



## **TESIS DOCTORAL**

USO DE LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA MEJORA Y  
DESARROLLO DE PROCESOS “UPSTREAM” Y  
“MIDSTREAM” DE INTERÉS PETROQUÍMICO

### **Autor:**

Plácido Manuel Arenas Fernández

### **Director/es:**

Baudilio Coto García

Inmaculada Suárez Muñoz

**Programa de Doctorado en Tecnologías Industriales: Química,  
Ambiental, Energética, Electrónica, Mecánica y de los Materiales**

**Escuela Internacional de Doctorado**

**2023**



**D. Baudilio Coto García**, Catedrático de Universidad en el área de Química-Física del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos,

y

**Dña. Inmaculada Concepción Suárez Muñoz**, Profesora titular de Universidad en el área de Química-Física del Departamento de Tecnología Química, Energética y Mecánica de la Universidad Rey Juan Carlos,

**Certifican:**

Que la presente Tesis Doctoral, titulada: "Uso de líquidos iónicos en la mejora y desarrollo de procesos "upstram" y "midstream" de interés petroquímico" constituye la memoria que presenta **D. Plácido Manuel Arenas Fernández** para aspirar al grado de Doctor en Tecnologías Industriales con mención internacional por la Universidad Rey Juan Carlos, y que ha sido realizado en los laboratorios de los Departamentos de Tecnología Química, Energética y Mecánica y Tecnología Química y Ambiental de la Universidad Rey Juan Carlos bajo nuestra supervisión.

Y para que conste, firmamos el presente certificado en Móstoles, a



*“¿Ustedes piensan antes de hablar o hablan tras pensar?”*

*“¡Cráneo privilegiado!”*

Mariano Rajoy Brey

Ramón María del Valle-Inclán

## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar agradecer a mis directores, el Dr. Baudilio Coto García y la Dra. Inmaculada Concepción Suarez Muñoz, quienes han sido los propulsores para que esta tesis doctoral salga adelante. Ambos han apoyado y dirigido este trabajo con paciencia y dedicación. Sin ellos esto no habría sido posible.

Igualmente tengo que agradecer a todos mis compañeros del GIQA que me han acompañado durante estos años. A los que están y a los que ya se fueron para cambiar su rumbo profesional. Especialmente, mencionar a las personas de mi línea de investigación, que me han ayudado en los análisis y problemas técnicos que han surgido. Silvia, Isabel, Julia, unas personas encantadoras que siempre estuvieron ahí.

A toda mi familia ,amigos y mis compañeras de piso, me faltarían líneas para nombraros a todos, pero os quiero mil. Hacéis que los malos momentos no existan y que la vida merezca la pena. Gracias por vuestro apoyo incondicional y saber que siempre estaréis ahí. Elenita has hecho que estos años en Madrid sean muy bonitos, gracias por todo. Bubu y Celia de vosotros tampoco me olvido no os pongáis celosos.

A todo el equipo de atletismo y triatlón de la universidad Rey Juan Carlos, habéis hecho que estos años sean muy divertidos, y nunca olvidaré todas las competiciones, campeonatos de España y momentos que hemos pasado juntos representando nuestra URJC. Mencionar especialmente a Carlitos e Irene que me habéis apoyado cuando estuve lesionado y animado siempre a continuar y llegar más lejos.

A mis compañeros del Partido Popular. Sus convicciones y buen hacer me hacen creer que una sociedad mas justa y prospera es posible. Sois un ejemplo de trabajo y dedicación y un espejo en el que me he mirado para ser mejor durante este tiempo.

A mes amis niçois, je vous aurai toujours dans mon coeur. Mon esprit serai avec vous à chaque entraînement à Piol à 7h du matin. Merci pour tout.

# PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DE ESTA TESIS DOCTORAL

## ARTÍCULOS CIENTÍFICOS

- [1] P. Arenas, I. Suárez, B. Coto, Combination of molecular dynamics simulation, COSMO-RS, and experimental study to understand extraction of naphthenic acid, *Sep. Purif. Technol.* 280 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119810>.
- [2] P. Arenas-Fernández, I. Suárez, B. Coto, Liquid-liquid extraction of polyaromatic compounds with ionic liquid. A theoretical and experimental approach, *Sep. Purif. Technol.* 303 (2022).  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122160>.
- [3] P. Arenas-Fernández, F. Aguilar-Galindo, I. Suárez, B. Coto, Acidity reduction using ionic liquids: Extraction, kinetic, and theoretical study, *J. Mol. Liq.* 382 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.121870>.
- [4] P. Arenas-Fernández, I. Suárez, B. Coto, Combination of molecular dynamics simulation and COSMO to understand asphaltene aggregation, *Journal of Molecular Simulation*, 2023.  
<https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2216799>



# Índice general

RESUMEN.....	1
Abstract.....	5
Introducción .....	9
Introduction .....	23
Introduction .....	23
Capítulo 1 .....	44
Capítulo 2 .....	93
Capítulo 3 .....	137
Capítulo 4 .....	184
Capítulo 5 .....	245
Conclusiones generales y perspectivas futuras .....	279
Lista de tablas y figuras .....	286







---

# Resumen e Introducción

---





## ÍNDICE

RESUMEN.....	1
Abstract.....	5
Introducción .....	9
1. Importancia del petróleo a nivel global.....	9
1.1 Composición del petróleo .....	10
1.2 Precipitación de asfaltenos.....	12
2. Líquidos iónicos.....	13
2.1 Estructura de los líquidos iónicos.....	14
2.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química.....	15
3. Simulación de dinámica molecular.....	17
3.1 Algoritmo de Verlet.....	18
3.2 Algoritmo Leap-frog.....	19
3.3 Funciones potenciales.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
3.4 Campos de fuerza.....	20
3.5 Condiciones de contorno periódicas.....	21
3.6 Visual Molecular Dynamics (VMD).....	22
Introduction.....	23
1 Global importance of oil.....	23
3.1 Crude oil composition.....	23
1.3 Precipitation of asphaltene.....	25
2. Ionic liquids.....	26
2.1 Structure of ionic liquids.....	27
2.2 Applications of ionic liquids in the chemical industry.....	28

3. Molecular Dynamic simulation..... 30

    3.1 Verlet integrator algorithm ..... 31

    3.2 Leap-frog algorithm ..... 32

    3.3 Potential functions ..... 32

    3.4 Force Field..... 33

    3.5 Periodic boundary conditions ..... 34

    3.6 Visual Molecular Dynamics (VMD)..... 35

INTRODUCTION BIBLIOGRAPHY ..... 36

### RESUMEN

La tesis doctoral cuya memoria representa este documento se ha desarrollado en el Grupo de Ingeniería Química y Ambiental (GIQA) de la Universidad Rey Juan Carlos, en la línea de investigación de tecnologías sostenibles y, específicamente, en la sublínea de aseguramiento de flujo y tecnología del petróleo, liderada por el profesor Dr. Baudilio Coto que desde hace años ha venido estudiando la implementación de los líquidos iónicos en la industria petroquímica desde diferentes perspectivas.

La memoria consta de un resumen y una introducción, además de cinco capítulos que han sido escritos de manera que puedan ser leídos de forma independiente, sin necesitar información adicional. Al final de la memoria se encuentran las conclusiones y perspectivas futuras junto al índice de tablas y figuras.

La formación del candidato a doctor se ha complementado con una estancia de investigación de 3 meses de duración en la Universidad de Niza (Sophie Antipolis), "Institut de Physique de Nice - UMR7010", Francia, bajo la supervisión del profesor Georges Bossis, donde se ha estudiado el proceso de captura de compuestos poliaromáticos con el uso de líquidos iónicos magnéticos.

\*\*\*

La investigación con líquidos iónicos (LIs) establece una alternativa al uso de solventes orgánicos convencionales como puede ser el furfural en la industria petroquímica. Aunque el uso de estos solventes es económicamente viable, plantea problemas de contaminación ambiental debido a la evaporación de los componentes más volátiles. Como alternativa, en esta tesis doctoral se propone el uso de LIs para la mejora de procesos de interés petroquímico como son la extracción de ácidos nafténicos en el crudo, la reducción de poliaromáticos en bases lubricantes o evitar la agregación de asfaltenos en pozos. Estos LIs tienen unas características excepcionales, como baja volatilidad, su gran capacidad solvente y sus elevadas estabildades térmica y química. Por lo general, los LIs presentan densidades superiores a las del agua ( $1,12 - 2,24 \text{ g/cm}^3$ ) y viscosidades superiores a las de otros solventes ( $10 - 1000 \text{ cP}$ ), y presentan la ventaja de que su estructura puede ser modificada o cambiada según las necesidades. Permutando las estructuras del anión o del catión se pueden lograr gran cantidad de propiedades diferentes. Esto permite diseñar los LIs con propiedades dirigidas a una tarea específica. No obstante, también tienen algunas propiedades que presentan inconvenientes y entorpecen el desarrollo de sus aplicaciones a gran escala. Entre estas desventajas se encuentran principalmente su alta viscosidad (que en extracciones líquido-líquido empeora los fenómenos de transporte y aumenta el coste de bombeo), la elevada toxicidad que presentan algunos de ellos como el grupo imidazolio y los actuales altos precios tanto de los LIs, como de algunas de las materias primas necesarias para su síntesis, que hacen inviable la rentabilidad de algunos procesos.

Debido a esto, con la finalidad de tener una mayor eficiencia en el proceso de investigación de LIs, una alternativa es el uso de la computación con la finalidad de reducir al máximo la cantidad de

experimentación necesaria para el desarrollo de una cierta aplicación y su escalado a nivel industrial. De esta forma solo los LIs que mejor rendimiento muestren a nivel teórico, son los que deben ser candidatos a ser estudiados en el proceso de investigación, donde se dediquen grandes recursos económicos y de personal en laboratorio. De esta forma se persigue la finalidad de limitar los costes de dicha experimentación. Esto implicaría el uso de un método de computación certero que obtenga resultados termodinámicos y de equilibrio de los LIs y sus mezclas de componentes próximos a la realidad.

La combinación y comparación de resultados experimentales con simulaciones de dinámica molecular y cuánticas fue desarrollado en este trabajo. A esto se le unió la utilización del modelo termodinámico UNIFAC para su uso e implantación en procesos a gran escala utilizando el programa Aspen Plus. Esta metodología ha sido aplicada en esta tesis para distintas aplicaciones para las que los LIs han sido propuestos en bibliografía. En el desarrollo experimental diversas tareas deben de llevarse a cabo:

- Selección de los líquidos iónicos susceptibles de ser utilizados para cada aplicación propuesta en el trabajo, incluyendo criterios tanto técnicos como económicos.
- Obtención de datos de equilibrio o de extracción de los distintos sistemas estudiados con el fin de evaluar capacidades y selectividades de extracción de los distintos LIs estudiados.
- Determinación de algunas propiedades físicas que se tornan fundamentales para el diseño de un proceso industrial (densidad y viscosidad) y su rentabilidad económica.
- Análisis de viabilidad haciendo una modelización de los nuevos procesos basados en la utilización de líquidos iónicos comparándolos con los resultados obtenidos por tecnologías convencionales.

\*\*\*

En el capítulo 1, se estudia el proceso de agregación de asfaltenos. La interacción entre los asfaltenos produce problemas en el transporte de petróleo provocando atoramientos en tuberías. Comprender el proceso de agregación es vital para mejorar la producción económica e industrial. En este capítulo, se propone utilizar el modelo COSMO en combinación con simulaciones de dinámica molecular (MD) con el fin de complementar los distintos resultados obtenidos y obtener datos de asociación de ambos modelos confiables. Para ello se estudian cuatro moléculas diferentes de asfalteno, diluyéndolas en tolueno y heptano.

COSMO mostró tendencias de interacción molecular, que luego fueron verificadas con DM. El número de agregación promedio de los distintos asfaltenos fue obtenido mediante la simulación de DM y resultó ser completamente dependiente de la aromaticidad de la molécula estudiada gracias a las interacciones  $\pi$ - $\pi$ . Se concluye que los anillos aromáticos son responsables de la agregación, mientras que la presencia de heteroátomos como puede ser el de azufre juega un papel menos fundamental. En las simulaciones se observa que la viscosidad también está relacionada con el proceso de agregación;

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

una mayor tendencia a la agregación aumenta la viscosidad dinámica. Los coeficientes de difusión se correlacionaron con la aromaticidad, el momento dipolar y el peso molecular, analizando como puede afectar esto a la molécula de asfalteno y su estabilidad en una suspensión.

Existen grandes tuberías en los procesos “midstream” que se encargan de transportar el crudo desde la fuente hasta la refinería. Dependiendo de la naturaleza de este crudo, los asfaltenos pueden precipitar y causar atoramientos. Una vez en la refinería, los asfaltenos se suelen eliminar mediante un proceso que se llama desasfaltado, y consiste en un proceso de equilibrio multifásico, en el que se provoca la desestabilización y precipitación de los asfaltenos mediante la introducción de una parafina lineal ligera. Con el fin de evitar precipitaciones en las tuberías de transporte, se propondrá el estudio del líquido iónico [BMIm][Cl] el cual puede evitar la interacción  $\pi$ - $\pi$  estabilizando a los asfaltenos en el crudo.

En el capítulo 2, se estudian procesos de extracción líquido-líquido de ácidos nafténicos con líquidos iónicos. Este nombre hace referencia a una familia de ácidos carboxílicos presentes en algunos crudos, responsables de su acidez, y desencadenantes principales de fenómenos de corrosión en refinerías durante su procesamiento. Haciendo estos crudos menos atractivos y económicamente menos rentables que los crudos de alta calidad. Actualmente se prevé un incremento del consumo de productos derivados del petróleo, que, unido a la creciente escasez de yacimientos de alta calidad, hace necesario el aprovechamiento de crudos de alta acidez. En ello se ve involucrada la necesidad del perfeccionamiento de nuevas tecnologías, o la mejora de las ya existentes, que permitan separar ciertos componentes como el ácido nafténico.

En este capítulo se va a analizar el comportamiento extractivo de 6 líquidos iónicos diferentes, haciendo combinación de dos cationes del grupo imidazolio como son el 1 Butyl-3-metilimidazolio ([BMIm]<sup>+</sup>) y el 1 Etil-3-metilimidazolio ([EMIm]<sup>+</sup>), con tres aniones, el Cloruro, Acetato y Tiocianato. Este comportamiento se estudiará mediante simulación por ordenador y además, se realizarán en el laboratorio experimentos en las mismas condiciones para contrastar los resultados obtenidos.

El desarrollo del trabajo consiste en un análisis cualitativo del efecto de las diferentes estructuras moleculares de cationes y aniones en la extracción, examinando la difusividad, la agregación molecular y la distribución radial molecular, teniendo en cuenta, además, la influencia de la temperatura en los dos primeros casos. Estos resultados han sido comparados con resultados de polaridad obtenidos por el programa COSMO, información extraída de los perfiles  $\sigma$  – Surface y  $\sigma$  – Profile. Estos datos obtenidos mediante cálculos cuánticos permiten ver la distribución de la densidad de carga en la molécula, y conocer su distribución específica por la superficie.

A partir de los resultados obtenidos en este capítulo, se demuestra que el ácido nafténico en el proceso de extracción tiende a depositarse sobre la especie aniónica del líquido iónico, siendo este el principal conductor del mecanismo de extracción. Aun así, el efecto del catión elegido para esta tarea también se torna determinante en la eliminación del ácido. El aumento de temperatura afecta positivamente a la extracción hasta un punto, a partir del cual, el rendimiento del sistema empieza a

disminuir. Finalmente, las estructuras que mejor rendimiento de extracción permiten obtener son propuestas para futuros estudios.

El capítulo 3 se considera una prolongación del capítulo 2. En este capítulo se seguirá tratando la problemática del ácido nafténico comparando dos líquidos iónicos distintos 1-etil-3metilimidazolio acetato [EMIm][OAc] y el trihexil-tetradecil-fosfonio dicianamida [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>]. Este capítulo se sigue centrando en la importancia de comprender el mecanismo de extracción de los líquidos iónicos. Se detecta experimentalmente que el comportamiento de ambos líquidos es bastante diferente, y eso lleva a estudiar experimentalmente la cinética de extracción del [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>]. Tras unos ajustes teóricos se obtiene que la cinética de extracción de este líquido iónico equivale a un orden de reacción 1:1 del líquido iónico respecto del ácido nafténico. Tras las diferencias experimentales y las obtenidas por dinámica molecular para ambos LIs, se desarrolla una simulación cuántica con el programa Gaussian16, donde se quiere simular la extracción del ácido nafténico como si fuera una reacción química. Teóricamente podemos esperar que en la extracción con [EMIm][OAc] se de una reacción de neutralización, sin embargo, esta reacción no la podemos esperar cuando utilizamos el [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>]. Tras estudiar con Gaussian16 la posibilidad de que se de la reacción química, se obtienen resultados que permiten concluir que el mecanismo de extracción con el [EMIm][OAc] es una reacción de neutralización, mientras que el mecanismo de extracción del [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] se da mediante una extracción física.

El capítulo 4, se centra en el desarrollo de una tecnología de separación de hidrocarburos aromáticos como son el metil-naftaleno, el p-xileno o el pireno. El petróleo es el combustible fósil más utilizado en el mundo para la producción de energía. Sin embargo, una parte de su composición resulta perjudicial para el medio ambiente y la salud, por lo que hoy en día se buscan alternativas verdes para reducir su impacto en el medioambiente. Unos de estos compuestos son los hidrocarburos poliaromáticos (PAH), que debido a su carácter carcinogénico, hacen necesaria la búsqueda de un método para eliminarlos de las bases lubricantes obtenidas del petróleo.

Para ello se propone la extracción líquido-líquido remplazando a los típicos solventes orgánicos por LIs. Los LIs utilizados han sido el 1-etil-3metilimidazolio etilsulfato [EMIm][comprar<sub>4</sub>], 1-etil-3metilimidazolio tetrafluoroborato [EMIm][BF<sub>4</sub>], 1-butil-3metilimidazolio tetrafluoroborato [BMIm][BF<sub>4</sub>], 1-butil-4-metil-piridinio bis(trifluorometilsulfonil)amida [BMPy][TF<sub>2</sub>N] y 1-hexilpiridinio bromuro [C<sub>6</sub>Py][Br], con los que se han obtenido resultados experimentales. Estos resultados han sido comparados con los obtenidos mediante el uso del simulador de procesos Aspen Plus implementando los modelos termodinámicos COSMO-SAC y UNIFAC a diferentes temperaturas. Para ello, ha sido necesario la optimación de los parámetros de interacción binaria de algunos grupos funcionales que no estaban en la base de datos del Aspen Plus. De esta manera, se comparó cuantitativamente que líquido iónico de los estudiados es el que tiene mayor rendimiento de extracción. También se muestra como el método UNIFAC obtiene datos muchos más próximos a los experimentales que el COSMO-SAC.

Finalmente, se desarrolla la simulación de dinámica molecular con el programa GROMACS. Mediante esta herramienta, se ha observado el comportamiento de las moléculas en la mezcla, así como un análisis cualitativo de la capacidad de extracción de cada LI con los PAH del crudo.

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

El capítulo 5, al igual que el cuatro se centra en la extracción de compuestos poliaromáticos, pero, en esta ocasión se utilizarán experimentalmente cinco líquidos iónicos magnéticos (LIMs). Aprovecharemos sus propiedades magnéticas para conseguir una rápida separación de fases y analizaremos su rendimiento extractivo utilizando cromatografía de gases. Además, se estudiará el uso de dos surfactantes en el proceso de extracción, y se analizará como su estructura molecular puede conseguir una mejor dispersión aumentando el rendimiento general. Finalmente, se hará un estudio reológico de estos LIMs que permita conocer sus propiedades para fluir con y sin campo magnético.

