiento convencional; han sido expuestos por Perreux y Loupy,¹³³ mientras otros autores fundamentan la velocidad de reacción sólo en función de la eficiencia del calentamiento dieléctrico de las microondas para incrementar abruptamente la temperatura del bulto (efectos térmicos).

Según postula De la Hoz y colaboradores,¹³⁴ el efecto de la irradiación por microondas es una combinación de efectos térmicos tales como el supercalentamiento, la formación de puntos calientes debidos a la falta de homogeneidad del campo eléctrico y las diferencias en propiedades dieléctricas de los materiales, que generan zonas microscópicas con

temperaturas superiores a la temperatura macroscópica, y el calentamiento selectivo, debido a las diferencias en el modo de interacción de las sustancias con la radiación en función a su polaridad. Por otra parte este autor postula los efectos no térmicos del campo altamente polarizado, en adición al efecto en la movilidad y difusión que pueden incrementar las probabilidades de colisiones efectivas.

En este estudio se empleó un horno de microondas Discover de la compañía CEM, diseñado para uso de laboratorios de síntesis. Es un horno monomodal en el que la radiación esta directamente focalizada al área de reacción y para un trabajo óptimo con pequeñas cantidades de muestra, lo cual permite una homogénea distribución del campo eléctrico y en consecuencia un calentamiento más eficiente y mayor reproducibilidad en los resultados obtenidos.

En la **FIGURA 12** se muestra un diagrama representativo de la cavidad monomodal de forma circular. Esta cavidad no requiere una guía de onda por estar diseñada para que la radiación se emita de manera alternada a través de las diferentes rendijas de salida que rodean la muestra. La cavidad se adapta a recipientes de diferentes formas y volúmenes entre 5-125 ml para recipientes abiertos y de 0.25-80 ml en recipientes sellados. Su diseño circular y con múltiples salidas de la radiación favorece la reproducibilidad de resultados.

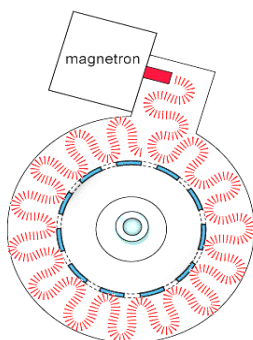


FIGURA 13. Diagrama representativo de una cavidad monomodal.

En la **FIGURA 14** se muestra el reactor Discover[®] con el sistema BenchMate que se emplea para el desarrollo de reacciones en sistemas cerrados. El sistema BenchMate garantiza el trabajo de manera segura a elevadas presiones, pues los viales contienen una

tapa de seguridad (intelliVent) que libera la sobrepresión y evita que el operador manipule el vial de reacción cuando no ha alcanzado la presión normal.



FIGURA 14. Horno monomodal “Discover™” con sistema BechMate.

En la **TABLA 7** se muestran los resultados comparativos de la síntesis de algunos LIs obtenidos de modo convencional y con el uso de las microondas.

TABLA 7. Comparación de tiempos de reacción para LI.

Compuesto sintetizado.	Tiempo de reacción/rendimiento (%)	
	<i>Calentamiento convencional</i>	<i>Calentamiento en microondas</i>
1	48 h/85	4 min./ 90 ^a
2 ^b	30 min/99	15 s / 99
12 ^c	30 min/99	15 s / 99
17	48 h/80	2 min./ 75 (15 s / 78) ^a
23	48 h/79	2 min./ 90 (15 s./ 80) ^a
31	48 h/85	2 min./ 90 (6 min./ 82) ^a
39	72 h/70	15 min./ 60 (7 min.) ^a / 60
53 ^b	30 min/98	15 s / 98.5

Sistema abierto: T=100°C PW=200htz. ^a Reacción en sistema cerrado. P= 7. ^b Reacción de intercambio iónico a partir del LI No. 1. ^c Reacción de metatesis a partir del LI No. 1.

Como puede observarse en la **TABLA 7**, las reacciones en microondas transcurren en tiempos de reacción mucho menores en todos los casos, mientras que los rendimientos son comparables y en algunos casos mayores para el calentamiento con microondas. Adicionalmente las reacciones en microondas no requieren el uso de disolvente y pueden llevarse a cabo en sistema abierto y en sistema cerrado. En este último caso el efecto de la presión favorece que las reacciones se completen más rápidamente.

3.3 Caracterización estructural

Todos los compuestos sintetizados en este trabajo fueron caracterizados mediante espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), para confirmar la formación del producto deseado y su pureza, que fue superior al 95% en todos los casos. A modo de ejemplo se muestra en la **FIGURA 15** el espectro RMN de protón (^1H) del Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (compuesto No. 1, **TABLA 6**), que es el compuesto precursor de los líquidos iónicos No. 2-8 (ver **TABLA 6**). Los espectros de RMN se obtuvieron en un equipo de 300 MHz, empleando agua deuterada como disolvente. En este espectro se observa una señal triple centrada en 0.92 ppm la cual corresponde a los protones del grupo metilo de la cadena de 4 carbonos. La multiplicidad observada se debe a la interacción con los protones de grupo metileno vecino. La integración de la señal nos indica que corresponde a tres protones equivalentes, por lo que inequívocamente se asigna al CH_3 del final de la cadena alquílica ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). El sextuplete con desplazamiento químico en 1.31 ppm corresponde a la señal de los dos protones del grupo metileno enlazado al grupo metilo descrito anteriormente, que tiene 5 protones vecinos “equivalentes” y que integra para dos protones ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). La siguiente señal del espectro en 1.86 ppm es un quintuplete que integra para dos protones con cuatro protones vecinos ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). La señal ubicada en 3.92 ppm corresponde a un singulete que integra para tres protones, sin protones vecinos, que se asigna al grupo metilo directamente enlazado a uno de los nitrógenos del anillo de imidazol ($-\text{N}-\text{CH}_3$). En 4.22 ppm se muestra un triplete que integra para dos protones, esta señal corresponde a los protones del metileno enlazado al otro átomo de nitrógeno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$). El desplazamiento químico de estas dos últimas señales a campo bajo se explica por estar

enlazados al átomo de nitrógeno que se encuentra conformando la estructura del heterociclo deficiente de electrones.

La siguiente señal ubicada en 7.49 ppm corresponde a un doble de dobles que integra para dos protones; este tipo de señales es clásica de los protones enlazados a un sistema insaturado, en este caso los protones vecinos del anillo de imidazol ($-CH=CH-$). La señal a campo más bajo es un singulete ubicado en 8.8 ppm y que integra para un protón y corresponde al protón que se encuentra enlazado al átomo de carbono ubicado entre los dos nitrógenos del heterociclo ($-N-CH-N-$).

El espectro RMN de ^{13}C para el mismo compuesto se presenta en la **FIGURA 16**. El espectro muestra las siguientes señales: 13.1, 19.2, 31.7, 36.2, 49.7, 122.7, 123.9, 136.2 ppm que coinciden con el número de átomos de carbono presentes en la estructura y los desplazamiento químico se encuentra en los intervalos esperados. Las cuatro primeras señales corresponden a los átomos de carbono del grupo butilo, la señal en 49.7 ppm se asigna al grupo metilo enlazado al nitrógeno y las tres últimas señales lógicamente corresponden a los átomos de carbono que conforman el anillo de imidazolio.

3.4 Pruebas de desulfuración

Una vez sintetizados y caracterizados los LIs, se procedió a llevar a cabo la prueba de desulfuración de la gasolina modelo, con cada uno de ellos, con el procedimiento que se está descrito en la parte experimental.

Las pruebas se llevaron a cabo poniendo en contacto 1 parte de LI con 10 partes de gasolina, los cuales forman dos fases completamente inmiscibles. Las fases se ponen en contacto durante 10 minutos mediante agitación vigorosa. En estas etapas los compuestos azufrados en la gasolina deben migrar al líquido iónico, de tal manera que luego de detenida la agitación y de esperar un tiempo prudencial para la separación de las fases (30 minutos), el contenido de azufre total debe reducirse en la gasolina (fase HC) y lógicamente incrementarse en la fase del LI (**FIGURA 17**).

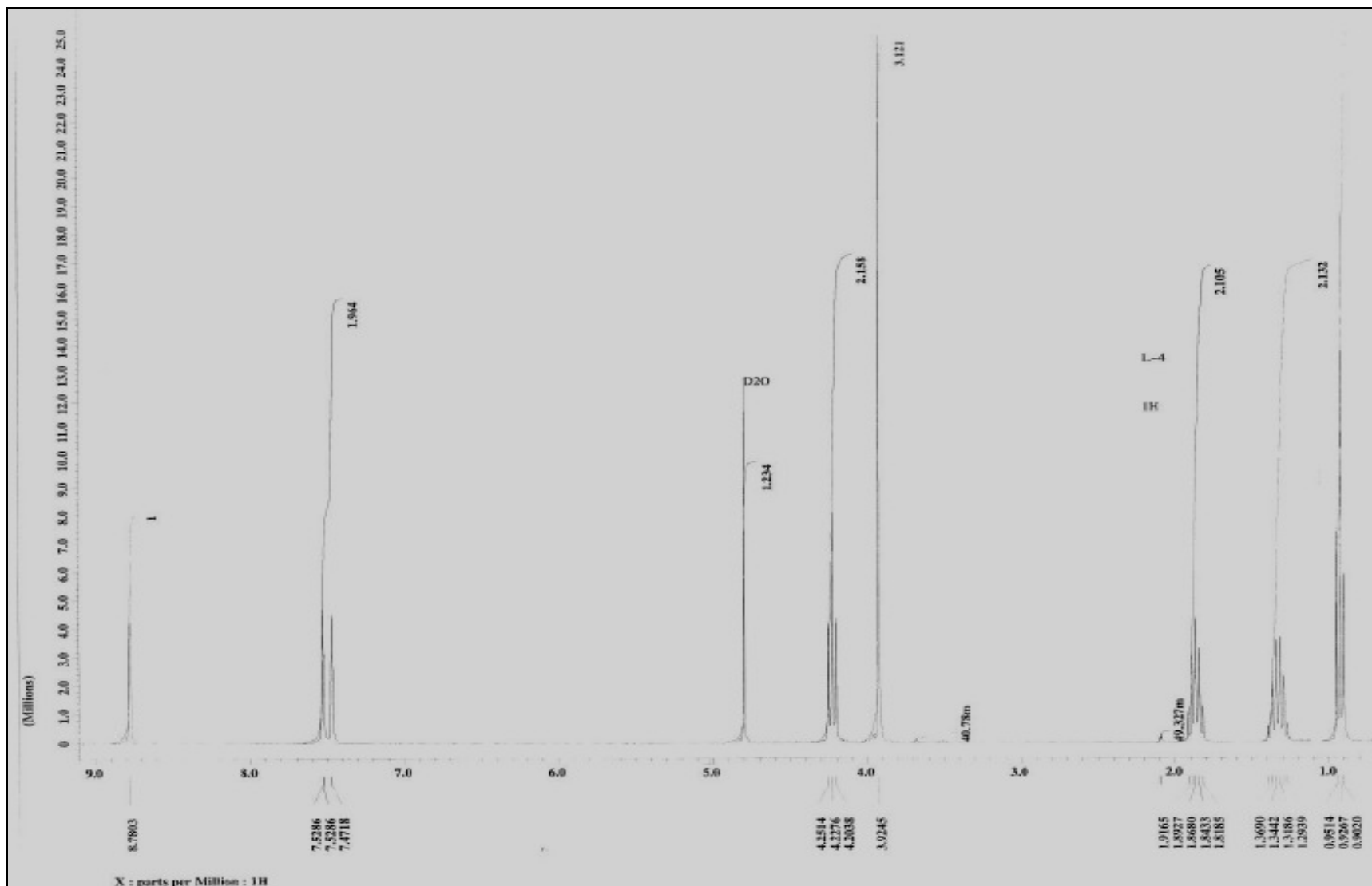


FIGURA 15. Espectro RMN ^1H del Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (LI No. 1).

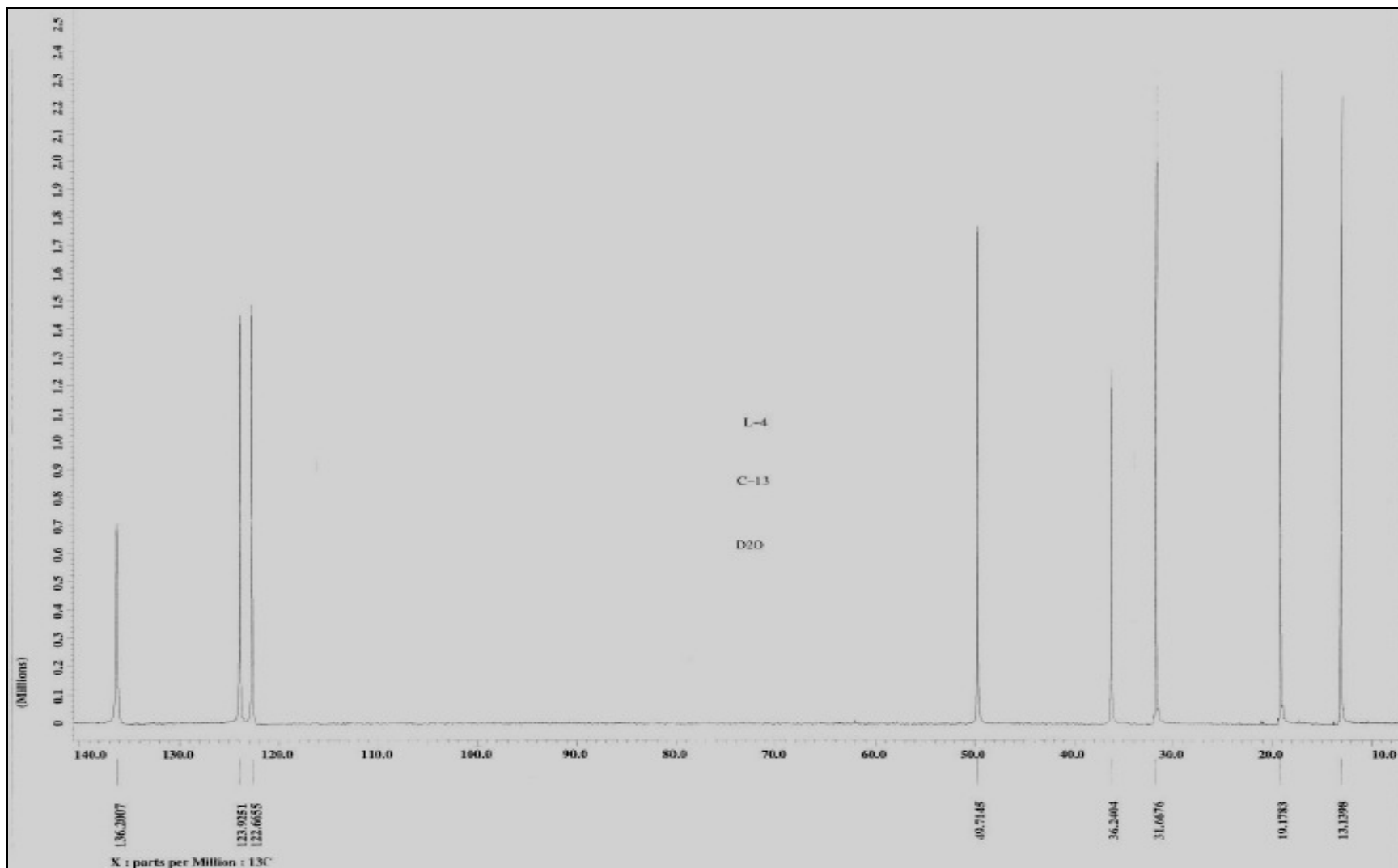


FIGURA 16 Espectro RMN ^{13}C del Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio (LI No. 1).