### Abstract

The doctoral thesis contained in this document has been developed in the Chemical and Environmental Engineering Group (GIQA) of the university Rey Juan Carlos, in the research line of sustainable technologies and, specifically, in the subline of flow and petroleum technology assurance, directed by Professor Dr. Baudilio Coto, who for years has been studying the implementation of ionic liquids in the petrochemical industry from different perspectives.

The memory consists of a summary and an introduction, as well as five chapters that have been written in such a way that they can be read independently, without the need for additional information. At the end of the memory are the conclusions and future perspectives together with the index of tables and figures.

The doctoral candidate's training has been complemented by a 3-month research stay at the University of Nice (Sophie Antipolis), "Institut de Physique de Nice - UMR7010", France, under the supervision of Professor Georges Bossis, where the capture process of polyaromatic agents with the use of magnetic ionic liquids has been studied.

\*\*\*

Research with ionic liquids (ILs) establishes an alternative to the use of conventional organic solvents such as furfural in the petrochemical industry. Although the use of these solvents is economically viable, it poses environmental pollution problems due to the evaporation of the more volatile components. As an alternative, this doctoral thesis proposes the use of ILs for the improvement of industrial processes which have petrochemical interest such as the extraction of naphthenic acids in crude oil, the reduction of polyaromatics in lubricant bases or the avoidance of asphaltene aggregation in wells. These ILs have exceptional characteristics, such as low volatility, high solvent capacity, and high thermal and chemical stabilities. In general, ILs have higher densities than water ( $1,12 - 2,24 \text{ g/cm}^3$ ) and higher viscosities than other solvents ( $10 - 1000 \text{ cP}$ ), and have the advantage that their structure can be modified or changed as needed. By swapping the structures of the anion or cation, a number of different properties can be achieved. This allows ILs to be designed with properties targeted to a specific task. However, they also have some drawback properties that hinder the development of their large-scale applications. Among these disadvantages are mainly their high viscosity (which worsens transport

phenomena in liquid-liquid extractions and increases the cost of pumping), the high toxicity that some of them present, such as the imidazolium group, and the current high prices of both, ILs as well as some of the raw materials necessary for its synthesis, which make the profitability of some processes unfeasible.

Due to this, in order to have greater efficiency in the IL research process, an alternative is the use of computing in order to minimize the amount of experimentation necessary for the development of a certain application and its scaling at industrial level. In this way, only the ILs that give the best performance at a theoretical level are the ones that should be candidates to be studied in the research process, where large economic resources and laboratory personnel are dedicated. Therefore, the purpose of limiting the costs of said experimentation is pursued. This would imply the use of an accurate computational method that obtains thermodynamic and equilibrium results of the ILs and their mixtures of components close to reality.

The combination and comparison of experimental results with molecular and quantum dynamics simulations was developed in this work. In order to do this thermodynamic data of UNIFAC was added and the implementation in large-scale processes using the Aspen Plus program was studied. This methodology has been applied throughout this thesis for different applications that ILs have been proposed in the literature. In the experimental development several tasks must be carried out:

- Selection of the ionic liquids more likely to be used for each application, including both technical and economic criteria.
- Obtaining equilibrium or extraction data from the different systems studied in order to evaluate extraction capacities and selectivities of the different ILs studied.
- Determination of some physical properties that become essential for the design of an industrial process (density and viscosity) and its economic profitability.
- Feasibility analysis by modeling the new processes based on the use of ionic liquids, comparing them with the results obtained by conventional technologies

\*\*\*

In chapter 1, the asphaltene aggregation process is studied. The interaction between the asphaltenes produces problems in the transport of oil, causing blockages in pipes. Understanding the aggregation process is vital to improve economic and industrial production. In this chapter, it is proposed the use of COSMO model in combination with molecular dynamics (MD) simulations in order to obtain reliable association data from both models in the aggregation process. To do this, four different asphaltene molecules are studied, diluting them in toluene and heptane.

COSMO showed molecular interaction trends, which were then verified by MD. The average aggregation number of the different asphaltenes was obtained by MD simulation and turned out to be completely dependent on the aromaticity of the studied molecule thanks to the  $\pi$ - $\pi$  interactions. It is concluded that the aromatic rings are responsible for the aggregation, while the presence of heteroatoms such as sulfur plays a less fundamental role. In the simulations it is observed that the

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

viscosity is also related to the aggregation process; a greater tendency to aggregation increases the dynamic viscosity. Diffusion coefficients were correlated with aromaticity, dipole moment and molecular weight, analyzing how this could affect the asphaltene molecule and its stability in the crude suspension.

There are large pipelines in "the "midstream" processes that are responsible for transporting crude oil from the source to the refinery. Depending on the nature of this crude, asphaltenes can precipitate and cause plugging. Once in the refinery, the asphaltenes are usually removed through a process called deasphalting, which consists of a multiphase equilibrium process, in which the destabilization and precipitation of the asphaltenes is caused by the introduction of a light linear paraffin. In order to avoid precipitations in the transport pipes, we are going to propose the study of the ionic liquid which can avoid the interaction  $\pi$ - $\pi$  stabilizing the asphaltenes in the crude oil.

In chapter 2, liquid-liquid extraction processes of naphthenic acids with ionic liquids are studied. With the name "naphthenic acids" we refer to a family of carboxylic acids present in some crude oils, responsible for their acidity, and main triggers of corrosion phenomena in refineries during their processing, making these crudes less attractive and economically less profitable than high quality crudes. Currently, an increase in the consumption of petroleum products is expected, which, together with the growing scarcity of high-quality deposits, makes it necessary to use high-acid crude oil. This involves the need of new technologies, or improve existing ones, which allow the separation of certain components such as naphthenic acid.

In this chapter, the extractive behavior of 6 different ionic liquids will be analyzed, combining two cations of the imidazolium group such as 1-butyl-3-methylimidazolium ([BMIm]<sup>+</sup>) and 1-ethyl-3-methylimidazolium ([EMIm]<sup>+</sup>), with three anions, Chloride, Acetate and Thiocyanate. This behavior will be studied through the use of computer simulation and in addition, experiments will be carried out in the laboratory under the same conditions to contrast the results obtained.

The development of the work consists in a qualitative analysis of the extraction yield of each molecular structures, analyzing the functional groups of cations and anions which most affect the extraction performance, examining the diffusivity, molecular aggregation and molecular radial distribution, also taking into account the influence of temperature on the first two cases. These results have been compared with polarity results obtained by COSMO program, information extracted from the  $\sigma$ -Surface and  $\sigma$ -Profile profiles. These data obtained through quantum calculations allow us to see the distribution of the charge density in the molecule, and to know its specific distribution on the surface.

From the results obtained in this chapter, it is shown that the naphthenic acid in the extraction process tends to deposit on the anionic species of the ionic liquid, so the anion is the main driver of the extraction mechanism. Even so, the effect of the cation chosen for this task also becomes decisive in the elimination of the acid. The increase in temperature positively affects the extraction up to a point, from which the performance of the system begins to decrease. Finally, the structures that give the best extraction performance are proposed for future studies.

Chapter 3 is considered an extension of Chapter 2. In this chapter, the problem of naphthenic acid will be further treated by comparing two different ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate [EMIm][OAc] and trihexyl-tetradecyl-phosphonium dicyanamide [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>]. This chapter continues

focusing on the importance of understanding the extraction mechanism of ionic liquids. It is experimentally detected that the behavior of both liquids is quite different, and this leads to an experimental study of the extraction kinetics of  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ . After some theoretical adjustments, it is obtained that the extraction kinetics of this ionic liquid is equivalent to a 1:1 reaction order of the ionic liquid with respect to the naphthenic acid. After the experimental differences and those obtained by molecular dynamics for both ILs, a quantum simulation is developed with the Gaussian16 program, where the extraction of naphthenic acid is simulated as if it were a chemical reaction. Theoretically we can expect that in the extraction with  $[EMIm][OAc]$  there will be a neutralization reaction, however, this reaction cannot be expected when using  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ . After studying with Gaussian16 the possibility of the chemical reaction taking place, we obtain enough significant data to say that the extraction mechanism with  $[EMIm][OAc]$  is a neutralization reaction, while the extraction mechanism of  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  is given by physical extraction.

The fourth chapter focuses on the development of a technology for the separation of aromatic hydrocarbons such as methyl-naphthalene, p-xylene or pyrene. Crude oil is the most widely used fossil fuel in the world for energy production. However, part of its composition is harmful for the environment and our health, which is why green alternatives are sought nowadays to reduce its impact on the environment. One of these compounds are polyaromatic hydrocarbons (PAH), which, due to their carcinogenic nature, make it necessary to search for a method to eliminate them from lubricant bases obtained from petroleum.

For this, liquid-liquid extraction is proposed, replacing the typical organic solvents with ILs. The ILs used in the experimentation have been 1-ethyl-3methylimidazolium ethyl sulfate  $[EMIm][EtSO_4]$ , 1-ethyl-3methylimidazolium tetrafluoroborate  $[EMIm][BF_4]$ , 1-butyl-3methylimidazolium tetrafluoroborate  $[BMIm][BF_4]$ , 1-butyl-4-methyl-pyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide  $[BMPy][TF_2N]$  and 1-hexylpyridinium bromide  $[C_6Py][Br]$ . These results have been compared with those obtained using the Aspen Plus process simulator implementing COSMO-SAC and UNIFAC thermodynamic models at different temperatures. For this purpose, it has been necessary to optimize the binary interaction parameters of some functional groups that were not in the Aspen Plus database. In this way, it was quantitatively compared which ionic liquid of those studied is the one with the highest extraction yield. It is also shown that UNIFAC method obtains data much closer to the experimental ones than COSMO-SAC. Finally, the molecular dynamics simulation is developed with GROMACS software. Using this tool, the behavior of the molecules in the mixture has been observed, as well as a qualitative analysis of the extraction capacity of each IL with the PAHs of the crude oil.

Chapter 5, like chapter four, focuses on the extraction of polyaromatic compounds, but this time five magnetic ionic liquids (LIMs) will be used experimentally. We will take advantage of its magnetic properties to achieve rapid phase separation and we will analyze its extractive performance using gas chromatography. In addition, the use of two surfactants in the extraction process will be studied, and it will be analyzed how their molecular structure can achieve a better dispersion, increasing the overall yield. Finally, a rheological study of these LIMs will be carried out to determine their properties to flow with and without a magnetic field.

Introducción

1. Importancia del petróleo a nivel global

El petróleo es uno de los combustibles fósiles principales tanto para la producción de energía mediante su combustión como para su uso como materia prima esencial en la industria petroquímica. Como se observa en la Figura 1.a, en las últimas décadas su consumo se ha incrementado considerablemente debido al crecimiento de la demanda energética, convirtiéndose en la fuente de energía dominante.

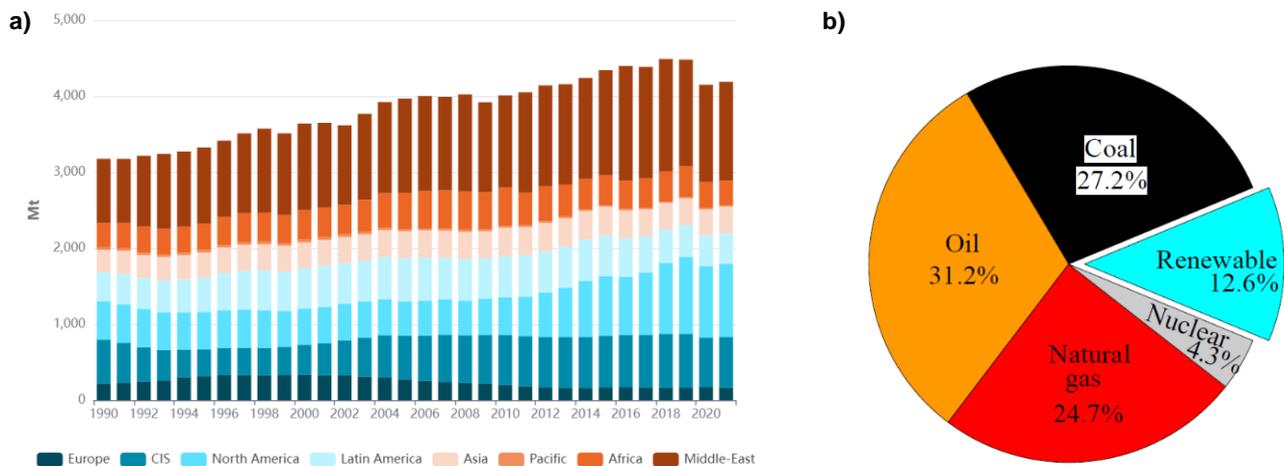


Figura 1. a) evolución del consumo global de petróleo en las últimas tres décadas. b) Porcentaje de consumo por energía primaria a nivel mundial en 2020 [1]

De acuerdo con varios informes realizados por la IEA (International Energy Agency), la producción de energía derivada de los combustibles fósiles fue el 83,1% del total de energía consumida en 2020. Como se observa en la Figura 1.b el petróleo alcanzó el 31,2% del total, aunque su producción cayó un 8,8% respecto 2019 debido al COVID-19 [2,3]. Otros informes realizados sobre mercados energéticos, como el elaborado por la empresa BP Statistical Review of World Energy también revelan la gran dependencia energética de los combustibles fósiles a nivel mundial, siendo el petróleo la fuente de energía dominante durante la última década, representando en España el 44,8% del total en 2020 [4]. Todos estos estudios hacen ver que el petróleo seguirá siendo una materia prima fundamental en el desarrollo global, que jugará un factor importante tanto en el crecimiento económico como tecnológico en las próximas décadas. Por ello la necesidad de seguir investigando en esta rama del conocimiento, con el fin de desarrollar tecnologías que permitan abaratar los costes, desarrollar nuevos productos a partir del petróleo, y conseguir disminuir la contaminación producida por el uso de esta

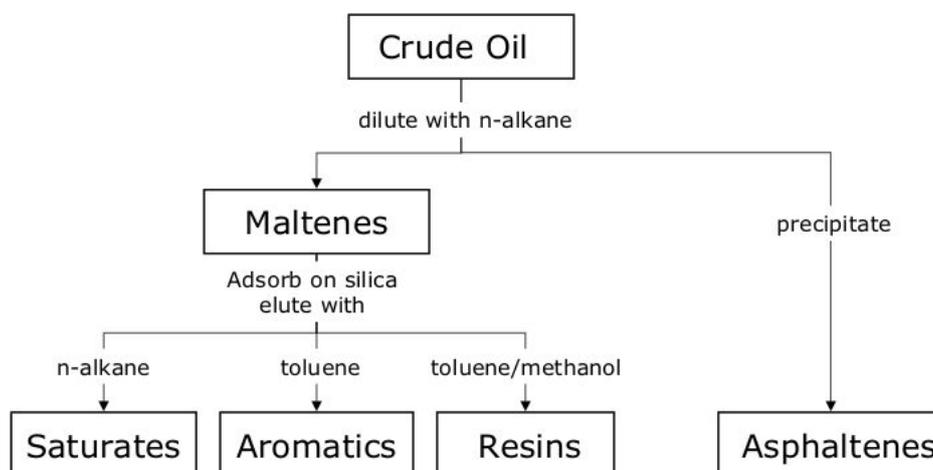
materia prima, consiguiendo ajustar las emisiones a las marcadas por las legislaciones Europea y Española.

### 1.1 Composición del petróleo

El crudo de petróleo está formado por una mezcla compleja de hidrocarburos, con pequeñas cantidades de otros heteroátomos como oxígeno, nitrógeno y azufre, así como diferentes elementos metálicos, especialmente vanadio, hierro, cobre y níquel [5]. Un crudo convencional del Mar del Norte contiene 84,5 % de carbono, 13 % de hidrógeno, 1,5 % de azufre, 0,5 % de oxígeno y 0,5 % de nitrógeno [5]. Los crudos son bastante heterogéneos, por lo que se desconoce la suma de las moléculas individuales que existen en ellos. Por lo tanto, establecer la composición y estructura exactas de las diferentes moléculas presentes en él es una tarea difícil, y la elección del método analítico más útil varía según la información deseada.

El método analítico SARA, a menudo es utilizado como forma de separar los asfaltenos como grupo, se emplea con frecuencia para distinguir adecuadamente los crudos en cuatro fracciones principales: saturados (incluidas las ceras), aromáticos, resinas y asfaltenos (SARA), esta diferenciación es debida a las diferencias en polaridad y solubilidad de cada componente como se puede ver en la Figura 2.

La fracción más polar y más pesada de los crudos se conoce como asfaltenos y produce una gran variedad de problemas a lo largo de la producción de crudo en los procesos upstream y midstream. Por lo tanto, la cantidad de moléculas de asfaleno presentes en el crudo es una característica esencial para la procesabilidad del fluido. Es ampliamente conocido que la floculación y la sedimentación de los asfaltenos tienen lugar cuando se interrumpe el equilibrio termodinámico. Esto podría surgir como efecto de variaciones en la temperatura y la presión, o debido a modificaciones en la composición después de mezclar diferentes corrientes de crudos, o como resultado de la inyección de gas bajo presión a través de procesos de mejora de la recuperación del petróleo "enhanced oil recovery" (EOR) [6].



**Figura 2.** Estructura general para separar el crudo en cuatro fracciones: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) [6].

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

**Saturados:** Los saturados son hidrocarburos alifáticos no polares, desprovistos de dobles enlaces, pero con cadenas lineales o con varias ramificaciones y estructuras de cicloalcanos (naftenos). Los cicloalcanos son compuestos de uno o más anillos, que pueden presentar bastantes cadenas laterales alquílicas. Las ceras son una subclase de los saturados, que se componen principalmente de cadenas lineales de alcanos, con una variación de longitud de C20 a C40. Las ceras crean precipitaciones a bajas temperaturas y se sabe que afectan la estabilidad de las emulsiones, lo que afecta el comportamiento principal del crudo. La fracción de saturados en los crudos generalmente se ve reducida a medida que aumenta el peso molecular promedio de la muestra, por lo tanto, los saturados se conocen comúnmente como la parte más ligera de las fracciones de petróleo crudo.

**Aromaticos:** La fracción aromática está compuesta principalmente por compuestos con anillos bencénicos y todos los derivados estructurales de los mismos. Los compuestos aromáticos están presentes en toda clase de crudos, y la mayoría de ellos están compuestos por anillos de cicloalcanos y cadenas alquílicas, unidos a los anillos aromáticos. Podemos clasificar los compuestos aromáticos en mono-, di-, tri- etc... en función de la cantidad de anillos aromáticos presentes en la estructura de la molécula. Los compuestos aromáticos de alto peso molecular y alta polaridad podrían formar parte de las fracciones de resinas o asfaltenos.

**Resinas:** Las resinas están formadas por moléculas polares que suelen contener heteroátomos como azufre, oxígeno o nitrógeno. Las resinas se definen comúnmente como la fracción del crudo que es soluble en alcanos ligeros como el heptano y el hexano, pero insoluble en propano [5]. Las resinas se definen por su tipo de solubilidad, que, al ser adyacente a las fracciones aromáticas y asfaltenos, se espera que se superponga a la de ellos. La fracción de resinas que forma el crudo es muy importante, pero a pesar de ello es la fracción menos estudiada y se han publicado pocos estudios sobre las propiedades de las resinas, en comparación por ejemplo con los asfaltenos. Sin embargo, se han identificado ciertas propiedades comunes a estos compuestos. Tienen una relación H/C más alta (1,2-1,7) en comparación con los asfaltenos (0,9-1,2) [7]. Esta fracción es estructuralmente bastante análoga a los asfaltenos, pero su peso molecular es menor (<1000 g/mol). Los ácidos nafténicos, compuesto estudiado en los capítulos 2 y 3 de esta tesis, se suelen considerar como un componente de la fracción de resinas.