La proporción 1:10 se utilizó como un estándar para los experimentos con base en literatura. En tanto que el tiempo de agitación y reposo se determinó al exponer las mezclas de extracción a diferentes tiempos de contacto, observando constancia en el resultado de remoción para tiempos superiores a 5 minutos.

El tiempo de reposo fue el mínimo indispensable observado para una buena separación de fases durante la realización de las pruebas de desulfuración.

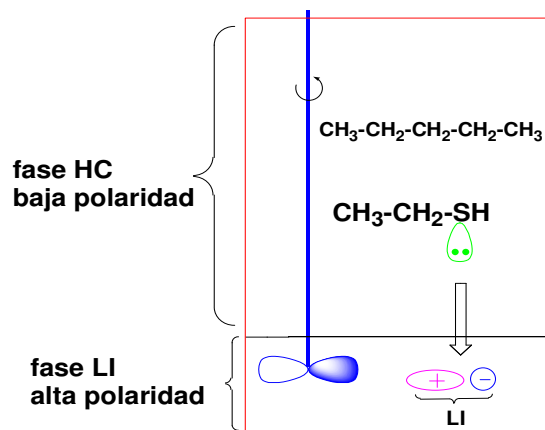


FIGURA 17. Representación esquemática del proceso de desulfuración líquido-líquido empleando LIs.

La evaluación del contenido total de azufre en la gasolina, antes y después del tratamiento, se determinó mediante fluorescencia ultravioleta, empleando un equipo Antek 7090NS (**FIGURA 18**).



FIGURA 18. Equipo Antek 7090NS para la determinación automatizada del contenido total de azufre en muestras de hidrocarburos.

Este equipo es sumamente sensible, detectando azufre en partes por billón (ppb) mediante fluorescencia ultravioleta. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

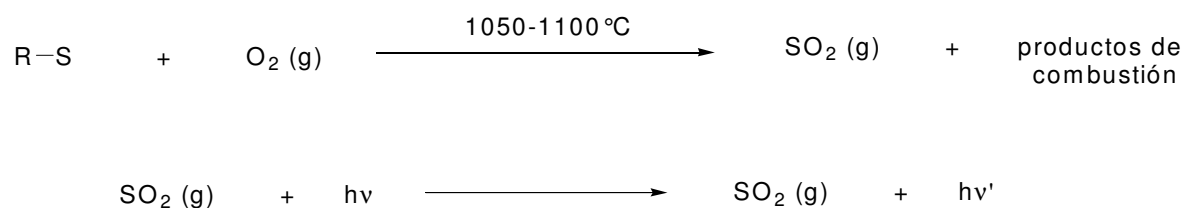











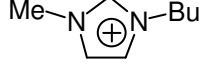
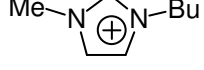
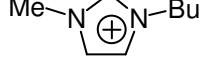






FIGURA 19. Reacciones de cuantificación de compuestos tipo R-S.

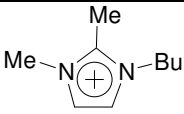
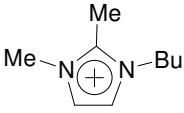
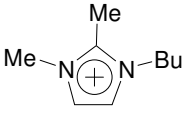
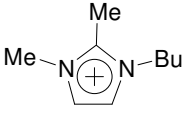
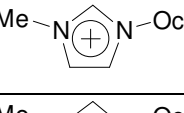
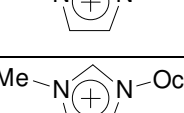
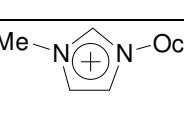
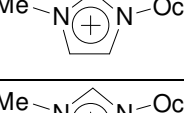
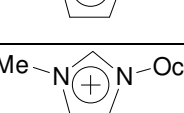
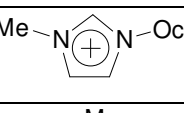
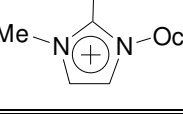


El método se basa en la detección de fluorescencia UV emitida a partir del dióxido de azufre formado por la combustión de los compuestos azufrados presentes en el hidrocarburo.

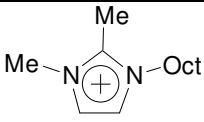
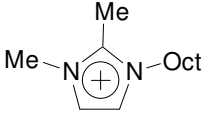
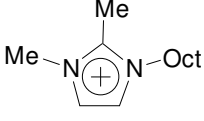
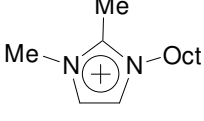
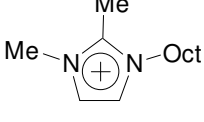
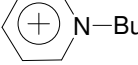
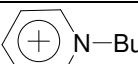
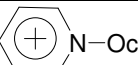
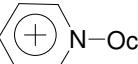
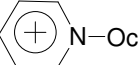
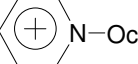
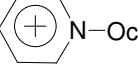
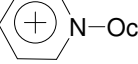
El resultado de la remoción de azufre por parte de los 58 LIs sintetizados en este trabajo, a la gasolina modelo de 500 ppm de azufre, se muestra en la **TABLA 8**.

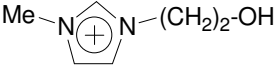
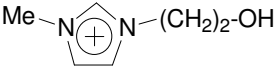
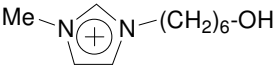
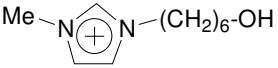
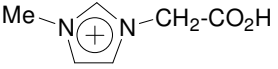
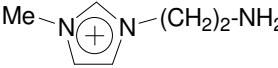
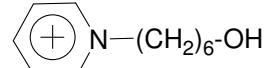
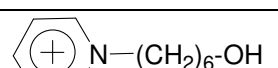

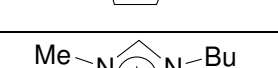
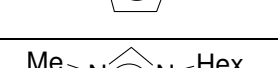

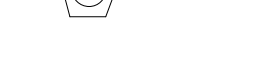
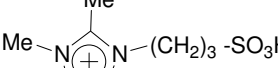
TABLA 8. Resultados generales de azufre removido de gasolina modelo (500 ppm).

Número de muestra	Estructura del Líquido Iónico		Porcentaje de Azufre removido	ppm residuales	Cumple NOM-042
	Catión	Anión ^a			
1		Cl ⁻	4	480	No
2		PF ₆ ⁻	13	435	No
3		AlCl ₄ ⁻ (1:1)	30	350	No
4		AlCl ₄ ⁻ (1:1.5)	97	15	Si
5		Cu ₂ Cl ₃ ⁻ (1:1)	8	460	No

Número de muestra	Estructura del Líquido Iónico		Porcentaje de Azufre removido	ppm residuales	Cumple NOM-042
	Catión	Anión ^a			
6		Cu_2Cl_3^- (1:1.5)	14	430	No
7		FeCl_4^- (1:1)	38	310	No
8		FeCl_4^- (1:1.3)	> 99	5	Si
9		FeCl_4^- (1:1.5)	> 99	5	Si
10		ZnCl_4^- (1:1.5)	11	445	No
11		SnCl_5^- (1:1.5)	18	410	No
12		InCl_4^- (1:1)	75	125	No
13		PF_6^-	26	370	No
14		AlCl_4^- (1:1.5)	53	235	No
15		FeCl_4^- (1:1)	40	300	No
16		FeCl_4^- (1:1.5)	97	15	Si
17		Cl^-	1	495	No
18		AlCl_4^- (1:1.5)	98	10	Si

Número de muestra	Estructura del Líquido Iónico		Porcentaje de Azufre removido	ppm residuales	Cumple NOM-042
	Catión	Anión ^a			
19		Cu_2Cl_3^- (1:1.5)	20	400	No
20		FeCl_4^- (1:1.5)	> 99	5	Si
21		ZnCl_4^- (1:1.5)	0.5	497.5	No
22		SnCl_5^- (1:1.5)	22	390	No
23		Cl^-	33	335	No
24		AlCl_4^- (1:1.5)	> 99	5	Si
25		Cu_2Cl_3^- (1:1.5)	27	365	No
26		FeCl_4^- (1:1.5)	> 99	5	Si
27		FeCl_4^- (1:1.3)	> 99	5	Si
28		FeCl_4^- (1:1.2)	90	50	No
29		ZnCl_4^- (1:1.5)	9	455	No
30		SnCl_5^- (1:1.5)	26	370	No
31		Cl^-	28	360	No

Número de muestra	Estructura del Líquido Iónico		Porcentaje de Azufre removido	ppm residuales	Cumple NOM-042
	Catión	Anión ^a			
32		AlCl_4^- (1:1.5)	99	495	No
33		Cu_2Cl_3^- (1:1.5)	25	375	No
34		FeCl_4^- (1:1.5)	> 99	5	Si
35		ZnCl_4^- (1:1.5)	7	465	No
36		SnCl_5^- (1:1.5)	51	245	No
37		AlCl_4^- (1:1.5)	98	10	Si
38		FeCl_4^- (1:1.5)	97	15	Si
39		Cl^-	28	360	No
40		AlCl_4^- (1:1.5)	46	270	No
41		Cu_2Cl_3^- (1:1.5)	20	400	No
42		FeCl_4^- (1:1.5)	69	155	No
43		ZnCl_4^- (1:1.5)	2	460	No
44		SnCl_5^- (1:1.5)	30	350	No

Número de muestra	Estructura del Líquido Iónico		Porcentaje de Azufre removido	ppm residuales	Cumple NOM-042
	Catión	Anión ^a			
45		FeCl ₄ ⁻ (1:1.5)	35	325	No
46		InCl ₄ ⁻ (1:1.5)	35	325	No
47		FeCl ₄ ⁻ (1:1.5)	17	415	No
48		InCl ₄ ⁻ (1:1.5)	17	415	No
49		Cl ⁻	5	475	No
50		Cl ⁻	25	375	No
51		Cl ⁻	27	365	No
52		FeCl ₄ ⁻ (1:1.5)	31	345	No
53		BF ₄ ⁻	3	485	No
54		MeSO ₄ ⁻	5	475	No
55		(CF ₃ SO ₃)N ⁻	3	485	No
56		<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻	2	490	No
57		CF ₃ SO ₃ ⁻	0	500	No
58		CF ₃ COO ⁻	28	370	No

^a Entre paréntesis se muestra la proporción entre el LI precursor (con Cl⁻) y la sal de metal empleada en la reacción de metatesis.

Del análisis de los resultados mostrados en la **TABLA 8** pueden destacarse las siguientes observaciones:

Como arriba se indica, se pueden alcanzar las especificaciones indicadas por la NOM-042 del 1°. De agosto de 2005 de máximo contenido de azufre en gasolinas de 80 ppm e incluso las indicadas para Diesel de 10 ppm, por lo que resulta un proceso con amplias perspectivas de aplicación. (ver entradas: 4, 8, 9, 16, 18, 20, 24, 26, 27, 34, 37 y 38, **TABLA 8**).

Los LIs que contienen aniones del tipo cloroaluminatos y cloroferratos presentan un excelente desempeño en la desulfuración de gasolinas (ver entradas: 4, 8, 9, 16, 18, 20, 24, 26, 34, 37 y 38, **TABLA 8**).

El desempeño de los LIs como agentes desulfurantes de gasolinas esta determinado por la estructura del compuesto, en particular la composición del anión juega un rol fundamental. Por ejemplo en las entradas 9-12, **TABLA 8**, para un mismo catión con diferentes aniones metálicos la remoción de azufre varía considerablemente y sólo en los casos de los LIs con aniones conteniendo aluminio o hierro la desulfuración es casi cuantitativa. Una explicación a este fenómeno será discutida posteriormente con base en cálculos teóricos.

El porcentaje de desulfuración de los LIs de tipo cloroaluminato y cloroferrato se incrementa drásticamente cuando el anión se forma a partir de un exceso del cloruro de aluminio o hierro respecto al LI precursor conteniendo anión cloruro, es decir sólo los LIs con carácter ácido, conteniendo aluminio o hierro, logran remociones casi totales de los compuestos azufrados presentes en las gasolinas (ver entradas 3, 4 y 6-8, **TABLA 8**). El exceso de la sal metálica debe ser de al menos 1:1,3 (LI con Cl⁻: AlCl₃ o FeCl₃, ver entradas 8 y 9, y 27-29, **TABLA 8**).

Con el mismo anión, el catión imidazolio tiene un desempeño mejor al de piridinio (ver entradas 26 vs 42 y 9 vs 38, **TABLA 8**).

La simetría del catión imidazolio parece jugar un papel importante en la eficiencia de extracción. Los cationes simétricos tienden a remover menos eficientemente los compuestos azufrados (ver entradas 4 vs 14 y 9 vs 15, **TABLA 8**). La simetría del catión favorece la formación de LIs sólidos o líquidos muy densos a temperatura ambiente en los que existe una mayor cohesión entre el catión y el anión, lo que pudiera explicar la menor eficiencia de estos compuestos para extraer los compuestos azufrados.

Cuando alguna de las cadenas alquílicas enlazadas a los nitrógenos del imidazolio contiene sustituyentes, tales como COOH, OH, SO₃H y NH₂ (ver entradas 45-52 vs 9, 12 y 26, **TABLA 8**) la eficiencia de absorción de moléculas azufradas disminuye de forma importante, respecto a los análogos con cadenas hidrocarbonadas sin funcionalidades.

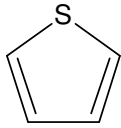
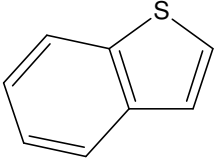
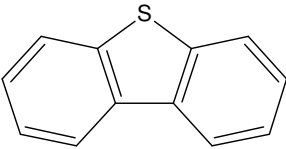
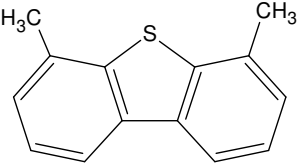
La sustitución del átomo de hidrógeno por un grupo metilo en la posición 2 del imidazolio no tiene un efecto significativo en la eficiencia de los LIs como extractante de azufrados (ver entradas 4 vs 18, 9 vs 20 y 26 vs 34, **TABLA 8**).