**Asfaltenos:** Así, como se ha dicho anteriormente para las resinas, los asfaltenos también se definen a partir de su solubilidad. El término asfaltenos se refiere a la fracción del crudo que precipita en alcanos ligeros como el heptano o el hexano. El precipitado que forman los asfaltenos es soluble en solventes aromáticos como benceno y tolueno. La estructura molecular de los asfaltenos ha sido objeto de controversia y muchas investigaciones se han centrado en determinar una estructura promedio. Debido a la tendencia a crear agregados, el peso molecular de las moléculas de asfalteno siempre es difícil de medir, aunque se consideran razonables pesos moleculares entre 750-1500 g/mol. De esa forma el tamaño de una molécula de asfalteno es de alrededor de 12-24 Å [7]. Esta fracción del crudo es la que contiene una mayor proporción de heteroátomos (S,O,N) y componentes organometálicos (Ni, V, Fe). Un punto de vista generalmente aceptado en la química del petróleo hasta hace poco es que los

asfaltenos forman micelas estabilizadas por las moléculas de las resinas, las cuales son absorbidas y mantenidas en solución por compuestos aromáticos [8].

## 1.2 Precipitación de asfaltenos

Dependiendo de los tipos de compuestos orgánicos pesados que componen el crudo y el tipo de operaciones por las que este pasará durante su transporte y proceso de refinación, diferentes modelos teóricos pueden ser utilizados para predecir si se producirá la precipitación de las partes más pesadas. Mientras que la sedimentación de las parafinas se debe normalmente a una disminución de la temperatura del crudo, las precipitaciones formadas por asfaltenos y resinas pueden producirse por diferentes causas. Las ceras y los asfaltenos no precipitan de manera conjunta; si no que precipitan de forma separada para formar agregados individuales [9]. Dado que las fracciones pesadas que componen los hidrocarburos en el crudo están formadas por moléculas muy polidispersas, el estudio del fenómeno de precipitación por parte de las fracciones pesadas es muy complejo, en comparación con un único compuesto orgánico pesado monodisperso [10]. La precipitación de asfaltenos en los crudos se debe en cierta medida al efecto de solubilidad y en parte a eventos coloidales. Las partículas de asfalto tienen la predisposición de agregarse de manera irreversible, aumentando el tamaño del conglomerado de moléculas. También tienen tendencia a adsorber resinas y especies cargadas que se presentan en el crudo. Los asfaltenos son capaces de producir la generación de carga electrostática, ya que son electrocinéticamente activos.

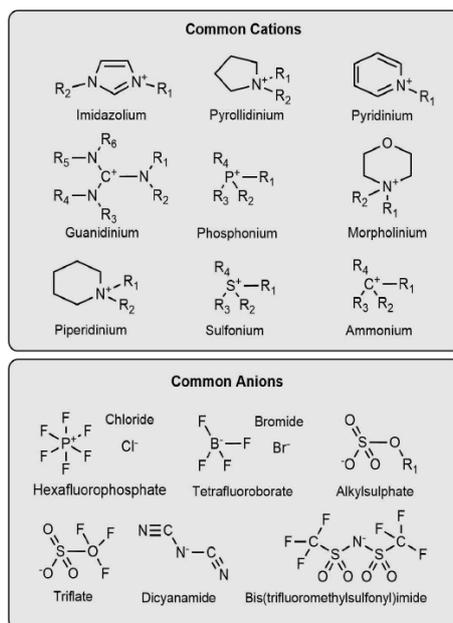
En general, se supone que los procesos de sedimentación son impulsados principalmente por la presencia de asfaltenos [11]. No obstante, existen otros componentes de los crudos como las resinas o los aromáticos, cuyas contribuciones no han sido muy estudiadas [12]. Por ejemplo, los hidrocarburos aromáticos y saturados podrían desempeñar un papel importante en el sistema de agregación [12].

Varios estudios encontrados en la bibliografía muestran que uno de los factores clave para controlar la estabilidad de las micelas formadas por asfaltenos en el petróleo crudo son la relación entre aromáticos y saturados y la relación entre resinas y asfaltenos. Cuando estas proporciones son pequeñas, se produce la floculación de las micelas de asfaltenos, formando precipitados de mayor tamaño. Curiosamente, un alto contenido de asfaltenos no siempre produce una mayor precipitación; Hay crudos con bajo contenido de asfaltenos (hasta un 4% en peso) que suelen tener una mayor probabilidad de formar agregados que otros con un mayor porcentaje de asfaltenos en ellos. El petróleo crudo siempre será más inestable a medida que la proporción de asfaltenos a resina sea mayor [13,14].

La predicción del comportamiento de fase en los crudos es siempre difícil. Esto se debe a diferentes propiedades como la complejidad molecular de las distintas fracciones y la variedad de comportamiento entre crudos de diferentes yacimientos. Como se dijo anteriormente, se han propuesto diferentes métodos para estudiar la estabilidad, como la relación asfalto-resina [11], La cual es estimada estudiando los porcentajes en peso obtenidos en el análisis SARA. Las resinas tienen la propiedad de evitar la agregación de moléculas de asfaltenos ya que dispersan los asfaltenos en forma coloidal [11]. Se establece 0,35 como punto de corte para la relación asfalto-resina por encima del cual un aceite se considera inestable. En esta tesis se tratarán diferentes problemas presentes en las fracciones de crudo.

## 2. Líquidos iónicos

En los últimos años, los líquidos iónicos (LIs) han despertado un gran interés debido a sus excelentes propiedades y múltiples aplicaciones en diferentes campos de la química. Son sales de bajo punto de fusión compuestas íntegramente por iones [15]. El catión suele tener cadenas laterales alifáticas con carga positiva, mientras que el anión tiene una estructura mucho más pequeña con carga negativa. Debido a estas diferencias de tamaño, el enlace entre estos iones es débil, por lo que su punto de fusión se sitúa por debajo de los 100 °C [16]. El estado líquido se ve favorecido por la flexibilidad y el gran tamaño de los iones, lo que conduce a pequeñas entalpías de red y grandes cambios de entropía. Los LIs suelen estar formados por un catión orgánico grande (puede contener o no un grupo aromático) y un anión orgánico o inorgánico. La mayoría de los LIs que aparecen en la bibliografía son líquidos a temperatura ambiente y se denominan Líquidos Iónicos a Temperatura Ambiente (RTIL) [17]. Debido a la gran cantidad de aniones y cationes que pueden formar diferentes LIs, son considerados como solventes de diseño y se pueden combinar de múltiples maneras con diferentes estructuras químicas para diferentes propósitos (ver Figura 3) [18].



**Figura 3.** Cationes y aniones más representativos de los líquidos iónicos más utilizados en la actualidad [18]

En 1914 Paul Walden fue el primero en describir las principales características físicas del nitrato de etilamonio (su punto de fusión es de 12 °C). Sin embargo, los LIs no atrajeron mucho el interés hasta 1992, cuando Wilkes Et. al., describieron RTIL estables en agua y aire basados en sales de imidazolio [19]. Desde entonces el estudio de las propiedades, usos y síntesis de los LIs se ha incrementado exponencialmente [5]. BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging using Ionic Liquids) fue el primer proceso industrial que hizo uso de LIs y se desarrolló en BASF en Ludwigshafen, Alemania, en 2002 [20]. Este proceso industrial fue creado para producir el precursor estándar del fotoiniciador alcoxifenilfosfinas.

## 2.1 Estructura de los líquidos iónicos

La estructura molecular de los LIs involucra la mezcla de diversos cationes y aniones. Como se dijo anteriormente, el catión suele estar formado por un gran compuesto orgánico con cadenas alifáticas y aromáticas. Sin embargo, los aniones tienen un tamaño mucho más pequeño que los cationes y su estructura es siempre inorgánica. Debido a la gran disparidad de volumen entre cationes y aniones, la energía de enlace entre estos dos componentes es débil, y estos compuestos son líquidos a temperaturas inferiores a 100 °C [18].

La estructura química de los LIs es similar a la de una sal, pero deben distinguirse de las sales que no son líquidas a temperatura ambiente (NaCl, KCl, etc.), las cuales son altamente viscosas y corrosivas a altas temperaturas. Las sales que son sólidas tienen una fuerte unión entre el catión y su anión (debido a la gran similitud entre el catión y el anión en términos de carga, tamaño y naturaleza), esto produce que este tipo de sales tengan una estructura cristalina robusta y fundan por encima de los 800 °C. Las sales que son líquidas a temperaturas inferiores a 100 °C se denominan líquidos iónicos y las que son líquidas a temperaturas superiores a 100 °C se denominan líquidos fundidos. Los dos grupos más importantes de LIs están compuestos por las moléculas orgánicas del grupo imidazolio (cuyo catión tiene la siguiente fórmula  $C_3H_4N_2$ ) y del grupo piridinio (cuyo catión tiene la siguiente formulación  $C_5H_5N$ ), en ese orden. Las estructuras moleculares de ambos grupos se pueden ver en la Fig. 1. Los líquidos iónicos se pueden producir utilizando una amplia variedad de cationes o aniones que se pueden elegir específicamente con el fin de mejorar las propiedades físico-químicas, lo que se denomina ajuste de propiedades fisicoquímicas. Algunos de los aniones más utilizados son  $BF_4^-$ ,  $BF_6^-$ ,  $Br^-$  y  $Cl^-$  [21,22].

Los LIs tienen buenas propiedades que les confieren algunas ventajas significativas para el propósito de usarlos en procesos industriales [18,23–25]. Las ventajas más importantes de los LIs son las siguientes:

- Presión de vapor insignificante y no volátil. Lo que presenta una gran ventaja frente a los solventes convencionales. [26–28]
- Alta estabilidad química y térmica [21,22]
- Son altamente polares.
- Amplia rango de temperatura en estado líquido. La mayoría de ellos son líquidos a temperatura ambiente y todos por debajo de los 100 °C. Suelen ser estables y resistentes al calor hasta 300 °C.
- Excelentes cualidades electroquímicas, como buena estabilidad en los procesos de oxidación/reducción. La conductividad eléctrica de los LIs suele ser muy alta. Algunos LIs son incompatibles y no se mezclan con muchos solventes orgánicos convencionales [29,30].
- Los LIs son normalmente incoloros y la mayoría de ellos suelen ser fáciles de manejar.
- Los LIs pueden solvatar una amplia gama de compuestos como especies inorgánicas y orgánicas, o gases como  $CO_2$ ,  $NH_3$  y  $SO_2$ .
- Como se comentó previamente, estos compuestos se consideran “solventes de diseño” que se pueden sintetizar para necesidades especiales. La permutación del anión y catión que forman el LI, se

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

utiliza con el objetivo de afinar las propiedades fisicoquímicas. De esa manera podemos crear un LI más adecuado para una tarea específica [5]. La selección del catión y el anión no solo afecta las propiedades fisicoquímicas, sino también, si se emplea como solvente, afectará a la cinética de reacción y al equilibrio termodinámico alcanzado [16,31].

### 2.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química

La primera utilidad para la que se desarrollaron los LI fue con fines electroquímicos. Los LI tienen muchas de las ventajas de las sales fundidas y escapan de las peores desventajas de estas como su corrosividad a alta temperatura. De hecho, es mejor definirlos como un nuevo tipo de solvente no acuoso, es decir, un solvente neotérico (compuestos con los que se pretende sustituir a los ya conocidos como solventes convencionales) [32]. Posteriormente, se encontraron propiedades útiles como medios de reacción en procesos industriales bioquímicos y químicos [25]. Actúan como solventes en reacciones catalizadas por metales de transición. Los LIs son capaces de disolver eficazmente una amplia gama de compuestos, y entre ellos se encuentran los complejos organometálicos de metales de transición. De esa forma el proceso catalítico en el que actúan se desarrolla de forma homogénea. La catálisis homogénea tiene la ventaja sobre la heterogénea de que sus centros activos están muy bien definidos y su optimización es generalmente sencilla y muy eficaz [33]. Actualmente, la cantidad de aplicaciones en las que se estudian los LIs se ha ampliado significativamente [25,34]: para almacenamiento de calor, desulfuración de crudos [35], procesamiento de crudos pesados y extrapesados [33], como lubricantes [36], recuperación de biofuel [37], células solares [38–40], reacciones de oxidación e hidrogenación [33], procesamiento de combustible nuclear [41], destilación extractiva [42], dimerización de olefinas [42] y tecnología de membranas [31,43,44]. Aunque, como se dijo antes, BASIL™ fue el primer proceso industrial anunciado públicamente que usa LIs, Eastman Chemical Company ha llevado a cabo otro proceso industrial para la isomerización de 3,4-epoxibut-1-eno a 2,5-dihidrofurano desde diciembre de 1996 [45]. Este fue operado por la estación de Eastman en Texas, en una planta con una capacidad de producción de 1400 toneladas por año [26]. También se pueden usar como absorbentes de refrigerante en los ciclos de refrigeración. Esta aplicación se basa en la adsorción física de gases y proporciona una técnica para transportar estos gases reactivos y peligrosos de una manera segura, efectiva y más fácil de manejar, disminuyendo de esa manera los riesgos y peligros en el lugar de trabajo. Los gases se pueden recolectar y entregar a presión por debajo de la presión atmosférica, en sustitución de los cilindros de presión, agregando seguridad al sistema [46,47]. El uso de LIs parece bastante prometedor para la separación de moléculas de CO<sub>2</sub>, ya que son capaces de absorber física y químicamente grandes cantidades de este gas de efecto invernadero. [18,48–50]. Se han utilizado como solventes para la extracción líquido-líquido de diferentes componentes en varios procesos industriales, como la reducción de ácidos nafténicos [51–53]. También han sido ampliamente utilizados en la extracción líquido-líquido de compuestos aromáticos como los presentes en crudos o en bases lubricantes [54–59]. En estas dos últimas aplicaciones se centrará parte de esta tesis doctoral.

Sin embargo, los LIs todavía tienen algunos inconvenientes que están retrasando su aplicación a gran escala y la extensión de sus aplicaciones. Algunos LIs deben sintetizarse a partir de materias

primas muy costosas, mientras otros tienen un proceso de síntesis también muy costoso, lo que significa que la mayoría de ellos tienen un precio elevado y su aplicación a gran escala aún no es rentable. Esto también va en detrimento de las empresas encargadas de producir estos LIs, que debido a su alto precio no se producen a gran escala y solo lo hacen en pequeñas cantidades. Si nos fijamos en sus propiedades físico-químicas, su alta viscosidad (en ocasiones superior a 105 cP) [60] es una desventaja muy significativa. No obstante, la viscosidad de los LIs disminuye mucho con el aumento de la temperatura, por lo que se pueden alcanzar valores óptimos para aplicaciones industriales que requieren altas temperaturas. [61]. Otra limitación para su aplicación industrial es la dificultad para desarrollar síntesis donde se consigan LIs puros. Especialmente difícil es la separación de agua del LI pero pueden estar presentes otras impurezas [62].

Además, como se mencionó anteriormente, los cationes y aniones de los líquidos iónicos pueden modificarse y combinarse para una tarea específica, pudiendo utilizarse una variedad muy alta de ellos. Esta se considera una de las ventajas de los LIs, ya que permite al investigador obtener un LI para una tarea específica. Sin embargo, esta gran cantidad de LIs históricamente se ha considerado un problema para su aplicación a escala industrial. Debido a la gran variedad de familias, propiedades fisicoquímicas y estructuras, es difícil identificar el LI óptimo para la tarea seleccionada.

Por ejemplo, la variación de las cadenas alifáticas alrededor del anillo central en los LIs del grupo imidazolio afecta en gran medida sus propiedades físicas (punto de fusión, viscosidad, ebullición) y químicas (poder extractivo) [63]. Los investigadores se han esforzado en seleccionar un LI óptimo para cada estudio, pero los enfoques que cada grupo de investigación adopta a la hora de seleccionar el mejor LI no son homogéneos. Algunos equipos han estudiado las familias de LIs más conocidas en cada uno de sus campos de estudio, y en función de los criterios utilizados para la investigación, han destacado el resultado de un líquido iónico concreto o de toda una familia. Otros grupos simplemente seleccionan para su investigación líquidos iónicos que han visto en la literatura proporcionando nuevos datos, información o conocimiento general de ellos, pero no brindan ningún aporte o información adicional con respecto a la selección de LI. En ocasiones, grupos de química teórica con profundos conocimientos en esta rama son capaces de seleccionar incluso de diseñar qué líquidos iónicos serán los más apropiados para una tarea. El uso de COSMO es especialmente útil para esa finalidad.

Cada familia de LIs tiene propiedades diferentes, por lo que algunas familias son más estudiadas que otras para ciertas aplicaciones. Un ejemplo serían los LIs del grupo imidazolio, que han sido ampliamente utilizados como absorbentes en la captura de CO<sub>2</sub> [49,64,65], también son muy utilizados en extracciones líquido-líquido, tanto para reducir la acidez de los crudos [66] y reducir el número de compuestos aromáticos [67,68] presentes en el crudo o en bases lubricantes. Por otro lado, los LIs basados en fosfonio se han estudiado ampliamente para su uso en aplicaciones electroquímicas [69]. No obstante, no hay duda de que estos productos se filtrarán al medio ambiente a través de la producción o el transporte. Debido a sus propiedades y estabilidad, los LIs podrían convertirse en contaminantes permanentes en los sistemas acuáticos, por lo que es fundamental evaluar los efectos de toxicidad de los LIs sobre los organismos vivos y el medio ambiente. [70–72]. La toxicidad de los grupos imidazolio y piridinio ha sido estudiada y esta podría representar una amenaza para los

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

organismos y microorganismos marinos. Por este motivo, algunos investigadores ahora se centran en los LIs verdes, como los LIs basados en aminoácidos, que son menos tóxicos.

En conclusión, la gran cantidad de LIs hace difícil encontrar el más adecuado para una tarea específica. Esto, unido a su alto precio y la toxicidad que presentan algunos de ellos está dificultando la implementación de LIs en diversos procesos industriales. Esta tesis tratará de evaluar la capacidad de actuación de los LIs en algunos procesos de interés en la industria del petróleo, con el objetivo de su futura implantación a nivel industrial. Para ello los resultados experimentales conseguidos serán contrastados con los obtenidos mediante métodos computacionales de dinámica molecular, con el fin de desarrollar métodos de simulación, que sean precisos, rápidos y permitan ahorrar trabajo experimental. De esta forma se avanzará de una manera más rápida en la selección de LIs para tareas específicas.

### 3. Simulación de dinámica molecular

La simulación por ordenador es una herramienta ampliamente utilizada para investigar problemas científicos y respaldar los resultados experimentales. En concreto durante esta tesis se desarrollará la simulación de dinámica molecular, donde se estudiarán las interacciones atractivas entre moléculas, causadas por las fuerzas intermoleculares. Uno de los objetivos de este tipo de simulación es imitar los experimentos de la manera más realista para mostrar qué detalles microscópicos invisibles pueden explicar los resultados experimentales. El objetivo será producir modelos moleculares que sean capaces de explicar sistemas químicos complejos en términos de un modelo atómico realista, con el fin de comprender mejor las propiedades macroscópicas. Que un sistema termodinámico esté en equilibrio significa que no se está produciendo un flujo macroscópico neto de materia o energía, es decir que tenemos simultáneamente equilibrios químicos, mecánicos, térmicos y radiativos, el estado de equilibrio termodinámico es el que se quiere alcanzar en este tipo de simulaciones. Además, otro objetivo es conseguir que las simulaciones se utilicen como una herramienta útil para predecir resultados experimentales. Hay dos métodos generales para la simulación molecular, Monte Carlo y dinámica molecular.

El método de Monte Carlo es una técnica simple y directa, que se basa en enfoques de probabilidad y estocásticos [73]. Este método produce varias configuraciones o microestados de sistemas en equilibrio a partir de un conjunto inicial particular. Partiendo de la configuración inicial, se realizan varios cambios aleatorios junto con sus orientaciones y conformaciones y al final se promedian las cantidades energéticas sobre todos los microestados producidos. El concepto subyacente es utilizar la aleatoriedad para producir simulaciones moleculares que, en principio, podrían ser deterministas. La simplicidad del método, la flexibilidad que ofrece en la elección del muestreo y la simulación de diferentes conjuntos pueden mencionarse como las principales ventajas de utilizar la simulación Monte Carlo [74]. El método de Monte Carlo puede utilizarse para resolver cualquier problema que tenga una interpretación probabilística y por tanto su uso va más allá de otros campos distintos a los sistemas moleculares como son la ingeniería, las finanzas, la estadística aplicada, etc.

El método de simulación de dinámica molecular (DM) se basa en la segunda ley de Newton. Este método ignora por completo el comportamiento cuántico de las moléculas y asume que cada partícula que está presente en el sistema se comporta como si fuera una partícula newtoniana. [74]. Esto significa que acciones como una reacción química nunca pueden estudiarse en DM, ya que no se consideran los movimientos electrónicos. En esta técnica, los electrones permanecen en su estado fundamental todo el tiempo y ajustarán su dinámica instantáneamente cuando cambien las posiciones atómicas (la aproximación de Born-Oppenheimer).

En definitiva, este método solo usa la mecánica clásica para describir el movimiento (posición, velocidad y aceleración) de las partículas. Por lo tanto, la ecuación de movimiento,  $F = ma$ , se aplica a partículas donde  $F$  es la fuerza,  $m$  es la masa y  $a$  es la aceleración de la partícula [75,76]. La simulación de DM resuelve numéricamente las ecuaciones clásicas de movimiento para un sistema de  $N$  átomos que interactúan como se muestra en la Ecuación 1:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, = 1 \dots N \quad (1)$$

Una vez descrito el estado de movimiento de un sistema, se pueden calcular las variables fundamentales y predecir las nuevas posiciones y velocidades que ocuparán las moléculas en función del tiempo. Cuando este procedimiento se repite en un número definido de pasos, se obtendrá una trayectoria de movimientos atómicos y moleculares en función del tiempo. Existen diferentes algoritmos para resolver las ecuaciones de movimiento de Newton por integración, los dos más utilizados en dinámica molecular son el integrador de Verlet y el integrador Leap-Frog. Estos dos algoritmos son utilizados por el software GRONingen MACHine for Chemical Simulations (GROMACS), que se utilizará a lo largo de esta tesis. El software GROMACS está disponible en el dominio público y se puede obtener libremente su documentación y código bajo licencia pública general GNU 2.1. [77,78].

### 3.1 Algoritmo de Verlet

El algoritmo de Verlet utiliza aceleraciones y posiciones en función del tiempo ( $t$ ) y las posiciones desde el tiempo ( $t-\Delta t$ ) para calcular futuras posiciones en el tiempo ( $t + \Delta t$ ). El algoritmo de Verlet no utiliza velocidades definidas. Este algoritmo se basa en un método de dos pasos, ya que estima  $x(t + \Delta t)$  a partir de la posición actual  $x(t)$  y la posición anterior  $x(t - \Delta t)$ . Por lo tanto, no es un integrador de inicio automático ya que las posiciones iniciales  $x(0)$  y las velocidades  $v(0)$  no son suficientes para inicializar el cálculo, y es necesario un método de Euler para comenzar en  $t = 0$  para obtener  $x(-\Delta t)$  [79].

$$x(t + \Delta t) = \frac{1}{2} a \Delta t^2 + V(t) \Delta t + x(t) \quad (2)$$

$$x(t - \Delta t) = \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2 + V(t) \Delta t + x(t) \quad (3)$$

$$x(t + \Delta t) = a \Delta t^2 + x(t - \Delta t) \Delta t + 2x(t) \quad (4)$$

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

### 3.2 Algoritmo Leap-frog

Análogo al método de Verlet, el algoritmo Leap-frog (de salto de rana) también se basa en un algoritmo de dos pasos. En este método, las velocidades se calculan primero en el tiempo  $\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)$ . Con el uso de esta velocidad como velocidad inicial, podemos calcular las posiciones,  $x$ , en el tiempo  $(x + \Delta t)$ . De esta manera, las velocidades calculan las posiciones, y luego las posiciones se usan para calcular las siguientes velocidades [80].

$$x(t + \Delta t) = V\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) \Delta t + x(t) \quad (5)$$

$$V(t + \Delta t) = V\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) \Delta t + a(t)\Delta t \quad (6)$$

$$V(t) = \frac{1}{2}\left[V\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) \Delta t + V\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\right] \quad (7)$$

### 3.3 Funciones potenciales

Las trayectorias de las simulaciones de DM están impulsadas por tres tipos diferentes de funciones potenciales: no-enlazantes, enlazantes y restricciones.

**Fuerzas no enlazantes:** Hay dos funciones potenciales a tener en cuenta en los átomos no enlazados (fuerzas intermoleculares): la energía de interacción de Lennard-Jones que indica las fuerzas de van der Waals entre los átomos y las energías coulombicas entre las cargas electrostáticas. Debido a las energías de interacción de van der Waals, los átomos con carga electrostática cero tendrán tendencia de atraerse entre sí a distancias cortas o de repelerse cuando estén demasiado cerca. Estas fuerzas de interacción se definen como:

$$E_{vdw} = \sum_{\text{nonbonded pairs}} \left( \frac{A_{ik}}{r_{ik}^{12}} - \frac{C_{ik}}{r_{ik}^6} \right) \quad (8)$$

Esto se llama potencial de Leonard-Jones y las variables A y C dependen del tipo de átomo y se calculan a partir de datos experimentales.

En las interacciones electrostáticas, las fuerzas dependen del valor neto de las cargas atómicas. En este tipo de interacción, la fuerza de atracción es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia, las cargas atómicas de igual signo se repelen y las cargas atómicas opuestas se atraen. Se define por la ecuación de Coulomb.

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (9)$$

**Fuerzas en enlaces:** Hay cuatro tipos diferentes de interacción para los átomos enlazados: estiramiento a lo largo del enlace ( $E_{str}$ ), distorsión plana ( $E_{improper}$ ), flexión entre enlaces ( $E_b$ ) y torsión

( $E_t$ ).  $E_{str}$  es la cantidad de energía necesaria para estirar o comprimir un enlace covalente. Un enlace covalente se puede definir como un muelle que tiene su propia longitud de equilibrio, y la fuerza necesaria para comprimirlo o estirarlo se puede calcular usando la ley de Hooke:

$$E_{str} = \frac{1}{2} K_{s,ij} (r_{ij} - r_{ji})^2 \quad (10)$$

$E_{improper}$  es el potencial necesario para torcer un grupo plano de átomos desde su ángulo de equilibrio,  $\omega_0$ , comúnmente equivalente a cero. Estas fuerzas también son susceptibles de ser modeladas como un muelle, y las fuerzas potenciales están dadas por la ley de Hooke con respecto al ángulo plano:

$$E_{improper} = \frac{1}{2} K_{o,ijkl} (w_{ijkl} - w_0)^2 \quad (11)$$

$E_b$  es la energía necesaria para doblar un enlace entre tres átomos desde su ángulo de estabilidad,  $\theta_0$ . Esta fuerza también es susceptible de ser modelada por un muelle y el potencial resultante se obtiene por la ley de Hooke con respecto al ángulo:

$$E_{bend} = \frac{1}{2} K_{b,ijk} (q_{ijk} - q_0)^2 \quad (12)$$

Finalmente,  $E_t$  es la energía de torsión requerida para la rotación alrededor de los enlaces. Las fuerzas de torsión se calculan utilizando la siguiente ecuación:

$$E_{tor} = \sum_{1.4 \text{ pairs}} K_{\phi} (1 - \cos(n\phi)) \quad (13)$$

**Restricciones:** Los potenciales de restricción se utilizan para imponer restricciones al movimiento del sistema, ya sea para incluir el conocimiento obtenido por datos experimentales o para evitar desviaciones catastróficas de la realidad. También presenta datos sobre ángulos, posiciones diedros y distancias. [81].

### 3.4 Campos de fuerza

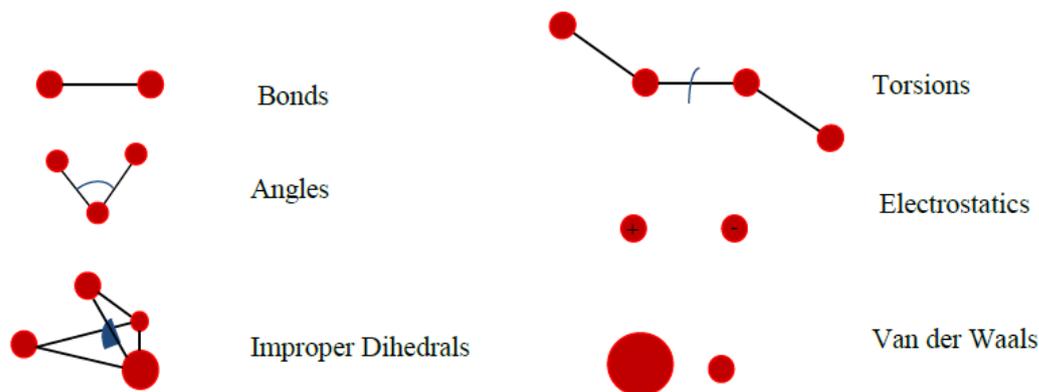
El paso más crucial en la simulación de DM es obtener las interacciones atómicas del sistema molecular, esto se desarrolla en el denominado campo de fuerza (CF). El CF está construido para cubrir todas las interacciones moleculares significativas dadas por las funciones potenciales. Este tipo de modelo dará el número de grados de libertad que presenta el sistema. Así, el primer paso para desarrollar un modelo atomístico apropiado es evaluar las fuerzas. Como se describe en la Ecuación 14, la fuerza  $F_i$  en el tiempo  $t$  se calcula mediante el gradiente de la energía potencial  $V$  con respecto a las coordenadas de posición de la partícula  $i$  según:

$$F_i = -\nabla_i V \quad (14)$$

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

La energía potencial  $V$  se puede calcular como la suma de interacciones de no enlace (fuerzas intermoleculares) y de las interacciones de enlace (fuerzas intramoleculares), las cuales dependen de la distancia  $R$ , como se ve en la Ecuación 15:

$$E(R) = \sum_{\text{enlace}} E_i(R) + \sum_{\text{no-enlace}} E_i(R) \quad (15)$$



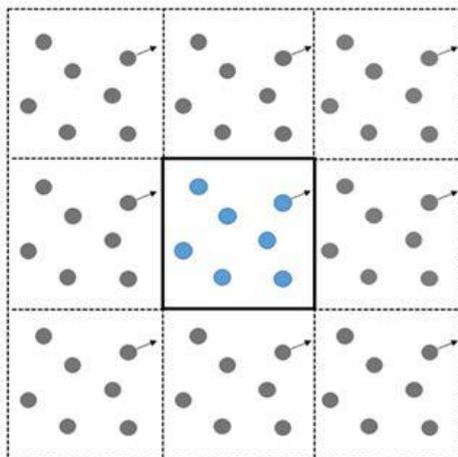
**Figura 4.** Tipos de energías descritas en los campos de fuerza [82]

Los parámetros presentados en los CF generalmente se obtienen a partir de cálculos teóricos o a partir de datos experimentales en moléculas pequeñas. Generalmente, los datos de las longitudes de enlace de los ángulos se obtienen a partir de datos de cristalografía para moléculas pequeñas. Las energías de ángulos, diedros impropios y fuerzas de enlace que se ven afectadas por las vibraciones moleculares se calculan a partir de medidas espectroscópicas en moléculas pequeñas [82]. Las cargas atómicas parciales se obtienen con frecuencia utilizando cálculos de química cuántica, los resultados obtenidos para sistemas diédricos también se obtienen a partir de cálculos de química cuántica de perfiles rotacionales de ángulo de torsión. Los datos para la función de Lennard-Jones normalmente se toman de investigaciones en viscosidad, difusión y calores de vaporización en fase condensada. Estos datos se mejoran con simulaciones DM. Todos estos datos deben obtenerse para cada átomo implicado en fuerzas de enlace y de no enlazantes. Hasta la fecha, varios grupos de investigación han desarrollado diversas bases de datos de CF, desarrolladas para simulaciones de DM, y cada una especializada en algún tipo de molécula (biológicas, inorgánicas, sistemas cristalinos etc.) o estado de agregación. Los CF más utilizados actualmente son los siguientes: Assisted Model Building with Energy Refinement (AMBER) [83], Merck Molecular Force Field (MMFF), Optimized Potentials for Liquid Simulations (OPLS-AA) [84], y Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics (CHARMM) que será el CF utilizado en este trabajo [85].

### 3.5 Condiciones de contorno periódicas

Cuando se ejecuta una simulación de DM en GROMACS, hay varios parámetros físicos de la simulación que deben definirse, como su tamaño, forma, variedad y número de moléculas junto con sus coordenadas y velocidades de todos los átomos. Las geometrías de estos sistemas suelen ser

cajas cúbicas o rectangulares con condiciones de contorno periódicas (CCP). Así, el sistema se puede definir como una caja que está completamente rodeada de copias de sí mismo infinitamente [74], como se ve en la Figura 5. Esto implica que cuando una molécula que se mueve en la dirección de la pared derecha y la golpea, reaparecerá en el lado opuesto de la copia vecina cuando cruza el borde de una caja de simulación. Dentro de la misma caja, parecería que reaparece entrando por el lado izquierdo con el mismo módulo, dirección y sentido que tenía cuando abandonó la caja por el lado derecho. Usando CCP, las propiedades generales se pueden replicar en sistemas pequeños para intentar asemejarlos a los sistemas macroscópicos.



**Figura 5.** Ilustración gráfica de las condiciones de contorno periódicas en dos dimensiones [81].

### 3.6 Visual Molecular Dynamics (VMD)

VMD es un software de visualización molecular que se utiliza para analizar, animar y ver cajas de simulación mediante gráficos en 3D. Para esta tesis doctoral, VMD v 1.9.3. se implementó para desarrollar visualizaciones DM y obtener diferentes fotos de la simulación para analizar los resultados [86]. Finalmente, se emplea Windows Movie Maker para transformar los diferentes “frames” s en películas cortas.

Introduction

1. Global importance of oil

Petroleum is one of the main fossil fuels both for the production of energy through its combustion and for its use as an essential raw material in the petrochemical industry. As can be seen in Figure 1. a, in recent decades its consumption has increased due to the growth in energy demand, becoming the main source of energy.

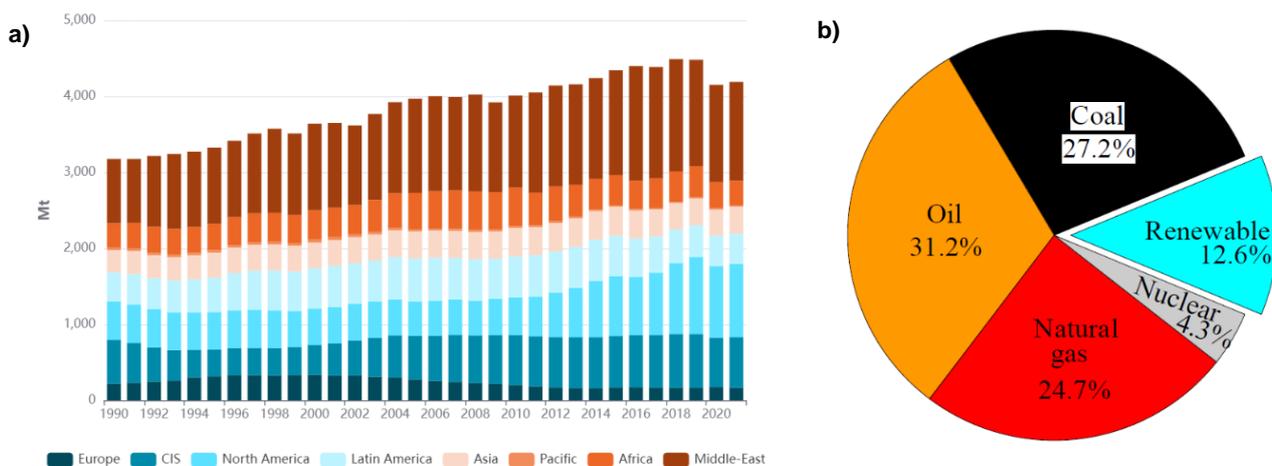


Figure 1. a) evolution of global oil consumption in the last three decades. b) Percentage of primary energy consumption worldwide in 2020 [1]

According to several reports made by the IEA (International Energy Agency), the production of energy derived from fossil fuels was 83,1% of the total energy consumed in 2020. As can be seen in Figure 1.b, oil reached the 31,2% of the total, although its production fell by 8,8% compared to 2019 due to COVID-19 [2,3]. Other reports carried out on energy markets, such as the one prepared by the BP Statistical Review of World Energy company, also reveal the great energy dependence on fossil fuels worldwide, with oil being the dominant energy source during the last decade, representing in Spain the 44,8% of the total energy consumption in 2020 [4]. All these studies show that oil will continue being fundamental raw material in global development, and will play an important factor in both economic and technological growth in the coming decades. For this reason, It is needed to keep working on research in this branch of knowledge, in order to develop technologies that make it possible to lower costs, develop new products based on oil, and reduce the pollution produced by the use of this raw material, managing to adjust the emissions to those marked by European and Spanish legislation.

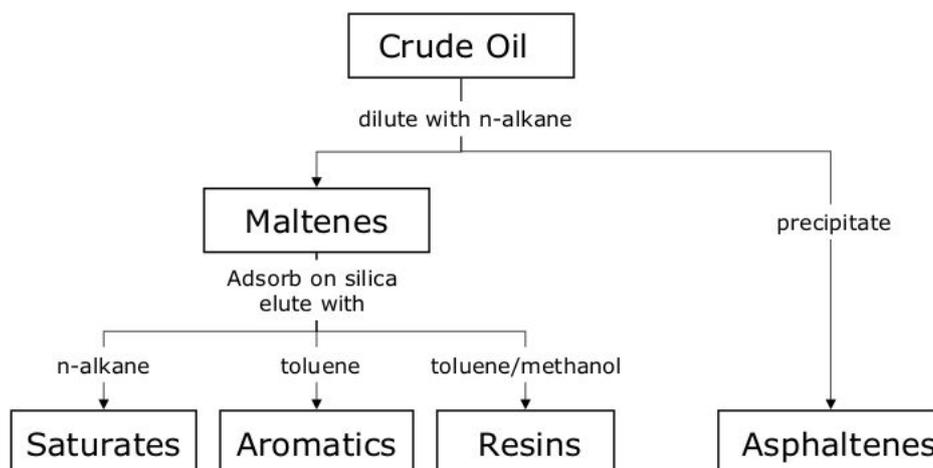
3.1 Crude oil composition

Crude oil is formed from a complex mixture of hydrocarbons, with small amounts of other heteroatoms such as oxygen, nitrogen and sulfur, as well as different metallic elements, especially

vanadium, iron, copper and nickel [5]. A conventional North Sea Crude Oil contains 84,5% of carbon, 13% of hydrogen, 1,5% sulphur, 0,5% oxygen and 0,5% nitrogen [5]. Crude oils are quite heterogeneous so the sum of individual molecules that exist in them is unknown. To establish the exact composition and structure of the different molecules is therefore a hard task, and the choice of analytical method varies with the information desired.

The SARA process, is often used as a method to separate asphaltenes as a group, is therefore frequently employed to suitably distinct the crude oil into four main fractions: saturates (including waxes), aromatics, resins and asphaltenes (SARA), this differentiation is constructed in their polarity and solubility as can be seen in Figure 1.

The most polar and heaviest fraction of crude oils is known as asphaltenes, and produces a big variety of nuisances throughout upstream and midstream crude oil production. Thus, the quantity of asphaltene molecules in crude oils is an essential characteristic for fluid processability. It is broadly known that flocculation and sedimentation of asphaltenes take place when the thermodynamic equilibrium is disrupted. This could come up as an effect of variations in temperature and pressure, or due to compositional modifications after blending fluid streams, or as a result of inject gas under pressure through improved oil recovery (IOR) processes [6].