La longitud de la cadena alquílica en el imidazolio no influye significativamente en el desempeño de extracción del LI (ver entradas 4 vs 24 y 9 vs 26, **TABLA 8**). El efecto es mucho más marcado en el caso de los LIs de tipo piridinio, en los que un incremento en la longitud de la cadena alquílica de C4 a C8 reduce significativamente la eficiencia de extracción de azufrados (ver entradas 37 vs 40 y 38 vs 42, **TABLA 8**). Los aniones orgánicos presentan un pobre desempeño como agentes extractantes de compuestos azufrados (ve entradas 54-58, **TABLA 8**).

3.5 Especiación

Para evaluar la eficiencia de remoción de compuestos azufrados aromáticos de manera cuali- y cuantitativa, se preparó una gasolina modelo a 2500 ppm conteniendo iguales proporciones de Tiofeno, Benzotiofeno, Dibenzotiofeno y 2,6-Dimetildibenzotiofeno, que son los contaminantes más comunes en gasolinas de FCC y se llevó a cabo un procedimiento de extracción semejante al empleado en los casos anteriores, tal como se

TABLA 9. Análisis cualitativo y cuantitativo de la remoción de compuestos azufrados empleando el LI No. 9.

Compuesto azufrado	Remoción de los compuestos azufrados presentes en la gasolina modelo (2500 ppm)
 <p>Tiofeno</p>	82
 <p>Benzotiofeno</p>	80
 <p>Dibenzotiofeno</p>	65
 <p>Dimetildibenzotiofeno</p>	63

describe en la Parte Experimental, empleando el LI No. 9 (ver **TABLA 7**), que resultó uno de los LIs que mostró mayor eficiencia de remoción. El análisis de la gasolina reveló los resultados que se muestra en la **TABLA 8**.

Como se observa en la **TABLA 9** el porcentaje de remoción de compuestos azufrados disminuye en la medida que se incrementa la aromaticidad y peso molecular del compuesto azufrado, probablemente debido a la mayor conjugación de los electrones de valencia del azufre con la nube electrónica de los compuestos y al impedimento estérico que rodea al

átomo de azufre, lo cual dificulta la interacción del azufre con el hierro contenido en el anión del LI.

3.6 Química Teórica

La determinación de las propiedades electrónicas para el tiofeno y los cloruros de hierro se realizaron mediante el programa DMol3 utilizando la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT). La optimización geométrica para obtener la estructura de mínima energía del tetracloroferrato de 1-octil-3-metilimidazolio se realizó empleando la base numérica DNP y el funcional GGA/RPBE, para así poder predecir cómo interactúan las moléculas con el átomo de azufre del Tiofeno.

Es importante conocer la geometría y energía de los orbitales frontera (HOMO y LUMO) debido a que son los que participan en las interacciones moleculares. En el orbital molecular ocupado de mayor energía (HOMO) se encuentran los electrones más susceptibles de ser intercambiados, en tanto el orbital desocupado de menor energía (LUMO) es el siguiente nivel energético que puede ser ocupado. En la **FIGURA 20** se muestra la estructura resultante de la optimización geométrica del tiofeno y sus orbitales frontera.

Se observa que (b) se trata de un orbital molecular hibridizado de enlace ($p\pi$), esto es debido a los orbitales atómicos del carbono $2p$; mientras que en (c) se observa que se trata de un orbital de antienlace ($p\sigma^*$).

Por su parte en la **FIGURA 21** y **FIGURA 22** se muestra un análisis semejante para el anión tetracloroferrato y heptacloroferrato, respectivamente.

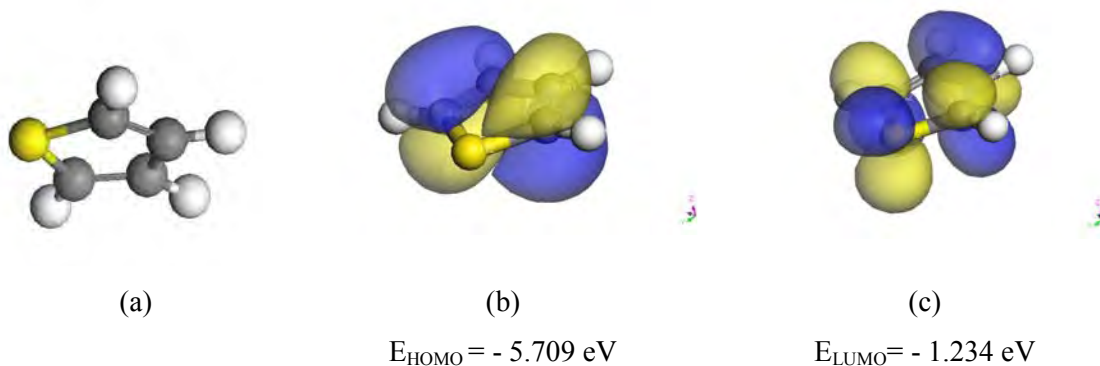


FIGURA 20. Estructuras resultantes para Tiofeno (a) optimización geométrica y orbitales moleculares. (b) HOMO y (c) LUMO.

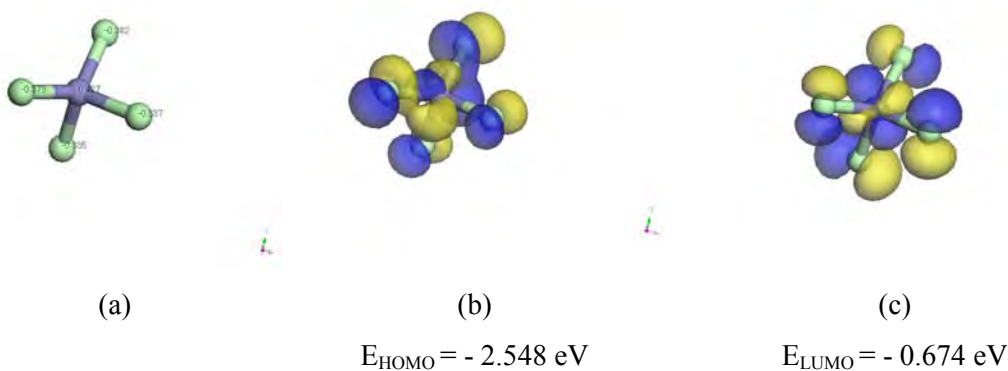


FIGURA 21. Estructuras resultantes para FeCl_4^- (a) optimización geométrica y orbitales moleculares (b) HOMO y (c) LUMO.

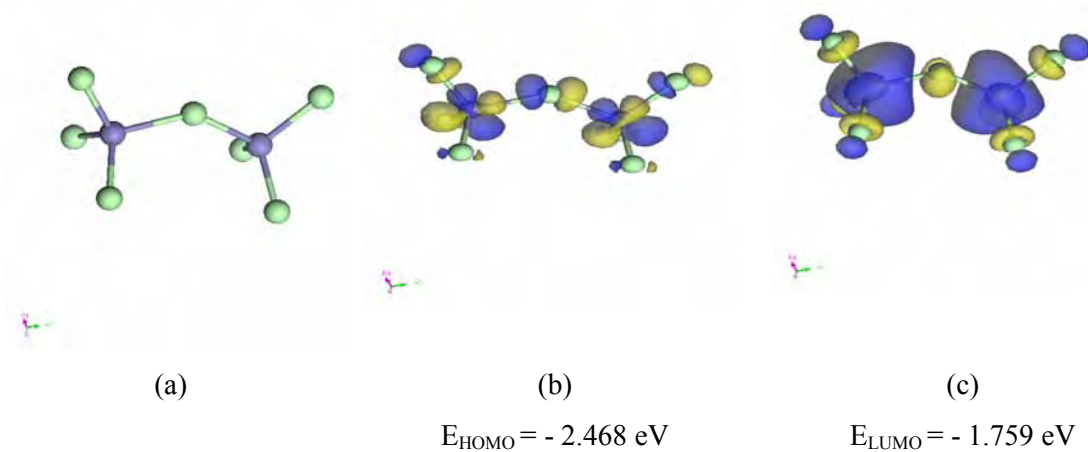


FIGURA 22. Estructuras resultantes para Fe_2Cl_7^- (a) optimización geométrica y orbitales moleculares (b) HOMO y (c) LUMO.

Debido a lo anterior y recordando el criterio de energía similar (mínima energía) para poder formar orbitales moleculares, se puede esperar que el tiofeno tenga una mayor interacción con los átomos de Fe del FeCl_3 , FeCl_4^- y Fe_2Cl_7^- . En la **TABLA 10**, se compararon las diferencias de energías entre los orbitales cruzados HOMO y LUMO de las moléculas:

TABLA 10. Diferencia de energías entre los orbitales LUMO y HOMO.

Molécula	Δe en eV entre homo y lumo		
	$E_{LUMO}-E_{HOMO}$	$E_{CloruroLUMO}-E_{TiofenoHOMO}$	$E_{TiofenoLUMO}-E_{CloruroHOMO}$
Tiofeno	4.475	-----	-----
FeCl_3	1.079	- 0.551	6.105
FeCl_4	1.874	5.035	1.314
Fe_2Cl_7^-	0.709	3.95	1.234

Según la **TABLA 10**, el compuesto que puede reaccionar más favorablemente con el tiofeno es el FeCl_3 debido a la menor diferencia energética, siendo ésta de 0.551 eV, seguido por el Fe_2Cl_7^- con una diferencia de 1.234 eV. Sin embargo, el que presenta la mayor reactividad es este último debido al menor impedimento estérico que existe respecto a las otras especies de cloruros. Además, la asimetría del LUMO del Fe_2Cl_7^- favorece la ruptura del Fe_2Cl_7^- debido a que los signos de los orbitales respecto al cloro central son contrarios y, por lo tanto, puede ser ocupado por una densidad electrónica de interacción molecular antienlazante.

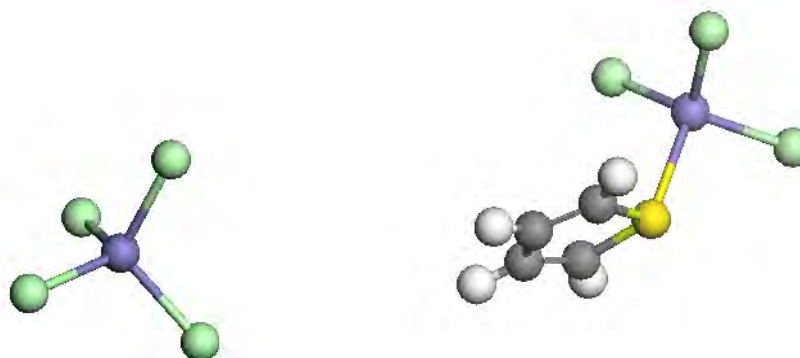


FIGURA 23. FeCl_3 -Tiofeno. Productos de reacción de desulfuración con $\text{MIM}^+-\text{Fe}_2\text{Cl}_7^-$.

La estructura del Fe_2Cl_7^- tiene un átomo de Cl rodeado por dos átomos de Fe, lo que debilita el enlace haciéndolo más susceptible de ser atacado por el azufre del tiofeno. En la **FIGURA 23** se muestra el resultado de la reacción entre el tiofeno y el Fe_2Cl_7^- , con productos de reacción FeCl_4^- y FeCl_3 -Tiofeno.

La explicación anterior concuerda con los resultados obtenidos en las pruebas de desulfuración ya que confirma que el anión que contiene hierro es el responsable de la desulfuración, específicamente la especie Fe_2Cl_7^- del equilibrio del líquido iónico (ácido ó básico) lo que demuestra además la influencia de la relación molar $\text{FeCl}_3/(\text{Cación})\text{Cl}$ en el aumento de la actividad del LI en la desulfuración, dado que ésta es la especie predominante en el equilibrio del anión cuando el cloruro de hierro (III) se emplea en exceso.

CONCLUSIONES

1. El tiempo de contacto y de reposo, se determinó de manera experimental siendo de 5 minutos y media hora, respectivamente.
2. Como resultado de la evaluación de los líquidos iónicos sintetizados se encontró que el desempeño de los LIs como agentes extractantes de azufre esta determinado por la estructura del compuesto.
3. El anión juega un papel determinante en la eficiencia de extracción de azufrados por parte del líquido iónico.
4. Se observa que el catión imidazolio tiene un desempeño mejor al piridonio, lo que muestra que el catión juega un papel secundario pero también importante.
5. En cuanto al catión imidazolio, su simetría parece jugar un papel importante en la eficiencia de extracción, ya que los cationes simétricos remueven de manera menos eficiente los compuestos azufrados. Mientras la presencia del sustituyente metilo en la posición dos del imidazolio no muestra un efecto considerable.
6. Cadenas alquílicas sustituidas enlazadas a los nitrógenos del imidazolio disminuyen la eficiencia de extracción de manera importante, respecto a los análogos con cadenas hidrocarbonadas sin funcionalizar. En tanto que la longitud de la cadena alquílica del metil imidazolio no influye de manera importante, mientras para el piridonio se observa un efecto mayor.
7. Los líquidos iónicos que presentan en su anión hierro o aluminio muestran un excelente desempeño de extracción, especialmente cuando se trata de cloroaluminatos y cloroferratos. Por otro lado los aniones orgánicos muestran un pobre desempeño como agentes extractantes de compuestos azufrados.

8. Los líquidos iónicos con carácter ácido de L ewis (es decir, empleando un exceso de la sal respecto al LI precursor, de al menos 1.3:1) presentan un mejor desempeño, sobre todo para cloroaluminatos y cloroferratos mostrando remociones casi totales de compuestos azufrados.
9. Es posible alcanzar las especificaciones indicadas por la NOM-042 del 1  de agosto de 2005 de máximo contenido de azufre en gasolinas e incluso las indicadas para Diesel, por lo que el procedimiento de extracción planteado en este trabajo resulta un proceso con amplias perspectivas de aplicación.
10. La eficiencia de extracción disminuye en la medida que se incrementa la aromaticidad y peso molecular del compuesto azufrado.
11. Se propuso una explicación a la influencia del anión (con la optimización de las moléculas del tiofeno y las diferentes especies del equilibrio ácido-base del anión FeCl_4^- , con FeCl_3 en exceso), lo mismo que la influencia de la relación molar $\text{FeCl}_3/(\text{Catión})\text{Cl}^-$ en la actividad del LI, observando que la especie predominante en el equilibrio del anión es quién interactúa de mejor forma con el tiofeno.