**Figure 2.** General structure to separate crude into four fractions: Saturates, Aromatics, Resins and Asphaltenes (SARA) [6]

**Saturates:** The saturates are non-polar mainly aliphatics hydrocarbons, deprived of double bonds, but with straight-chains or alkanes with several branches and cycloalkanes structures (naphtenes). Cycloalkanes are compounds of one or more rings, that could present quite a few alkyl side chains. Waxes are a sub-class of the saturates, which are composed mainly of straight-chains of alkanes, with a length variation from C20 to C40. Waxes create precipitation at low temperatures, and are known to impact the stability of emulsions affecting main behaviour of crude oil. The fraction of saturates in crude oil systems is usually reduces as the molecular weight fractions increase, therefore saturates are commonly known as the lightest part of crude oil fractions.

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

**Aromatics:** The aromatics fraction is mainly composed of benzene and all the structural derivatives that this molecule can create. Aromatics are present in all kind of petroleum, and the majority of them are composed by cycloalkane rings and alkyl chains, all along with aromatic rings. We can classify aromatics compounds as mono-, di-, tri- etc... as a function of the quantity of aromatic rings presented in the molecule structure. Aromatics with high molecular weight and polarity could take part of the resins or asphaltenes fractions.

**Resins:** The main characteristics of this fraction are that resins are made up of polar molecules which usually contain heteroatoms such as sulphur, oxygen or nitrogen. Resins are commonly defined, as the oil fraction which is soluble in light alkanes such as heptane and hexane, but insoluble in propane [5]. The resins are defined by their type of solubility, which, being adjacent to the aromatic and asphaltene fractions, is expected to overlap. The fraction of resins that forms the crude is very important, but despite this it is the least studied fraction and few studies have been reported on the properties of the resins, in comparison for example the asphaltenes. Nevertheless, certain common properties of resins might be identified. They have higher H/C ratio (1,2-1,7) compared to asphaltenes (0,9-1,2) [7]. This fraction is structuraly quite analogous to asphaltenes, but their molecular weight is smaller (<1000 g/mole). Naphthenic acids, a compound studied in chapters 2 and 3 of this thesis, are usually considered as a component of the resin fraction.

**Asphaltenes:** The term asphaltenes refers to the fraction of the crude oil which precipitate in light alkanes such as heptane or hexane. Thus, as said above for resins, asphaltenes are also defined as a solubility class. The precipitate which form asphaltenes is soluble in aromatic solvents like benzene and toluene. The structure of asphaltenes has been the subject of controversy, and much research has focused on determining an average structure. Due to the tendency of create aggregates, the molecular weight of asphaltene molecules is always difficult to measure, although molecular weights between 750-1500 g/mole are considered to be reasonable. The size of an asphalt molecule is around 12-24 Å [7]. This fraction of crude oil systems contains the biggest proportion of heteroatoms (S, O, N) and organometallic components (Ni, V, Fe). A generally accepted point of view in crude oil chemistry until recently was that asphaltenes form micelles stabilized by resins molecules which are absorbed and maintained in solution by aromatics compounds [8].

### 1.3 Precipitation of asphaltenes

Depending on the types of heavy organic compounds that make up the crude oil and the type of operations that this crude will go through during its transportation and production process, one or more of the models can be used to predict precipitation. of the heavier parts. While the sedimentation of the paraffins is normally due to a decrease in the temperature of the crude oil, the precipitations formed by asphaltenes and resins can be produced by different causes. Waxes and asphaltenes do not act together to produce precipitates; instead, they precipitate in a separate way to make individual aggregates [9]. Since the heavy fractions that make up hydrocarbons in crude oil are made up of very polydisperse molecules, the study of the phenomenon of precipitation by the heavy fractions is very complex, compared to having a single monodisperse heavy organic compound [10]. The precipitation of asphaltenes in crude oils is to some extent due to solubility effect and partially due to colloidal events.

Asphaltene particles have the predisposition to aggregate in an irreversible way, increasing molecule size, and forming larger particles. They also have the tendency to adsorb resins and charged species which are presented in crude oil. They might produce the generation of electrostatic charge, as they are electrokinetically active.

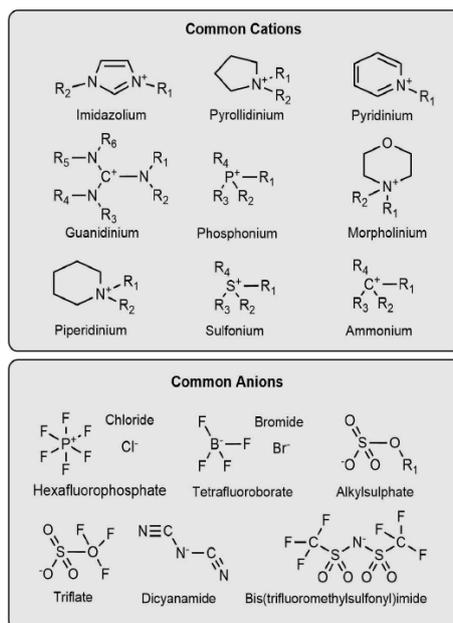
It is generally assumed that sedimentation processes are mainly driven by the presence of asphaltenes [11]. Nonetheless, there are other components of crude oils such as resins, whose contribution have not been further studied [12]. For example, complex aromatic and saturated hydrocarbons could play an important role in the aggregation system [12].

Several studies found in the bibliography show that one of the key factors to control the stability of the micelles formed by asphaltenes in crude oil are the ratio between aromatics and saturates and the ratio between resins and asphaltenes. When these proportions are small, flocculation of asphaltene micelles occurs, forming larger precipitates. Curiously, a high asphaltene content does not always produce a greater precipitation; There are crude oils with low asphaltene content (up to 4% by weight) that often have a higher probability of forming aggregates than others with a higher percentage of asphaltenes in them. The crude oil will always be more unstable as the asphaltene-to-resin ratio is higher [13,14].

The prediction of the phase behavior in crude oils is always a tricky study. This is due to different properties like the molecular complexity of crudes and the variety of behavior between between crudes from different reservoirs. As said before, different methods have been proposed to study the stability, like the asphaltene-to-resin ratio [11], which is estimated working with weight percentages obtained from SARA analyze. Resins have the property to prevent the aggregation of asphaltenes molecules as they disperse asphaltenes in colloidal form [11]. 0,35 is established as the cut-off point for the asphaltene-resin ratio above which an oil is considered unstable. This thesis will deal with different problems present in the fractions of crude oil.

## 2. Ionic liquids

In recent years, ionic liquids (ILs) have aroused great interest due to their excellent properties and multiple applications in different fields of chemistry. They are salts with low melting points made entirely of ions[15]. The cation has a long side chain with a positive charge, while the anion has a much smaller structure with a negative charge. Due to this difference in size, the bond between these ions is weak, thus its melting point is situated below 100 °C [16]. The liquid state is favored due to the flexibility and large size of ions, which leads to small lattice enthalpies and large entropy changes. ILs are usually formed by a large organic cation (may or may not contain aromatic group) and an organic or inorganic anion. Most of the ILs which appear in bibliography are liquid at room temperature and are called Room Temperature Ionic Liquids (RTIL). Because of the vast number of anions and cations that may form different ILs, they are considered Designer Solvents, they can be combined in multiple ways with different chemical structures for different purposes (see Figure 2) [17].



**Figure 3.** Cations and anions representing most commons existing groups [18]

In 1914 Paul Walden described the main physical features of ethylammonium nitrate (its melting point is 12 °C). Nevertheless, ILs did not attract much interest from chemists until 1992, when Wilkes Et. al., described water and air-stable RTILs based on imidazolium salts [19]. Since then the study of the properties, uses and synthesis of ILs has increased exponentially [5]. BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids) was first industrial process which made use of ILs, and was developed on the BASF site in Ludwigshafen, Germany, in 2002 [20]. This industrial process was created to produce the standard photoinitiator precursor alkoxyphenylphosphines.

### 2.1 Structure of ionic liquids

The molecular structure of ILs involves the mixture of diverse cations and anions. The cation (with positive charge) is usually made up of a large organic compound with aliphatic and aromatic chains. However, anions (with a negative charge) are much smaller in size than the cations and their structure is always inorganic. Because of the large disparity in volume between cations and anions, the bond energy between this two components is weak, and these compounds are liquid at temperatures under 100 °C [18].

The chemical structure of ILs are similar to that of salt, but must be distinguished from non-liquid salts at room temperature (NaCl, KCl, etc.), which are highly viscous and corrosive at high temperatures. Non liquid salts have a strong bond between the cation and its anion (high similarity among cation and anion in terms of load, size and nature), consequently this kind of salts have a robust crystalline structure and melt over 800 °C. Those salt which are liquid at temperatures below 100 °C are called ionic liquids and those which are liquid at temperatures higher than 100 °C are called molten liquids. The two most important groups of ILs are composed of the organic molecules of the imidazolium group (whose cation has the following formula C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) and pyridinium group (whose cation has the next formulation C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N), in that order. The molecular structures of both groups can be seen in Fig 1. Ionic liquids can

be produced using a wide variety of cations or anions which can be chosen specifically with the purpose to enhance physical-chemical properties, what is called tuning of physicochemical properties. Some of the most common used anions are  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{BF}_6^-$ ,  $\text{Br}^-$  and  $\text{Cl}^-$  [21,22].

ILs have outstanding properties that confer the some significant advantages for the purpose of using them in industrial processes [18,23–25]. The most important advantage of ILs include the following:

- Negligible vapor pressure and are non-volatile. Which presents a great advantage over conventional solvents. [26–28]
- High chemical and thermal stability [21,22]
- They are highly polar
- Wide liquid window. Most of them liquid at room temperature and all bellow 100 °C. They are usually stable and resistant to heat up to 300 °C
- Excellent electrochemical qualities, such as good stability to oxidation/reductions process. The electrical conductivity of ILs use to be very high. This kind of compounds are incompatible and do not mix with many conventional organic solvents [29,30].
- ILs are, normally, colorless and the majority of them are usually easy to handle.
- ILs are able to solvate a wide range of compounds, such as inorganic and organic species, or gases such as  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  and  $\text{SO}_2$ .
- As said before, these compounds are considered as designer solvents which can be developed for special needs. The permutation of the anion and cation that form one IL, is used with the aim to fine-tune the physicochemical properties. That way we can create an IL more suitable for a specific task [5]. The selection of the cation and anion not only affects the physicochemical properties, but also, if employed as a solvent, the reaction kinetics and the thermodynamics [16,31].

## 2.2 Applications of ionic liquids in the chemical industry

The first utility for which ILs were developed was for electrochemical purposes. ILs have many of the advantages of molten salts, and they escape the worst disadvantages caused by high temperature. In fact they are better viewed as a new type of non-aqueous solvent, that is a neoteric solvent [32]. Subsequently, they were found useful as reaction media in biochemical and chemical industrial processes [25]. They work as solvents in reactions catalyzed by transition metals. ILs are capable of effectively dissolving a wide range of compounds, and among them are organometallic complexes of transition metals. This is how the catalytic process that develops becomes homogeneous. Homogeneous catalysis has the advantage over heterogeneous that its active centers are very well defined and its optimization is generally simple and very effective [33]. Currently, the number of applications in which ILs are studied has been significantly expanded [25,34]: for heat storage, deep desulfurization of gas oil [35], heavy and extra-heavy crude processing [33], as lubricants [36], biofuel recovery [37], in solar cells [38–40], oxidation and hydrogenation reactions [33], nuclear fuel processing [41], extractive distillation [42], olefin dimerization [42] and membrane technology [31,43,44]. Although, as said before, the BASIL™ process was the first publicly announced room-temperature IL process, and

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

was launched with a important quantity of publicity, Eastman Chemical Company has run another industrial process for the isomerization of 3,4-epoxybut-1-ene to 2,5-dihydrofuran since December 1996 [45]. This was operated by the Texas Eastman Division, in a plant with a 1400 metric tons per year as production capacity [26]. They can also be used as refrigerant absorbers in absorption refrigeration cycles, this performance relies on the physical adsorption of gases on solids, and provides a technique to transport these reactive and hazardous gases in a safe, effective, more easily handled way, diminishing both the risks and hazards in the work place. The gases can be collected and delivered at sub-atmospheric pressure, as a substitute of the normal pressurized cylinders, adding safety to the system [46,47]. The use of ILs seems quite promising for CO<sub>2</sub> gas separations, as they are able to absorb physically and chemically high amounts of this greenhouse gas [18,48–50]. They have been used as solvents for the liquid-liquid extraction of different components in several industrial processes, such as the reduction of naphthenic acids [51–53]. The use of ILs as extraction solvents in the liquid-liquid extraction of aromatic compounds from different crude oils and lubricant bases containing aromatic hydrocarbons has been widely studied [54–59]. In these two last applications will be focus partly this PhD thesis.

Nevertheless, ILs still have some drawbacks that are delaying its large-scale application and the extension of their applications. Some ILs must be synthesized from very expensive raw materials, others have a very expensive synthesis, which means that most of them have a high price and their large-scale application is still not profitable. This also works to the detriment of the companies in charge of producing these ILs, which due to their high price do not dare to produce them on a large scale and only in small quantities. If we look at its physical-chemical properties, its high viscosity (sometimes higher than 105 cP) [60] is a very significant disadvantage. Nonetheless, the viscosity of ILs decreases greatly with increasing temperature, so they can reach reasonable values for industrial applications that require high temperatures [61]. Another limitation for its industrial application is the sometimes inability to characterize pure ILs. This may be due to the presence of impurities and the general lack of experimental data [62].

What is more, as previously mentioned, the cations and anions of ionic liquids can be modified and combined for a specific task, being possible to use a very high variety of them. This is considered one of the advantages of ILs, as it allows the researcher to obtain an appropriate IL for specific tasks. However, this large amount of ILs has historically been considered a problem for their application at industrial scale. Due to the great variety of families, physicochemical properties and structures it is difficult to identify the optimal IL for the selected task.

For example, the selection of the aliphatic chains around the central ring in the ILs of the imidazolium group greatly affects their physical (melting point, viscosity, boiling) and chemical (extractive power) properties [63]. Researchers have made an effort to select the optimal IL for each study, but the approaches that each research group takes when selecting the most optimal IL are not homogeneous. Some teams have studied the best-known families of ILs in each of the fields of study, and depending on the criteria used for the investigation, they highlighted the result of a specific ionic liquid or of an entire family. Other groups simply select for their research ionic liquids that they have

seen in the literature providing new data, information, or general knowledge of those ILs selected by other researchers, but do not provide any additional input or information regarding IL selection. Sometimes, theoretical chemistry groups with deep knowledge in this branch are able to select even design which ionic liquids will be the most appropriate for a task.

Each family of ILs has different properties, which is why some families are more studied than others for certain applications. An example would be the ILs of the imidazolium group, which have been widely used as absorbers in the capture of CO<sub>2</sub> [49,64,65], they are also widely used in liquid-liquid extractions, both to reduce the acidity of crude oils [66] and to reduce the number of aromatic compounds [67,68] present in the crude oil or in lubricant bases. On the other hand, phosphonium-based ILs have been extensively studied for use in electrochemical applications [69]. Nonetheless, there is no doubt that these products will leak into the environment through production or transportation. Due to their properties and stability, ILs could become permanent pollutants in aquatic systems, so it is essential to evaluate the toxicity effects of ILs on living organisms and the environment [70–72]. The toxicity of Imidazolium and pyridinium based ILs have been studied and could be a threat to marine organisms and microorganisms. In this way, some researchers are now focused on green ILs, such as amino acids based ILs which are less toxic.

In conclusion, the large number of ILs makes it difficult to find the most appropriate for a task, this, together with its high price and toxicity, is hindering the implementation of ILs in various industrial processes. This thesis will try to evaluate the performance capacity of ILs in some processes of interest in the oil industry, with the aim of their future implementation at an industrial level. To do this, the experimental results obtained will be contrasted with those obtained by computational methods using molecular dynamics. With the aim to develop simulation methods that are accurate, fast and save experimental work. In this way, progress will be made in the selection of ILs for specific tasks. For this reason, some basic notions of molecular dynamics will be given below.

### 3. Molecular Dynamic simulation

Computer simulation is a widely used tool to investigate scientific problems and complementing experimental results. One of the objectives of this type of simulation is to imitate the experiments in the most realistic way in order to show which invisible microscopic details can explain the results. The goal will be produce molecular models that are able to explain complex chemical systems in terms of a realistic atomic model, in order to predict and better understand macroscopic properties. Thermodynamic systems at equilibrium mean that no net macroscopic flow of matter or energy is happening, that is to say we have simultaneously chemical, mechanical, thermal and radiative equilibria. In addition, another objective is to get the simulations to be used as a useful tool to predict experimental results. There are two general methods for simulation of molecular systems, Monte Carlo and molecular dynamics simulation.

The Monte Carlo method is a simple and straightforward technique, which is based on probability and stochastic approaches [73]. This method produces various configurations or microstates of equilibrium systems from a particular statistical ensemble. Starting from the initial configuration,

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

several random changes are made along with their orientations and conformations and at the end the energetic quantities are averaged over all the produced microstates. The underlying concept is to use randomness to produce molecular dynamic simulations which might be deterministic in principle. The simplicity of the method, the flexibility it offers in the choice of sampling and the simulation of different sets can be mentioned as the main advantages of using Monte Carlo simulation [74]. Monte Carlo methods can be used to solve any problem that has a probabilistic interpretation and therefore its use beyond other fields than molecular systems such as engineering, finance, applied statistics, etc.

The molecular dynamics (MD) simulation method is based on Newton's second law. This method completely ignores the quantum behavior of molecules and assumes that every particle that is present in the system behaves as if it were a Newtonian particle [74]. This means that actions such as a chemical reaction can never be studied in MD, since electronic movements are not considered. In this technique, the electrons remain in their ground state all the time and will adjust their dynamics instantly when atomic positions change (the Born-Oppenheimer approximation)

Definetly, this method only uses classical mechanics to describe the movement (position, velocity and acceleration) of the particles. Therefore, the equation of motion,  $F = ma$ , applies to particles where  $F$  is the force,  $m$  is the mass, and  $a$  is the acceleration of the particle [75,76]. MD simulation solves the classical equations of motion numerically for a system of  $N$  interacting atoms as shown in Equation 1:

$$m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} = F_i, = 1 \dots N \quad (1)$$

Once the state of motion of a system has been described, the fundamental variables can be calculated and the new positions and velocities that the molecules will occupy as a function of time can be predicted. When this procedure is repeated in a defined number of steps, a trajectory of atomic and molecular motions as a function of time will be obtained. There are different algorithms to solve Ne'ton's equations of motion by integration, the two most common used in molecular dynamics are the Verlet integrator and the Leap-Frog integrator. These two algorithms are used by the GRONingen MACHine for Chemical Simulations (GROMACS) software, which will be used through this thesis. The GROMACS software is able in the public domain and delivered with documentation and source code under GNU General Public License 2.1. [77,78].