REFERENCIAS

1. Kirk-Orthmer. *Enciclopedia de Tecnología Química*, Limusa-Noriega Eds., México, 1998.
2. PEMEX. *El Petróleo. México*. México, D.F. (Edición Conmemorativa) 1998.
3. *Enciclopedia ENCARTA* 1998.
4. Guillemot, J. *Geología del Petróleo*. Ed. Paraninfo, 2ª Ed., Madrid, 1982.
5. Costa-Mas, J. “Medios de Transporte” en *Revista Electrónica de Geografía y Ciencias Sociales* **2006**, X, 87. Universidad de Alicante. ISSN: 1138-9788.
6. Página de la Agencia Internacional de Energía. <http://www.iea.org/>
7. Heinrich, R. *Tecnología del Petróleo*. Estudio sobre los procesos de extracción y tratamiento del petróleo. Editorial Tecnos, Madrid, 1965.
8. Meyer, R. A. *Handbook of Refining Processes*. Mc Graw Hill, NY, 2004.
9. Judson, K. C. *Procesos de Separación*. Ed. Reverté. España, 2003.
10. Perry, R. *Manual del Ingeniero Químico*. McGraw Hill. 5ta. Ed. Vol. 1 y 2. México 1982.
11. Yarza, J. L.; Martínez, J. M.; Tolosa, I. *Petróleo, materia prima para la industria química*. España, 1998.
12. Obregón, R.; González L. *Prospectiva de Petrolíferos 2006-2015*. Dirección General de Planeación Energética. Secretaría de Energía. 1ra Ed, **2006** ISBN: 968-874-201-5
13. Guerra Gómez, H. D. *Oxidesulfuración de benzotiofenicos presentes en el diesel con catalizadores de niobio y vanadio*. Tesis Licenciatura (Ingeniero Químico)-UNAM, Facultad de Química México, **2006**.
14. Cortés, C. M. *Cinética de hidrosulfuración de los Dimetildibenzotiofenos presentes en Diesel*. Tesis de Maestría. UAM-Iztapalapa, División de Ciencias Básicas e Ingeniería. Octubre, **1999**.
15. Navarro-Amador, J. F. *Efecto de la presencia de compuestos nitrogenados sobre la desulfuración oxidativa de compuestos tiofénicos presentes en el diesel*. Tesis Maestría, UNAM, Facultad de Química, México, 2006.
16. Kabe, T.; Ishihara, A.; Qian, W. *Hydrosulfurization and Hydrodenitrogenation: Chemistry and Engineering*. Willey-VCH, Weinheim, 1999.

17. Kaufmann, T. G.; Kaldor, A.; Stuntz, G. F.; Kerby, M. C.; Ansell, L. L. *Catal. Today* **2000**, *62*, 77.
18. Marcilly, C. *Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 37.
19. Song, C.; Ma, X. *Appl. Catal. B.* **2003**, *41*, 207.
20. Babich, I. V.; Moulijn, J. A. *Fuel* **2003**, *82*, 607.
21. Miller, J. T.; Reagan, W. J.; Kaduk, J. A.; Marshall, C. L. Kropf, A. J. *J. Catal.* **2000**, *193*, 123.
22. Corma, A.; Martínez, C.; Kethy, G.; Blair, G. *Appl. Catal. A.* **2001**, *208*, 135.
23. C. Yin, G. Zhu, D. Xia. *Am Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.*, **2002**, *47*, 398.
24. Corbett, R. A. *Oil Gas J.* **1987**, *85*, 56.
25. Swaim, E. J. *Oil Gas J.* **1991**, *89*, 59.
26. Brunet, S.; Mey, D.; Pérot, G.; Bouchyb, C.; Diehl, F. *Appl. Catal. A* **2005**, *278*, 143.
27. Procuraduría Ambiental y del Ordenamiento Territorial del D.F. *Inventario de Emisiones, 1998* en Gaceta Territorio Ambiental. Diciembre, 2003.
28. Molina, L. T.; Molina, M. J. *Calidad del Aire en la Mega Ciudad de México, Una Evaluación Integrada*. KluwerAcademian Publishers, 2002.
29. Normas Oficiales Mexicanas, Secretaria de Fomento y Normatividad Ambiental, 2007:
<http://www.semarnat.gob.mx/leyesyformas/normasoficialesmexicanasvigentes/pages/inicio/>
30. Catálogo de Normas Oficiales Mexicanas, Secretaria de Economía, 2007:
www.economia-noms.gob.mx/
31. Laws, Regulation, Guidance and Dockets, U. S. Environmental Protection Agency, 2002:
<http://www.epa.gov/epahome/lawregs/>
32. Actividades de la Unión Europea-Medio Ambiente, Unión Europea, 2007:
http://europa.eu/pol/env/index_es.htm
33. Calidad de las gasolinas y de los combustibles Diesel: azufre y plomo, Unión Europea, 2007:
<http://europa.eu/scadplus/leg/es/lvb/l28077.htm>
34. Grange, P. y Vanhaeren, X. *Catalysis Today*, **1997**, *36*, 375.

35. Topsee, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. *Hydrotreating Catalysis- Science and Technology*, Berlin, **1996**.
36. Song, C. *Catal. Today* **2003**, *86*, 211.
37. Mayo, S.; Brevoord, E., Gerritsen L.; Plantenga, F. *Hydroc. Proc.* **2001**, *80*, 84A.
38. Bari Sidiqi, M. A.; Ahmed, S.; Aitani, A. M.; Dean, F. C. *Appl. Catal. A General* **2006**, *303*, 116.
39. Salazar-Sotelo, D.; Maya-Yescas, R; Mariaca-Domínguez, E.; Rodriguez-Salomón, S.; Aguilera-López, M. *Catal. Today* **2004**, *98*, 273.
40. Cheng, W. C.; Kim, G.; Peters, A. W.; Zhao, X.; Rajagopalan, K.; Ziebarth, M. S.; Pereira, C. J. *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **1998**, *40*, 39.
41. Navarro-Amador, J. F.; Gómez-Bernal, H.; Cedeño-Caero L. *Rev. Mex. Ing. Quím.* **2006**, *5*, 293.
42. Reformado catalítico; Wikipedia Foundation, Inc; 2008:
http://es.wikipedia.org/wiki/Reformado_catal%C3%ADtico
43. Song, Ch.; Ma, X.. *Appl. Catal. B.* **2003**, *41*, 207.
44. Song, C., Hsu, C. S., Mochida, I. (Eds.). *Chemistry of Diesel Fuel*. Taylor & Francis, NY, **2000**.
45. Ito, E.; Rob van Been, J. A. *Catal. Today.* **2006**, *116*, 446.
46. *Oil & Gas Journal.* **2001**, *99*, 60
47. U.S. Pat. No. 01, 664, 64
48. U.S. Pat. No. 00, 071, 30
49. U.S. Pat. No. 00, 408, 87
50. U.S. Pat. No. 00, 635, 78
51. U.S. Pat. No. 01, 838, 02
52. U.S. Pat. No. 00, 408, 90
53. U.S. Pat. No. 00, 075, 06
54. Ma, X., Sun, L., Song, C. *Catal. Today.* **2002**. *77*. 107.
55. Song, C. S.; Ma, X. L. *Int. J. Green Energy.* **2004**, *1*, 167.
56. Sharipov, A. K.; Nigmatullin, V. R. *Petroleum Chem.* **2005**, *45*, 371.
57. Campos-Martín, J. M.; Capel-Sánchez, M. C.; Fieero, J. L. *Green Chem.* **2004**, *6*, 557.