### 3.1 Verlet integrator algorithm

The Verlet algorithm uses accelerations and positions at function of time ( $t$ ) and the positions from time ( $t-\Delta t$ ) to calculate futur positions at time ( $t + \Delta t$ ). The Verlet algorithm does not use definite velocities. This algorithm is based in a two-step method as it estimates  $x(t + \Delta t)$  from the current position  $x(t)$  and the previous position  $x(t - \Delta t)$ . Therefore it is not a selfstarting integrator as initial positions  $x(0)$  and velocities  $v(0)$  are not enough to initialize the calculation, and a backward Euler method is necessary to begin at  $t = 0$  to get  $x(-\Delta t)$  [79].

$$x(t + \Delta t) = \frac{1}{2} a \Delta t^2 + V(t) \Delta t + x(t) \quad (2)$$

$$x(t - \Delta t) = \frac{1}{2} a(t) \Delta t^2 + V(t) \Delta t + x(t) \quad (3)$$

$$x(t + \Delta t) = a \Delta t^2 + x(t - \Delta t) \Delta t + 2x(t) \quad (4)$$

### 3.2 Leap-frog algorithm

Analogous to verlet method, the leap-frog algorithm is also based in a two-step algorithm. In this method, Velocities are firstly calculated at time  $(t + \frac{1}{2} \Delta t)$ . With the use of this velocity as an initial velocity we are able to calculate obtain the positions,  $x$ , at time  $(x + \Delta t)$ . In this way, the velocities calculate the positions, and later the positions are used to leap over the velocities [80].

$$x(t + \Delta t) = V\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right) \Delta t + x(t) \quad (5)$$

$$V(t + \Delta t) = V\left(t - \frac{1}{2} \Delta t\right) \Delta t + a(t) \Delta t \quad (6)$$

$$V(t) = \frac{1}{2} [V\left(t - \frac{1}{2} \Delta t\right) \Delta t + V\left(t + \frac{1}{2} \Delta t\right)] \quad (7)$$

### 3.3 potential functions

The MD simulation trajectories are driven by three different types of potential functions: Non-bonded, Bonded and Restraints.

**Non-bonded:** There are two potential functions to take into account in non-bonded atoms: Lennard-Jones interaction energy that indicates the van der Waals forces between atoms and Columbic energies between electrostatic charges. At van der Waals interaction energies, atoms with zero electrostatic charge will still have the tendency to attract each other at short distances or to repel when they get closer. This interaction forces are defined as:

$$E_{vdw} = \sum_{\text{nonbonded pairs}} \left( \frac{A_{ik}}{r_{ik}^{12}} - \frac{C_{ik}}{r_{ik}^6} \right) \quad (8)$$

This is called Leonard-Jones potential and the variables A and C are dependent on the atom type, and are calculated from experimental data.

In electrostatic interactions, the forces depend on the net value of the atomic charges. In this type of interaction, the attractive force is inversely proportional to the square of the distance, like atomic charges repel and opposite atomic charges attract. It is defined by Coulomb's equation.

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (9)$$

**Bonded:** There are four different types of interaction for bonded atoms: stretching along the bond ( $E_{str}$ ), planar distortion ( $E_{improper}$ ), bending between bonds ( $E_b$ ) and torsion ( $E_t$ ).  $E_{str}$  is the amount of energy needed to stretch out or compress a covalent bond. A link can be defined as an elastic spring that has its own equilibrium length, and the strength needed to compress or stretch it could be calculated using H'oke's law:

$$E_{str} = \frac{1}{2} K_{s,ij} (r_{ij} - r_{ji})^2 \quad (10)$$

$E_{improper}$  is the potential necessary to twist a planar group of atoms from its equilibrium angle,  $\omega_0$ , commonly equivalent to zero. This forces are also susceptible of being modeled with a spring, and the potential forces are given by H'oke's law with respect to planar angle:

$$E_{improper} = \frac{1}{2} K_{o,ijkl} (w_{ijkl} - w_0)^2 \quad (11)$$

$E_b$  is the energy needed to bend a bond from its steadiness angle,  $\theta_0$ . This force is also susceptible of being modeled by a spring and the force needed is obtained by H'oke's law with respect to angle:

$$E_{bend} = \frac{1}{2} K_{b,ijk} (q_{ijk} - q_0)^2 \quad (12)$$

Finally,  $E_t$  is the torsion energy required for the rotation around the bonds. Torsional interactions are calculated using the following equation:

$$E_{tor} = \sum_{1.4 \text{ pairs}} K_{\phi} (1 - \cos(n\phi)) \quad (13)$$

**Restraints:** Restraint potentials are used for imposing restraints on the motion of the system, either to include knowledge from experimental data or to avoid catastrophic deviations from reality. It also present data concerning angles, dihedrals positions and distances [81].

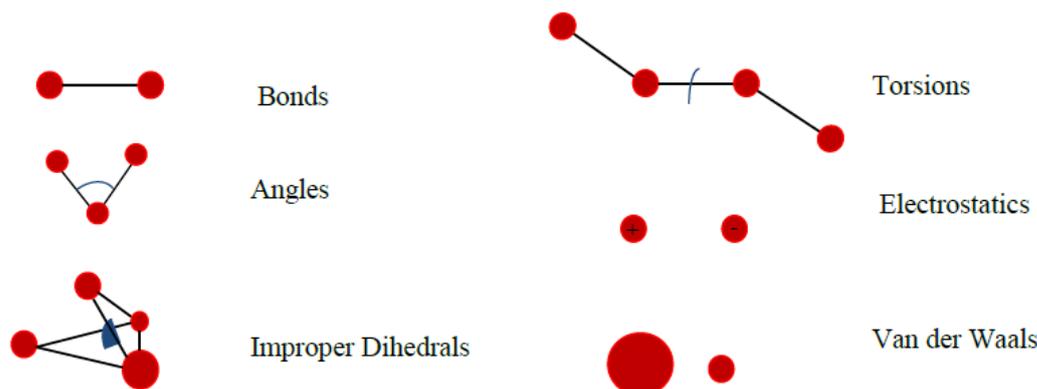
### 3.4 Force Field

The most crucial step in MD simulation is to obtain the atomic interactions of a molecular system, this is called the force field (FF). The FF is built in order to cover all significant molecular interactions given by the potential functions. This kind of model will give the number of degrees of freedom presented in the system. Thus, the first step to develop an appropriate atomistic model is to evaluate the forces. As described in Equation 14, the force  $\mathbf{F}_i$  at time  $t$  is calculated by the gradient of the potential energy  $\mathbf{V}$  with respect to the position coordinates of partille  $i$  according to:

$$F_i = -\nabla_i V \quad (14)$$

The potential energy  $V$  can be calculated as the sum non-bonded (intermolecular) interactions and bonded (intra-molecular) forces:

$$E(R) = \sum_{bonded} E_i(R) + \sum_{non-bonded} E_i(R) \quad (15)$$



**Figure 4.** Types of energy described in force fields [87]

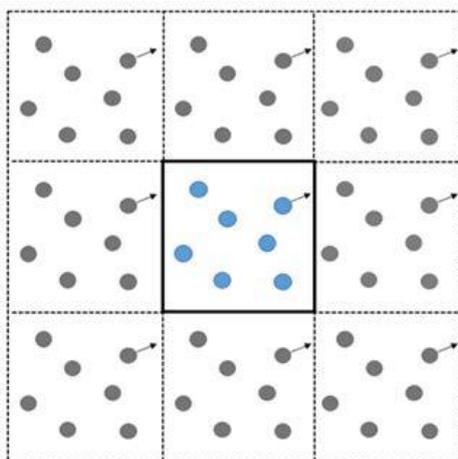
FF parameters are usually obtained from theoretical calculations or from experimental data on small molecules. Generally, data of angles bond lengths are obtained from crystallographic data for small molecules. Angles, improper dihedral and bonds force constants which are affected for the molecular vibrations are calculated from spectroscopic measures on small molecules [82]. Partial atomic charges are frequently found using quantum chemical calculations and dihedral data are also obtained from quantum chemical calculations of torsional angle rotational profiles. Data for Lennard-Jones function are typically taken from investigations in viscosity, diffusion and heats of vaporization in the condensed phase. This data is enhanced by MD simulations. All these data must to be obtained for each atom implicated in non-bonded and bonded forces. Until date, several research groups have developed various FF databases, developed for MD simulations, and each one specialized in some type of molecule. The most widely used are the following: Assisted Model Building with Energy Refinement (AMBER) [83], Merck Molecular Force Field (MMFF), Optimized Potentials for Liquid Simulations (OPLS-AA) [84], and Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics (CHARMM) which will be the one implemented in this work [85].

### 3.5 Periodic boundary conditions

When running a MD simulation in GROMACS, there are several physical parameters of the simulation that need to be defined such as its size, shape, variety, and number of molecules together with their coordinates and velocities of all atoms. The geometries of these systems are usually cubic or rectangular boxes with periodic boundary conditions (PBC). Thus, the system can be defined as a box that is completely surrounded by copies of itself infinitely [74], as seen in Figure 5. This implies that

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

when a molecule moving in the direction of the right wall hits it, it will reappear on the opposite side of the neighboring copy when it crosses the edge of a simulation box. Inside the same box, it would seem that it reappears entering from the left side with the same module, direction and sense that it had when it left the box from the right side. Using PBC, the general properties can be replicated in small systems to try to resemble macroscopic systems.



**Figure 5.** Graphic illustration of periodic boundaries conditions in two dimensions [81].

### 3.6 Visual Molecular Dynamics (VMD)

VMD is a molecular visualization software used to analyze, animate and view simulation boxes using 3D graphics. For this doctoral thesis, VMD v 1.9.3. was implemented to develop MD visualizations and obtain picture frames in order to analyze the results [86]. Finally, Windows Movie Maker is employed to transform the frames into short movies.

## INTRODUCTION BIBLIOGRAPHY

- [1] Columbia University website, Statistics Key World Energy Trends Excerpt, (2021). <http://www.columbia.edu/~mhs119/EnergyConsump/>.
- [2] İ.Ş.-Y. Sibel Soylu, U. Soytaş, Crude Oil Prices, Exchange Rates, Stock Markets and Industrial Production Relationships in Emerging Markets, *Appl. Energy Financ.* (n.d.) 55–83.
- [3] Z. Zhang, M. He, Y. Zhang, Y. Wang, Geopolitical risk trends and crude oil price predictability, *Energy*. 258 (2022) 124824. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.124824>.
- [4] H. Cheng, D. Yang, C. Lu, Q. Qin, D. Cadasse, Intelligent Oil Production Stratified Water Injection Technology, *Wirel. Commun. Mob. Comput.* 2022 (2022) 3954446. <https://doi.org/10.1155/2022/3954446>.
- [5] J.G. Speight, *The chemistry and technology of petroleum*, New York: Marcel Dekker., 1999.
- [6] I.A. Wiehe, R.J. Kennedy, The oil compatibility model and crude oil incompatibility., *Energy and Fuels*. 14 (2000) 56–59.
- [7] E.Y. Sheu, O.C. Mullins, *Asphaltenes : Fundamentals and Applications*, (1995).
- [8] E.Y. Sheu, M.M. De Tar, D.A. Storm, S.J. DeCanio, Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic-solvents., *Fuel*. 71(3) (1992).
- [9] X. Yang, P. Kilpatrick, Asphaltenes and Waxes Do Not Interact Synergistically and Coprecipitate in Solid Organic Deposits, *Energy Fuels*. 19 (2005) 1360–1375.
- [10] G.A. Mansoori, Modeling of asphaltene and other heavy organic depositions., *J. Pet. Sci. Eng.* 17 (1997) 101–111.
- [11] S. Asomaning, Test methods for determining asphaltene stability in crude oils., *Pet. Sci. Technol.* 21 (2003) 581–590.
- [12] I. Merdrignac, D. Espinat, Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art, *Oil Gas Sci. Technol. L Inst. Fr. Du Pet.* 62 (2007) 7-32.
- [13] I.K. Yudin, G. Nikolaenko, V. Nikitin, A. Chernoutsan, D. Toulhoat, H., Frot, Y. Briolant, M.A. Anisimov, Asphaltene aggregation in hydrocarbon solutions studied by photon-correlation spectroscopy., *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 9576.
- [14] R. Cimino, S. Correr, A. Del Bianco, L.T. P., Solubility and phase behavior of asphaltenes in hydrocarbon media, in *Asphaltenes - Fundamentals and Applications*, (n.d.).

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

- [15] Y. Tian, W.B. McGill, T.W. Whitcombe, J. Li, Ionic Liquid-Enhanced Solvent Extraction for Oil Recovery from Oily Sludge, *Energy and Fuels*. 33 (2019) 3429–3438. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00224>.
- [16] Ehsan Kianfar, Sajjad Mafi, Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis, *Fine Chem. Eng.* (2020) 22–31. <https://doi.org/10.37256/fce.212021693>.
- [17] I. Krossing, J.M. Slattery, C. Daguenet, P.J. Dyson, A. Oleinikova, H. Weingärtner, Why are ionic liquids liquid? A simple explanation based on lattice and solvation energies, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13427–13434. <https://doi.org/10.1021/ja0619612>.
- [18] F. Mutelet, V. Butet, J.N. Jaubert, Application of inverse gas chromatography and regular solution theory for characterization of ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 4120–4127. <https://doi.org/10.1021/ie048806L>.
- [19] J.S. and M.J.Z. Wilkes, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. Based Ion. Liq.* 13 (1992) 965–967.
- [20] M. Volland, Verfahren zur abtrennung von säuren aus chemischen reaktionsgemischen mit hilfe von ionischen flüssigkeiten, in *IFI CLAIMS Patent*, 2002. <https://doi.org/WO2003062251A1>.
- [21] C.M. Gordon, New developments in catalysis using ionic liquids, *Appl. Catal. A Gen.* 222 (2001) 101–117. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00834-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00834-1).
- [22] R. Sheldon, Catalytic reactions in ionic liquids, *Chem. Commun.* 1 (2001) 2399–2407. <https://doi.org/10.1039/b107270f>.
- [23] R.V. and D. Riva, From molecular modelling to the conceptual design of new industrial processes via the COSMO-based thermodynamic models, (2015) 1–32.
- [24] R.L. Martínez-Paloua, Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feedstocks: An industrial perspective, *Environ. Sci.* (2012). <https://doi.org/10.4135/9781412975704.n47>.
- [25] K.R.S. R.D. Rogers, Ionic liquids: Industrial applications for green chemistry, *ACS Symp. Ser.* (2002).
- [26] J.F. Liu, G. Bin Jiang, J.Å. Jönsson, Application of ionic liquids in analytical chemistry, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 24 (2005) 20–27. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.09.005>.
- [27] T.L. Greaves, C.J. Drummond, Protic ionic liquids: Properties and applications, *Chem. Rev.* 108

- (2008) 206–237. <https://doi.org/10.1021/cr068040u>.
- [28] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150. <https://doi.org/10.1039/b006677j>.
- [29] C.L. Wong, A.N. Soriano, M.H. Li, Diffusion coefficients and molar conductivities in aqueous solutions of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 271 (2008) 43–52. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2008.07.006>.
- [30] A. Begzati, M. Berisha, S. Mrasori, B. Xhemajli-Latifi, R. Prokshi, F. Haliti, V. Maxhuni, V. Hysenaj-Hoxha, V. Halimi, Recent Techniques for the Removal of Naphthenic Acid from Heavy Crude Oils, *Intech. i* (2012) 38. <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA00172J%0Ahttps://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.014>.
- [31] J. Lu, F. Yan, J. Texter, Advanced applications of ionic liquids in polymer science, *Prog. Polym. Sci.* 34 (2009) 431–448. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.001>.
- [32] J.S. Wilkes, A short history of ionic liquids - From molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.* 4 (2002) 73–80. <https://doi.org/10.1039/b110838g>.
- [33] R.B.A. J. Carlos, D. Alvarez, R. M. Rey, Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils, *Rev. ION.* 25 (2012) 61–87.
- [34] M.P. Atkins, K.R. Seddon, J. Swindall, G. Fitzwater, Ionic liquids: A Map for Industrial Innovation, *Rep. Q001.* (2004).
- [35] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids, *Chem. Commun.* 23 (2001) 2494–2495. <https://doi.org/10.1039/b108411a>.
- [36] C. Ye, W. Liu, Y. Chen, L. Yu, Room-temperature ionic liquids: A novel versatile lubricant, *Chem. Commun.* 21 (2001) 2244–2245. <https://doi.org/10.1039/b106935g>.
- [37] A.G. Fadeev, M.M. Meagher, Opportunities for ionic liquids in recovery of biofuels, *Chem. Commun.* (2001) 295–296. <https://doi.org/10.1039/b006102f>.

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

- [38] D.R. Macfarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G.D. Elliott, J.H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C.A. Angell, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 232–250. <https://doi.org/10.1039/c3ee42099j>.
- [39] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhomme, H. Pettersson, A. Azam, M. Grätzel, The Performance and Stability of Ambient Temperature Molten Salts for Solar Cell Applications, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3099–3108. <https://doi.org/10.1149/1.1837171>.
- [40] W. Kubo, T. Kitamura, K. Hanabusa, Y. Wada, S. Yanagida, Quasi-solid-state dye-sensitized solar cells using room temperature molten salts and a low molecular weight gelator, *Chem. Commun.* 4 (2002) 374–375. <https://doi.org/10.1039/b110019j>.
- [41] et al. Rao, P.R.V., Potential Applications of Room Temperature Ionic Liquids for Fission Products and Actinide Separation., *Sep. Sci. Technol.* 47(2) (2012) 204–222.
- [42] K.K. Laali, *Ionic Liquids in Synthesis*, 2003. <https://doi.org/10.1055/s-2003-40869>.
- [43] M. Doyle, S.K. Choi, G. Proulx, High-temperature proton conducting membranes based on perfluorinated ionomer membrane-ionic liquid composites., *J. Electrochem. Soc.* 147(1) (2000) 34–37.
- [44] P. Snedden, A.I. Cooper, K. Scott, N. Winterton, Cross-linked polymer-ionic liquid composite materials, *Macromolecules.* 36 (2003) 4549–4556. <https://doi.org/10.1021/ma021710n>.
- [45] S.N. Falling, J.R. Monnier, G.W. Phillips, J.S. Kanel, S. A. Godleski, First International Congress on Ionic Liquids (COIL-1), (n.d.).
- [46] krishna Dantu, Murali, European Patent Application, EP Pat. 0879946A2. 1 (2012) 1–14. <http://info.sipcc.net/files/patent/fulltext/EP/200605/EP2099194A1/EP2099194A1.PDF>.
- [47] C. Chua, S. Aditya, Z. Shen, Patent Application Publication ( 10 ) Pub . No .: US 2012 / 0286657 A1 Patent Application Publication, 1 (2012) 10–13.
- [48] D.M. D'Alessandro, B. Smit, J.R. Long, Carbon dioxide capture: Prospects for new materials, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 6058–6082. <https://doi.org/10.1002/anie.201000431>.
- [49] J.F. Brennecke, B.E. Gurkan, Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture and emission reduction, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 3459–3464. <https://doi.org/10.1021/jz1014828>.
- [50] B. Engineering, V. Uni, N. Dame, B.E. Gurkan, J.C. De Fuente, E.M. Mindrup, L.E. Ficke, B.F. Goodrich, E.A. Price, W.F. Schneider, J.F. Brennecke, Equimolar CO<sub>2</sub> Absorption by Anion-

- Functionalized Ionic Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2116–2117.
- [51] S.N. Shah, M. Pranesh, J.J. Raj, M.I.A. Mutalib, K.C. Lethesh, O. Ben Ghanem, Z. Ullah, Deacidification of crude oil using supported ionic liquids phases, *Sep. Purif. Technol.* 196 (2018) 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.056>.
- [52] S. Hoeiland, T. Barth, A.M. Blokhus, A. Skauge, The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles, *J. Pet. Sci. Eng.* 30 (2001) 91–103. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00106-1).
- [53] H. Kamarudin, M.I.A. Mutalib, Z. Man, Extraction of Carboxylic Acids from Hydrocarbon Mixture Using Imidazolium Ionic Liquids, *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinforma.* 2 (2012) 243–247. <https://doi.org/10.7763/ijbbb.2012.v2.109>.
- [54] L.S. Maria-Elizabeth Gómez, N. Tapias, C. Vargas, J. Lizcano, PCA Reduction in Naphthenic Base Oils By HDT Conditions, *Ciencia, Tecnol. y Futur.* 4 (2010) 101–112.
- [55] B. Coto, I. Huerga, I. Suárez, V. Contreras, P. Pérez, Fast and simplified determination of PCA and aromatic carbon content of treated distilled aromatic extract (TDAE) by NMR, *Anal. Bioanal. Chem.* (2022) 3109–3119. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-03941-8>.
- [56] Z. Wang, W. Fan, D. Xu, S. He, H. Huang, J. Gao, Y. Wang, Liquid-Liquid-Phase Equilibrium for Quaternary Systems (n-Decane + 1-Tetradecene + 1-Methylnaphthalene + Sulfolane/Dimethyl Sulfoxide) for Separation of 1-Methylnaphthalene from FCC Diesel, *J. Chem. Eng. Data.* 66 (2021) 2803–2811. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00194>.
- [57] G.W. Meindersma, A.R. Hansmeier, A.B. De Haan, Ionic liquids for aromatics extraction. Present status and future outlook, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7530–7540. <https://doi.org/10.1021/ie100703p>.
- [58] M.A. Usman, O.K. Fagoroye, T.O. Ajayi, A.J. Kehinde, ASPEN plus simulation of liquid–liquid equilibria data for the extraction of aromatics from waste tyre pyrolysis gasoline using organic and deep eutectic solvents: a comparative study, *Appl. Petrochemical Res.* 11 (2021) 113–122. <https://doi.org/10.1007/s13203-020-00262-8>.
- [59] P. Navarro, D. Moreno, J. Álvarez, R. Santiago, D. Hospital-Benito, V.R. Ferro, J. Palomar, Stripping Columns to Regenerate Ionic Liquids and Selectively Recover Hydrocarbons Avoiding Vacuum Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 20370–20380.