58. De Filippis, P.; Scarsella, M. *Energy Fuels*. **2000**, *14*, 1232.
59. Collins, F. M.; Lucy, A. R.; Smith, D. J. H. *EP* **1991**, *482*, 841.
60. Mei, H., Mei, B. M., Yen, T. F. *Fuel*. **2003**. *82*, 405.
61. Ferrer, J. J. *Biotechnol.* **2005**, *118*, 171.
62. U.S. Pat. No. 6, 412, 939 B1.
63. Gupta, N.; Roychoudhury, P. K.; Deb, J. K. *Appl. Microbio. Biotechnol.* **2005**, *66*, 356.
64. Ohshiro, T.; Izumi, Y. *Biosci. Biotech. Biochem.* **1999**, *63*, 1.
65. Tyapochkin, E. M.; Kozliak, E. I. *J. Mol. Catal. A.* **2003**, *203*, 37.
66. E. Pat. No. 6, 213, 34.
67. U.S. Pat. No. 5,582,714.
68. Shiraishi, Y., Hirai, T., Komasa, I. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 203.
69. Prakash, S. S. *Advanced Inorganic Chemistry*. Chand 2005. p. 295.
70. Rogers, R. D.; Seddon, K. R (Eds.) *Ionic Liquids as Green Solvent: Progress and Prospects*. ACS, Boston, 2003.
71. Wasserscheid, P.; Keim, W. (Eds.) *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
72. Wasserscheid P., Welton T., *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Germany, **2003**.
73. Catálogo de productos, SIGMA-ALDRICH, 2007:
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/SearchResultsPage>
74. Zhao, Hua; Xia, Shuqian; Ma, Peisheng. *J. Chem. Tech. & Biotech.* **2005**, *80*, 1089.
75. Deetlefs, Maggel and Seddon, Kenneth R., *Green Chem.* **2003**, *5*, 181.
76. U.S. Pat. No. 5, 892, 124.
77. U.S Pat. No. 5, 550, 304.
78. U.S. Pat. No. 5, 304, 615.
79. U.S. Pat. No. 5, 824, 832.
80. U.S. Pat. No. 5, 731, 1091.
81. U.S. Pat. No. 5, 220, 106.
82. Rogers, R. D.; Seddon, K. R (Eds.) (ACS Symposium Series), Boston, **2003**.
83. Huddleston, J. G., Willauer, H. D., Swatloski, R. P., Visser, A. E. & Rogers, R. D. *Chem. Commun*, **1998**, *16*, 1765.

84. Sheldon, R. *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
85. Welton T. *Chem. Rev.*, **2004**, 248, 2459.
86. U.S. Pat. No. 5, 910, 440.
87. U.S. Pat. No. 6, 160, 193.
88. U.S. Pat. No. 6, 274, 785
89. Nat. Petr. & Ref. Assoc. AM-01-10, New Orleans, Louisiana.
90. U.S. Pat. No. 7, 001, 504.
91. U.S. Pat. No. 6, 274, 026.
92. Zhang, S.; Zhang, Z. *Green Chem.* **2002**, 4, 376.
93. Eßer, J.; Wassercheid, P.; Jess, A. *Green Chem.* **2004**, 6, 316.
94. Bösmann, A.; Datsevich, L.; Jess, A.; Lauter, A.; Schmit, C.; Wassercheid, P. *Chem. Commun.* **2001**, 2494.
95. Huang, C.; Chen, B.; Zhang, J.; Liu, Z.; Li, Y. *Energy & Fuels* **2004**, 18, 1862.
96. U.S. Pat. No. 5,824,832.
97. Martínez-Palou, R. *Química en Microondas*, CEM Publishing, Matthews, NC, 2006, p. 135.
98. Kappe, C. O. *Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
99. Lidstöm, P.; Tierney, J. P. (Eds.). *Microwave-Assisted Organic Synthesis*, Blackwell Scientific, **2005**.
100. Loupy, A. (Ed.). *Microwaves in Organic Synthesis*. Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
101. Varma, R. S. *Advances in Green Chemistry: Chemical Syntheses Using Microwave Irradiation*, Astra Zeneca Research Foundation, Kavitha Printers, Bangalore, India, **2002**.
102. Giguere, R. J.; Bray, T. L.; Duncan, S. M.; Majetich, G. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4945.
103. Gedye, R.; Smith, F.; Westaway, K.; Ali, H.; Baldisera, L.; Laberge, L.; Rousell, J. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 279.
104. Hayes, B. L. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*, CEM Publishing, Matthews, NC, **2002**.
105. Martínez-Palou, R. *Molec. Div.* **2006**, 10, 435.

106. Lidström, P.; Tierney, J.; Wathey, B.; Westman, J. *Tetrahedron*, **2001**, *57*, 9225.
107. Kappe, C. O. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6250.
108. Hayes, B. L. *Aldrichimica Acta* **2004**, *37*, 66.
109. Para un revisión de la síntesis de LIs en microondas ver: Martínez-Palou, R. *J. Mex. Chem. Soc.* **2007**, *51*, 178.
110. Frenking, G. in *Modern Coordination Chemistry: The Legacy of Joseph Chatt*, Leigh, G. J.; Winterton, N. (Eds), The Royal Society, London, 2002.
111. DMol3, Materials Studio 4.1, ACCERLYS, INC: **2007**.
112. Shiraishi, Y.; Hirai, T.; Komasaawa, I. *Ing. Eng. Chem. Res.* **1999**, *38*, 3300.
113. Leadbeater, N. E.; Torenius, H. M.; Tye, H. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *59*, 2253.
114. Lazlo, J. A.; Compton, D. L. *Biotechnol, Bioeng.* **2001**, *75*, 181.
115. Fischer, T.; Sethi, A. ; Welton, T. ; Woolf, J. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 793.
116. Sitze, M. S.; Schreiter, E. R.; Patterso, E. V.; Freeman, R. G. *Inorg, Chem.* **2001**, *40*, 2298.
117. Abbott, A. P.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3447.
118. Kim, Y. J.; Varma, R. S, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 1467.
119. Fannin, A. A.; Floreani, D. A.; King, L.A.; Landers, J. S.; Piersma, B. J.; Stech, D. J.; Vaughn, R.L.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L. *J. Phys. Chem.*, **1984**, *88*, 2614.
120. Kim, Y. J.; Liu, H. *J.Org. Chem.* **2005**, *70*, 7882.
121. Varma, R. S.; Nambooriri, V. V. *Chem. Commun.* **2001**, 643.
122. Zhang, S.; Zhang, Q.; Zhang, C. Q. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 614.
123. Robinson, J.; Osteryoung, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323.
124. Khadilkar, B. M.; Rebeiro, G. L. *Org. Proc. Res. Develop.* **2002**, *6*, 826
125. Deetlefs, M.; Seddon, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323.
126. Hu, X.; Yu, J.; Liu, H. *J. Chem. Eng. Data* **2006**, *51*, 691.
127. Ji, S.-J.; Zhou, M.-F.; Gu, D.-G.; Jiang, Z.-Q.; Loh, T.-P. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *7*, 1587.
128. Horbrey, D.J.; Seddon, K. R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133.
129. Horbrey, D.J.; Reichert, W. M.; Swatloski, R. P.; Broker, G. A.; Pitner, W. R.; Seddon, K. R.; Rogers, R. D. *Green. Chem.* **2002**, *4*, 407.
130. Yoshizawa, M.; Hirao, M.; Ito-Akita, K.; Ohno, H. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 1057.

131. Jensen J. L.; Ntai, I.; Loan, K.; Tran, T. Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis J. H. Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962.
132. Vo-Thank, G.; Pegot, B.; Loupy, A. *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *5*, 1112.
133. Perreux, L.; Loupy, A. *Tetrahedron* **2001**, *57*, 9199.
134. De la Hoz, A.; Díaz-Ortiz, A.; Moreno, A. *Chem. Soc. Rev.* **2005**, *34*, 164.