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

- <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04603>.
- [60] J. De Riva, V.R. Ferro, L. Olmo, E. Ruiz, R. Lopez, J. Palomar, Statistical Refinement and Fitting of Experimental Viscosity-to- Temperature Data in Ionic Liquids, (2014).
- [61] P. Bonho, A. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gra, Hydrophobic , Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts †, (1996) 1168–1178.
- [62] K.R. Seddon, A. Stark, M. Torres, Influence of Chloride , Water , and Organic Solvents on the Physical Influence of chloride , water , and organic solvents on the physical properties of ionic liquids \*, (2000). <https://doi.org/10.1351/pac200072122275>.
- [63] J.J. Fillion, H. Xia, M.A. Desilva, M. Quiroz-Guzman, J.F. Brennecke, Phase transitions, decomposition temperatures, viscosities, and densities of phosphonium, ammonium, and imidazolium ionic liquids with aprotic heterocyclic anions, *J. Chem. Eng. Data.* 61 (2016) 2897–2914. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00269>.
- [64] J. de Riva, J. Suarez-Reyes, D. Moreno, I. Díaz, V. Ferro, J. Palomar, Ionic liquids for post-combustion CO<sub>2</sub> capture by physical absorption: Thermodynamic, kinetic and process analysis, *Int. J. Greenh. Gas Control.* 61 (2017) 61–70. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2017.03.019>.
- [65] J.J. Fillion, J.E. Bennett, J.F. Brennecke, The Viscosity and Density of Ionic Liquid + Tetraglyme Mixtures and the Effect of Tetraglyme on CO<sub>2</sub> Solubility, *J. Chem. Eng. Data.* 62 (2017) 608–622. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00596>.
- [66] B. Coto, I. Suárez, M.J. Tenorio, S. Nieto, N. Alvarez, J.L. Peña, Oil acidity reduction by extraction with imidazolium ionic liquids: Experimental, COSMO description and reutilization study, *Sep. Purif. Technol.* 254 (2021) 117529. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117529>.
- [67] I. Díaz, J. Palomar, M. Rodríguez, J. de Riva, V. Ferro, E.J. González, Ionic liquids as entrainers for the separation of aromatic–aliphatic hydrocarbon mixtures by extractive distillation, *Chem. Eng. Res. Des.* 115 (2016) 382–393. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.07.012>.
- [68] V.R. Ferro, J. de Riva, D. Sanchez, E. Ruiz, J. Palomar, Conceptual design of unit operations to separate aromatic hydrocarbons from naphtha using ionic liquids. COSMO-based process simulations with multi-component “real” mixture feed, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 632–647. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.10.001>.
- [69] R. Martnez-Palou, P. Flores, Perspectives of Ionic Liquids Applications for Clean Oilfield

- Technologies, *Ion. Liq. Theory, Prop. New Approaches*. (2011). <https://doi.org/10.5772/14529>.
- [70] C. Zhang, S. V. Malhotra, A.J. Francis, Toxicity of imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids and the co-metabolic degradation of N-ethylpyridinium tetrafluoroborate, *Chemosphere*. 82 (2011) 1690–1695. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.085>.
- [71] R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Ionic liquids are not always green: Hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate, *Green Chem.* 5 (2003) 361–363. <https://doi.org/10.1039/b304400a>.
- [72] X. Chen, H. Sun, T. Zhang, H. Shang, Z. Han, Y. Li, Effects of pyridinium-based ionic liquids with different alkyl chain lengths on the growth of maize seedlings, *J. Hazard. Mater.* 427 (2022) 127868. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127868>.
- [73] S. R.J., *Molecular Simulation of Fluids. Applications to Physical Systems.*, Second Ed, Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [74] A.M.P. and T. D.J., *Computer Simulation of Liquids*, Clarendon, Oxford, 1987.
- [75] Haile J.M., *Molecular Dynamics Simulation.*, 1 edition, Wiley-Interscience, 1997.
- [76] R.D. C., *The art of molecular dynamics simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [77] H. Berendsen, D. Vanderspoel, R. Vandrunen, GROMACS: fast, flexible, and free, *J. Comput. Chem.* 26(16) (2005) 1701–1718.
- [78] H. Berendsen, D. Vanderspoel, R. Vandrunen, GROMACS: a messagepassing parallel molecular dynamics implementation, *Comput. Phys. Commun.* 91 (1995) 43–56.
- [79] V. L., Computer experiments on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules., *Phys. Rev.* 159 (1967) 98–103.
- [80] van G. W.F., B. H.J.C., A leap-frog algorithm for stochastic dynamics., *Mol. Simul.* 1 (1988) 173–185.
- [81] D. Simionesie, INVESTIGATION OF ASPHALTENE AGGREGATION WITH SYNTHETIC MODEL COMPOUNDS Dorin Simionesie , MSc, (2017).
- [82] V. der Spoel, E.L. D., B. Hess, GROMACS User Manual version, GROMACS Dev. Team. 4 (2013).
- [83] M.G. Martin, Comparison of the AMBER, CHARMM, COMPASS, GROMOS, OPLS, TraPPE and

## RESUMEN E INTRODUCCIÓN

- UFF force fields for prediction of vapor-liquid coexistence curves and liquid densities, *Fluid Phase Equilib.* 248 (2006) 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.07.014>.
- [84] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11225–11236.
- [85] A.D.M.J. K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov, CHARMM general force field: a force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM All-atom additive biological force field, *J. Comput. Chem.* 31 (2010).
- [86] W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten, VMD: visual molecular dynamics., *J. Mol. Graph.* 14 (1996) 33-38.
- [87] A. Of, S. Of, T.H.E. Czech, S. Biology, Ph . D THESIS Computational Investigations of Biomolecular Systems and Comparison with Experiments in Various Environmental Conditions Morteza Khabiri Prohlášení ( Declaration ) Morteza Khabiri, (2011).

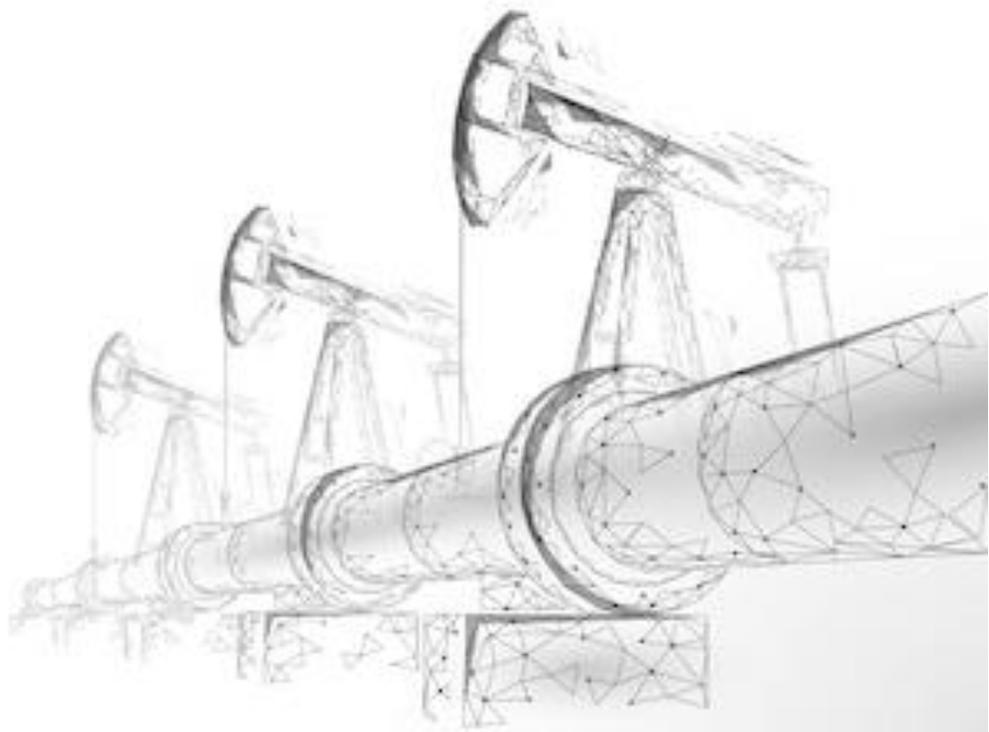


# Capítulo 1

---

**Combinación de dinámica molecular y COSMO-RS para evitar la agregación de asfaltenos con el uso de líquidos iónicos**

---



## Índice

Resumen .....	46
1. Introducción .....	47
2. Metodología .....	50
3. Resultados y análisis de los experimentos .....	60
3.1. Resultados de COSMO-RS .....	60
3.2. Resultados y análisis de dinámica molecular (método atomístico).....	64
3.3. Comparación entre COSMO-RS y dinámica molecular .....	74
3.4. Resultados de dinámica molecular (método “Coarse Grain”) .....	76
3.5. Uso de líquidos iónicos como agentes antiagregantes de asfaltenos .....	78
4. Conclusiones .....	83
Bibliografía .....	84



## Resumen

A pesar de la gran cantidad de técnicas experimentales que se han establecido para estudiar la agregación de asfaltenos durante décadas, este proceso sigue siendo poco conocido. La interacción y precipitación de asfaltenos a menudo produce varios problemas a nivel industrial como una disminución en el rendimiento de transporte del petróleo y una menor eficiencia de recuperación, por lo que comprender el proceso de agregación es esencial para mejorar la producción industrial y resultados económicos. Para comprender mejor ese proceso, en este capítulo proponemos el uso de COSMO-RS como alternativa al cálculo de parámetros termodinámicos en combinación con simulaciones de dinámica molecular (DM). Para ello, se estudiaron cuatro moléculas de asfalteno diferentes disueltas en tolueno y heptano. Los perfiles  $\sigma$  basados en COSMO mostraron tendencias de interacción molecular, que después fueron verificadas con DM. El número de agregación promedio de los asfaltenos estudiados fue calculado a través de los resultados obtenidos por DM y resultó ser completamente dependiente de la aromaticidad debido al apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Se llevó a cabo un análisis de las cuatro estructuras para comprender que factores afectan más a este proceso de agregación, llegando a diversas conclusiones:

- Los anillos aromáticos son los mayores responsables de la agregación, mientras que otras estructuras como el heteroátomo de azufre en el asfalteno juegan un papel menos fundamental.
- La viscosidad también está relacionada con el proceso de agregación; una mayor tendencia a la agregación aumenta la viscosidad dinámica.
- Otras propiedades como los coeficientes de difusión se correlacionaron con la aromaticidad, el momento dipolar y el peso molecular.

Para completar el trabajo, se propone el uso del método “Coarse Grain” como sustituto del método atomístico, pues de esta forma se podrán analizar sistemas a una escala mayor con menor coste computacional. Finalmente, se analiza el uso de líquidos iónicos como agentes inhibidores de la agregación, y se hace un estudio tanto experimental como de simulación de DM sobre como interaccionan este tipo de moléculas con asfaltenos y su capacidad de dispersarlos creando una suspensión.

### 1. Introducción

Los crudos están compuestos por una amplia gama de constituyentes, desde moléculas pequeñas apolares en un extremo (metano) hasta moléculas polares más grandes en el otro (asfaltenos). Los asfaltenos son la fracción más pesada del petróleo y se encuentran dispersos en él debido a las resinas y la formación de una estructura micelar. Se caracterizan por un peso molecular medio de 750 g/mol, constituidos por 4 a 10 anillos aromáticos y cadenas alifáticas periféricas de 3 a 7 carbonos. Pueden contener diferentes heteroátomos como azufre, oxígeno o nitrógeno [1]. La densidad y la viscosidad de los diferentes crudos que encontramos en la naturaleza aumentan considerablemente a medida que el contenido de asfaltenos varía de 0 a 20%.

La industria del petróleo está cada vez más a menudo afectada por el transporte y refinado de crudos pesados ricos en asfaltenos. Estos asfaltenos pueden precipitar y causar el bloqueo y taponamiento de las tuberías del pozo y otros equipos industriales. La formación de emulsiones de agua y la precipitación de asfaltenos son los principales problemas relacionados con la agregación de la fracción de asfaltenos en el crudo [2,3]. La precipitación de estas moléculas es un gran problema que aumenta los costes operativos de la industria petrolera [4].

Además, las complicaciones relacionadas con la estabilidad de los asfaltenos dentro de la matriz de petróleo pueden causar problemas a lo largo de la cadena de producción. Comenzando en el pozo, pueden reducir la recuperación de petróleo debido a problemas de estabilidad de fase en el yacimiento [5] y la precipitación de asfaltenos [5]. Dentro de las tuberías y pozos, los asfaltenos pueden causar la formación de obstrucciones [6], fortalecimiento de emulsiones de aceite y agua [7]. También son responsables de producir corrosión en los equipos de refino [8], sedimentación y taponamiento durante el almacenamiento del petróleo. Ensuciamiento de los equipos de producción, envenenamiento de catalizadores [9], y formación de coque [10].

Comprender las propiedades químicas y el comportamiento de los asfaltenos bajo diferentes condiciones (presión, temperatura, composición) es crucial para prevenir la deposición de asfaltenos. Además, los estudios basados en las condiciones de producción, como la variación del flujo, podrían ayudar a resolver los inconvenientes de todo el proceso [11,12].

A pesar del desarrollo de muchos estudios para comprender el comportamiento de los asfaltenos, todavía existe una importante falta de información sobre los mecanismos que causan la precipitación y sus orígenes [13,14]. Concretamente, una de las razones actualmente menos comprendidas es el grado de participación de las fuerzas intermoleculares que dan lugar a la asociación de asfaltenos. Según los estudios realizados hasta el momento, las fuerzas de van der Waals [15], enlaces de hidrógeno [16–18], e interacciones de transferencia de carga [19,20] están relacionados con la agregación de asfaltenos. Muchos experimentos han demostrado que los enlaces de hidrógeno y las interacciones polares juegan un papel esencial en la agregación, solubilidad y estabilidad de los asfaltenos [21].

A la hora de estudiar los asfaltenos tanto teóricamente como por simulación, es necesario saber que estos están representados como una familia o un grupo de moléculas muy diversas más que por una especie individual. Por ello, en cada estudio es necesario desarrollar una representación precisa

de la estructura molecular promedio de los asfaltenos para simular con éxito sistemas que contengan estas moléculas. Schuler y sus colaboradores lograron un avance importante para la representación de asfaltenos al analizar distintas mezclas mediante microscopía de túnel de barrido y microscopía de fuerza atómica [22,23]. Entendieron la química y la física de los asfaltenos en términos de la existencia de una gran variedad de arquitecturas moleculares y la posibilidad de representarlos como una molécula con propiedades promedio. Recientemente, algunos resultados experimentales [24] obtenidos por métodos analíticos precisos demuestran que la estructura de los asfaltenos está dominada mayormente por sistemas con un solo núcleo aromático. La estructura de la isla contiene un solo hidrocarburo aromático policíclico y es dominante en una amplia gama de muestras de asfaltenos de diferentes orígenes [25], con tamaños variados y pesos moleculares relativamente grandes respecto los habituales en asfaltenos.

Para poder estudiar estas moléculas mediante computación, se necesita desarrollar una estructura molecular representativa de toda la familia de asfaltenos presentes en el crudo estudiado. En la actualidad, pocas metodologías sistemáticas son útiles para determinar una estructura promedio de estos compuestos, aunque son especialmente útiles aquellas para la representación molecular cuantitativa (RMC) [1]. La técnica RMC se basa en datos analíticos y permite la generación de modelos cinéticos y de reactividad ventajosos para calcular propiedades como la densidad, el punto de ebullición y la solubilidad. Junto con la dinámica molecular (DM), esta técnica nos permite estudiar cómo los asfaltenos se asocian e interactúan con los solventes [25,26]. El método de DM se basa en el estudio dinámico de las partículas presentes en una muestra, mediante el análisis de los campos de fuerza entre ellas (fuerzas de Vander Waals, fuerzas electrostáticas etc.). Su principal objetivo es encontrar una configuración molecular estable en un mínimo local de energía potencial a partir de la configuración inicial. A medida que la tecnología se ha desarrollado, ha habido un intento creciente de comprender la estructura de los asfaltenos y el comportamiento de agregación a nivel molecular implementando la simulación molecular.

Los dos primeros estudios científicos relacionados con la DM de asfaltenos fueron publicados por los equipos de investigación de Murgich [27] y Rogel [28] en 1995. Estos estudios estuvieron limitados por el desarrollo tecnológico de la época en simulación por ordenador. El tiempo de simulación fue relativamente corto y la mayoría de las propiedades dinámicas normalmente estudiadas, como la agregación o difusión, no fueron obtenidas. Murgich [27], utilizando grandes estructuras de asfaltenos de tipo "continental" (con 24 anillos aromáticos) junto al estudio de resinas, realizó cálculos de DM. Los resultados mostraron que la agregación primaria se debe principalmente al apilamiento de núcleos poliaromáticos. Estudios adicionales [30] mostraron el mismo resultado para modelos de asfaltenos más pequeños, con siete anillos en el núcleo. Por su lado, el equipo de Rogel [28] en 1995, investigó la agregación de asfaltenos a través de simulaciones DM utilizando dos modelos diferentes de estructura de asfaltenos y una combinación de mecánica y dinámica molecular. Los parámetros de solubilidad se determinaron a partir del estudio de los agregados de los asfaltenos modelo, mostrando una reducción en el parámetro de solubilidad al aumentar el tamaño del agregado.

## CAPÍTULO 1

Groenzin-Mullins [29] simuló un modelo de asfaltenos con solvente para investigar el efecto de la presión sobre la agregación. Vicente y colaboradores [30] utilizaron el enfoque de Groenzin-Mullins para obtener las entalpías de mezcla y las energías de cohesión. Con los datos de entalpía de mezcla fueron capaces de determinar el parámetro de solubilidad de Hildebrand, obteniendo resultados similares a los obtenidos experimentalmente.

Otras simulaciones trabajaron con dímeros agregados de asfaltenos [31], el objetivo era obtener la distancia promedio con el heptano y el tolueno obteniendo que la distancia del heptano fue menor que la del tolueno en la agregación cara a cara, de acuerdo con la tendencia de solubilidad. También han sido utilizados los datos de DM respaldados por cálculos de mecánica cuántica para estudiar la estructura de los asfaltenos en disolución [32], pero con modelos de moléculas más pequeñas (alrededor de seis anillos aromáticos) y átomos de oxígeno.

Todos estos estudios comentados, aunque estaban limitados por el desarrollo computacional del momento, son suficientemente consistentes para comprender el comportamiento de solubilidad de los asfaltenos. En ellos se muestra como el apilamiento cara a cara de los núcleos aromáticos es una característica principal del proceso de agregación. El poder computacional ha crecido enormemente en los últimos años y ha permitido el estudio de sistemas más complejos por períodos más prolongados, acercando así las simulaciones a los sistemas experimentales.

De esa forma, Rogel y sus colaboradores [1] realizaron simulaciones DM para moléculas de asfalto, resinas y sus agregados en presencia de diferentes solventes en condiciones de vacío. Se estudiaron las fuerzas intermoleculares para determinar el grado de estabilidad de los agregados formados. Se analizaron ocho estructuras diferentes; cuatro asfaltenos (dos estables y dos clasificados como inestables) y cuatro resinas. Los modelos estructurales de las moléculas habían sido obtenidos previamente mediante técnicas analíticas. El artículo explica la relación entre la intensidad de la energía de interacción y las características de las diferentes estructuras moleculares, analizando que tipo de estructura tiene mayor tendencia a la precipitación. Headen y sus colaboradores desarrollaron tres estructuras promedio haciendo análisis de  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  RMN y análisis elemental de asfalto de Athabasca [25]. Simularon estas estructuras en tolueno y heptano, con una concentración de asfaltenos del 7 % en peso. Más recientemente, diferentes autores como Sedghi [19] han estudiado los efectos de la asociación y la repulsión estérica sobre el comportamiento de agregación de los asfaltenos, haciendo uso de las mismas moléculas de asfaltenos utilizadas por Headen y colaboradores pero a mayor escala, simulando 36 moléculas de asfaltenos a la misma concentración de 7 % en peso para abordar la simulación como un puente entre lo micro y lo macro. También obtuvieron el potencial de fuerza media utilizando la técnica de análisis “umbrella” para obtener la energía libre de asociación, concluyendo que el tamaño del núcleo aromático tiene el mayor efecto sobre esa energía de agregación. La energía de agregación fue menos dependiente de la longitud de las cadenas alifáticas periféricas y se obtuvieron pocas conclusiones de la influencia de los heteroátomos. La inclusión de heteroátomos en el núcleo del anillo aromático aumentó levemente la energía de agregación, pero no se encontró una conexión clara entre la energía de agregación y la polaridad de la molécula de asfalto [25,33].

Los inhibidores típicos utilizados para evitar la agregación también han sido estudiados por DM, Amin Tirjoo [34] y colaboradores estudiaron el comportamiento de los asfaltenos en presencia de seis inhibidores de agregación diferentes, concluyendo que la presencia de estas moléculas provoca un retraso en la formación de cristales pero el aumento excesivo de la concentración de cada inhibidor, produce un deterioro de sus propiedades antiagregantes [34].

En los últimos años, ha ganado mucho interés el uso de líquidos iónicos (LIs) como inhibidores de la agregación, y reductores de la alta viscosidad que producen los asfaltenos. Varios estudios han mostrado que el parámetro de solubilidad de Hildebrand disminuye gradualmente con el uso de LIs con cadenas laterales alifáticas largas [35,36], lo que puede deberse a una disminución en las interacciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos del asfalteno y una mayor interacción entre estos anillos y el anillo del LI. Además, la presencia de heteroátomos en la estructura química de los líquidos iónicos conduce a un aumento en su contribución a las interacciones electrostáticas entre ellos y los heteroátomos del asfalteno. Las contribuciones más significativas al aumento de solubilidad son debidas a las interacciones de van der Waals, las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y las interacciones ion- $\pi$  [37].

COSMO-RS es un modelo mecánico cuántico que utiliza la densidad de carga con el propósito de describir las moléculas y sus interacciones con diferentes moléculas. Varias publicaciones han demostrado que esta herramienta es lo suficientemente precisa para predecir propiedades como los coeficientes de actividad, el potencial químico, la densidad o los parámetros de solubilidad de Hansen [38–41]. Hay estudios donde se han realizado estimaciones de la solubilidad de asfaltenos con COSMO-RS en diferentes solventes [42]. Esta herramienta también ha sido utilizada para estudio de LIs como inhibidores de agregación [43].

El presente capítulo de tesis tiene como objetivo estudiar qué propiedades moleculares influyen en mayor medida la agregación de asfaltenos y analizar las variaciones termodinámicas en el proceso de agregación. El objetivo es saber por qué los asfaltenos son estables en algunos crudos e inestables en otros, independientemente de su porcentaje en peso. Se desarrollarán estudios DM de asfaltenos junto al uso de COSMO-RS, con la finalidad de que los resultados cuánticos respalden los resultados de DM. Tras hacer un análisis del proceso de agregación, se estudiará el efecto de los LIs como inhibidores de agregación en los asfaltenos. Este estudio será tanto experimental como por simulación de DM. Se desarrollará un análisis que permitirá ver si estos componentes son susceptibles de utilizarse en la industria para evitar la agregación de los asfaltenos.

## 2. Metodología

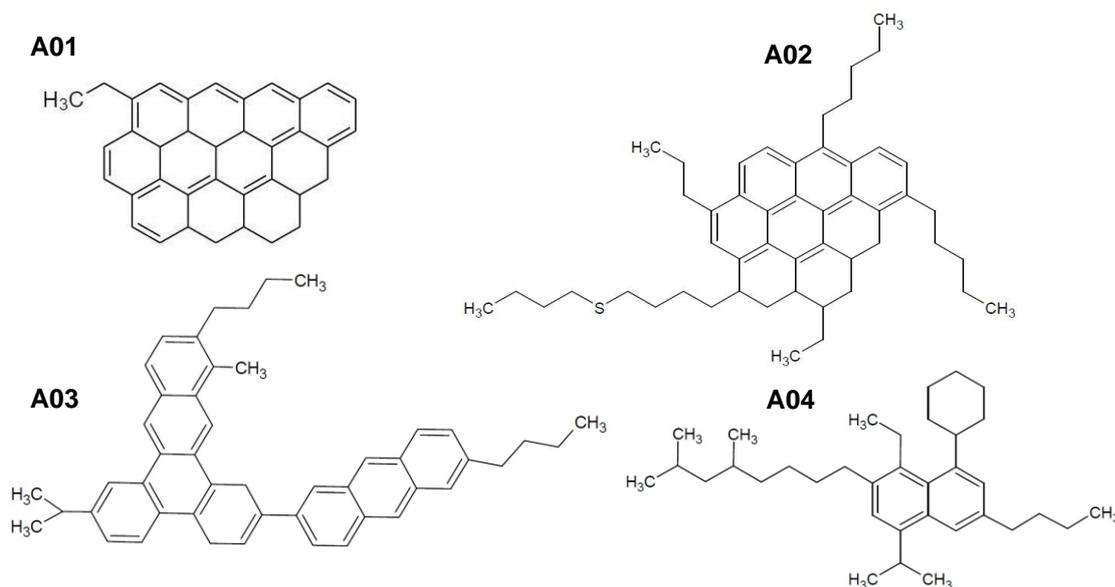
### 2.1 Modelos de asfaltenos

En este trabajo las moléculas de asfalteno A01 y A02, son tomadas de la bibliografía [44,45], y A03 y A04, han sido determinadas por resonancia magnética nuclear. La Figura 1.1 representa las estructuras de estas especies. Cada molécula es un tipo de estructura hipotética que represente a toda la familia de asfaltenos presentes en un crudo.

Estas cuatro moléculas diferentes cubren entre todas diferentes aspectos estructurales de interés como la aromaticidad, el momento dipolar o los heteroátomos, cuya participación en el proceso de agregación

## CAPÍTULO 1

es necesario estudiar. Las moléculas A01 y A02 tienen estructuras continentales, mientras que las A03 y A04 son tipo archipiélago. Los asfaltenos A01 y A03, tienen mayor aromaticidad que los A02 y A04, que tienen cadenas alifáticas más grandes. La molécula A02 contiene un heteroátomo de azufre, que no puede formar enlaces de hidrógeno. Así mismo la estructura de la molécula A04 es más tipo resina que un asfalteno.



**Figura 1.6.** Estructura molecular de los asfaltenos implementados en este estudio

Todos estos aspectos se resumen en la Tabla 1.1, donde la aromaticidad es el número de carbonos aromáticos partido del número de carbonos totales. El momento dipolar es calculado mediante GROMACS, este programa calcula el momento dipolar total de un sistema de simulación, obteniendo el resultado en unidades debye y permitiendo calcular la permitividad eléctrica.

**Tabla 1.1.** Parámetros de estructura molecular de cada asfalteno estudiado

	Nº de C aromáticos	Nº de C alifáticos	Nº de H	Aromaticidad	H/C	Heteroátomos	Peso Molecular (g/mol)	Momento dipolar (D)
A01	29	8	26	0,78	0,7	Ninguno	470	0,48
A02	27	23	66	0,54	1,32	S	698	2,14
A03	36	12	46	0,75	0,96	Ninguno	622	0,76
A04	10	25	58	0,29	1,66	Ninguno	478	0,96

Los asfaltenos son compuestos naturales que se obtienen de los pozos petrolíferos como una mezcla de diferentes moléculas, por lo que muchas estructuras de asfalto pueden coexistir en el mismo sitio. Es por esto que su tendencia a formar agregados en heptano y su solubilidad en tolueno es una definición general más que un comportamiento para estructuras definidas. En la simulación de asfaltenos, un paso fundamental es elegir su estructura promedio. Esta elección de estructuras

moleculares no puede representar completamente la realidad del crudo porque el número de moléculas presentes en la simulación es limitado. Además, aumentar la cantidad de moléculas utilizadas aumentaría significativamente el coste computacional. No obstante, la suposición de que una muestra monodispersa de asfaltenos puede representar el comportamiento general de estos en heptano y tolueno es comúnmente utilizada en investigación computacional. En consecuencia, utilizamos un solo tipo de molécula de asfalteno para cada simulación.

## 2.2 Descripción COSMO-RS.

El modelo COSMO-RS describe las energías de interacción entre las moléculas utilizando la distribución de carga local de la estructura molecular, que se calcula a partir de las densidades electrónicas calculadas a través de la teoría funcional de la densidad (DFT). La geometría de las estructuras moleculares se optimizó utilizando el software Turbomole y la aproximación del gradiente funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof [28]. Se desarrolló el cálculo mediante el método de bases atómicas polarizadas de triple valencia “triple-valence-polarized atomic basis set” (BP-TZVP) para todos los componentes como forma de corregir la energía de dispersión. Los perfiles- $\sigma$  calculados a partir del modelo COSMO-RS representan la distribución de densidad electrónica externa de una molécula. En este trabajo se determinó el perfil- $\sigma$  para cada asfalteno utilizando COSMO-RS utilizando el paquete COSMO-Therm. Se confirmó que las estructuras no eran subóptimas porque la optimización se inició con diferentes estructuras iniciales y la estructura de energía mínima resultante se utilizó para obtener un perfil sigma promedio.

Se analizaron varias propiedades promedio y se intentaron relacionar con el perfil- $\sigma$  para caracterizar cada componente activo o par de componentes. En este trabajo se determinó la suma del perfil,  $S_i$ , y la función de semejanza,  $S_{ij}$ , según la Ecuación (1) y (2):

$$S_i = \int_{-\infty}^{\infty} P_i d\sigma = \sum P_i \Delta\sigma \quad (1)$$

$$S_{ij} = \frac{\left(\int_{-\infty}^{\infty} P_i P_j d\sigma\right) \frac{1}{S_{jj}}}{A_i A_j} = \frac{\sum P_i P_j \Delta\sigma \frac{1}{S_{jj}}}{A_i A_j} \quad (2)$$

Donde  $P_i$  y  $P_j$  son las probabilidades para las densidades electrónicas  $\sigma$  de  $i$  y  $j$ , respectivamente,  $\Delta\sigma$  es el incremento de  $\sigma$  igual a 0,001,  $A_i$  y  $A_j$  son las áreas moleculares determinadas por el software Turbomole para los componentes  $i$  y  $j$ , respectivamente.  $S_{ij}$  es la autosimilitud o similitud entre dos moléculas de solvente idénticas. Se introdujo para tener una función de similitud normalizada cuyo valor es cercano a 1 cuando dos moléculas son muy similares.

## 2.3 Obtención campos de fuerza para DM

En estos últimos años, se han desarrollado varios campos de fuerza para ser utilizados en el modelo atomístico de GROMACS. Cada uno de ellos tiene diferentes características y propiedades, y antes de empezar la simulación es necesario escoger el más adecuado. En la bibliografía se encuentra que OPLS-AA se ha utilizado obteniendo buenos resultados para predecir las propiedades de transporte de los asfaltenos [46,47]. Sin embargo, este campo de fuerza es insuficiente para manejar todas las interacciones entre el solvente y el asfalteno [48]. En un inicio OPLS-AA se optimizó por

primera vez para la simulación de líquidos orgánicos y desarrollo en fase gaseosa, mientras que el campo de fuerza CHARMM se optimizó para la simulación de proteínas. Ambas fuerzas han sido testeadas y comparadas varias veces [49]. Las dos han obtenido coeficientes de difusión, resultados  $g(r)$  y densidad similares, sin embargo, el campo de fuerza CHARMM ha sido capaz de predecir la cristalización de n-docosano a 300 K, pero OPLS-AA no pudo detectar la transición de fase [48]. El campo de fuerza CHARMM es la opción más adecuada para el estudio de asfaltenos, con mayor precisión que otros paquetes existentes actualmente. Por ello, para este trabajo, se ha hecho uso del programa CHARMM General Force Field (CGENFF) [44,45] en lugar de otros campos de fuerza como OPLS-AA o Force Field Toolkit [46]. La función de energía potencial CHARMM tiene la siguiente forma:

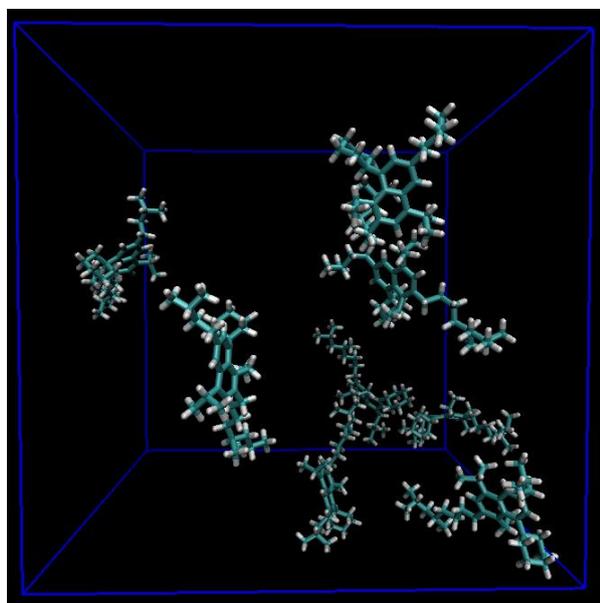
$$E = \sum_{En} K_b(b - b_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{U-B} K_{UB}(u - u_0)^2 + \sum_{dihedrals} K_\phi[1 + \cos(n\phi - \delta)] \\ + \sum_{improper} K_w(w - w_0)^2 + \sum_{nonbonded} \left\{ \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi D r_{ij}} \right\} \quad (3)$$

Donde,  $K_b$  son las fuerzas de enlace y  $b - b_0$  es la distancia desde el equilibrio que se ha movido el átomo;  $K_\theta$  son las fuerzas de ángulo constante y  $\theta - \theta_0$  el ángulo de equilibrio;  $K_{UB}$  es el potencial de Urey-Bradley y seguidamente  $u - u_0$  es la distancia de Urey Bradley;  $K_\phi$  es la constante de fuerza diédrica mientras que  $n$  es la multiplicidad de funciones,  $\phi$  es el ángulo del diedro y  $\delta$  el desfase;  $K_w$  contiene la constante de fuerza impropia y  $w - w_0$  el ángulo impropio; el último término de la Ecuación (3) incluye los potenciales de Lennard-Jones para estimar las fuerzas intermoleculares de van der Waal y el potencial de Coulomb.  $R_{min,ij}$  es la distancia necesaria en el potencial mínimo de Lennard-Jones entre átomos,  $q$  indica las cargas atómicas y  $D$  denota la constante dieléctrica [50].

## 2.4 Condiciones de la simulación de DM

Se han realizado diferentes simulaciones de asfaltenos en los solventes heptano y tolueno. En un primer momento, las moléculas de asfaltenos y solventes se generaron utilizando el software Avogadro, seguido de la predicción de los parámetros de topología utilizando el programa CGENFF. En este trabajo se establecen las simulaciones utilizando potenciales intermoleculares validados históricamente para modelos atomísticos para describir experimentos en fase líquida. Un parámetro de vital importancia en la simulación es la elección de los campos de fuerza apropiados. Se obtuvieron datos fiables del campo de fuerza para estas moléculas, menos para el asfalteno A02 debido al heteroátomo de azufre. Se obtuvieron pocos datos fiables para este átomo y los carbonos que lo rodean. Se realizó otra optimización de la molécula de asfalteno A02 para resolver el problema, poniendo en práctica VMD Forcefield Toolkit [46], que puede producir una optimización de la carga, de enlace, ángulo y geometría y hacer uso del cálculo mecánico cuántico para realizar la optimización de los diedros [51]. Es importante recordar que se deben usar “improper dihedrals” con estructuras aromáticas con el fin de mantener plano el anillo aromático. Para la simulación se utilizó el paquete de dinámica molecular GROMACS 2018.8 [52].

Al principio, ocho moléculas de asfalteno (alrededor del 10 % de fracción de masa) se colocaron al azar en una caja cúbica de  $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$  (Figura 1.2). A continuación, la caja se llenó con moléculas de heptano o tolueno como solventes. Después de la minimización de energía utilizando el método “steepest descent”, se realizó la equilibración NVT a igual volumen y a una temperatura de 300K durante 1000ps. A continuación, se llevó a cabo el equilibrio de presión NPT a 1 atm a lo largo de 1000ps de simulación. La temperatura y la presión se mantuvieron constantes utilizando los algoritmos de Nose-Hoover [53] y Parinello-Rahman [54] respectivamente. Tras el equilibrio, las estructuras iniciales altamente energéticas e inestables fueron eliminadas y se pudo proceder a la ejecución del sistema. Finalmente, la simulación de DM se realizó para 20 ns y un paso de tiempo de 0,001 ps utilizando el código de simulación de DM GROMACS 2018.8. Se ha demostrado en otras investigaciones que esta escala de tiempo para la simulación tiene una gran eficiencia y es lo suficientemente buena para calcular propiedades de interés [55], esto fue comprobado con la variación de la energía total a través del tiempo de simulación. El esquema de paralelismo de Verlet y el algoritmo de salto de la DM fueron usados para permitir que la GPU use y aumente la velocidad de ejecución. De acuerdo con datos de bibliografía, el corte establecido para las interacciones no enlazadas fue de 1,0 nm. [36] La energía y la presión empleadas se estandarizaron para describir las interacciones de dispersión de largo alcance. Las interacciones electrostáticas de largo alcance se manejaron utilizando la suma de Ewald de malla de partículas. Se aplicaron condiciones de contorno periódicas y se registraron las posiciones de los átomos cada 100 pasos para lograr un buen análisis de los agregados formados durante la simulación.



**Figura 1.7.** Ocho moléculas de asfalteno A04 dispuestas al azar al inicio de la simulación

**2.5 Metodología de análisis de la DM**

Mediante el análisis de la simulación se han obtenido diferentes parámetros. La viscosidad se calculó a partir de una simulación de equilibrio a partir de la relación de Einstein:

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{V}{k_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \left\langle \left( \int_{t_0}^{t_0+t} P_{xz}(t') dt' \right)^2 \right\rangle_{t_0} \quad (4)$$

Donde V representa la energía potencial,  $k_B$  es la constante de Boltzmann, T la temperatura y  $P_{xz}$  la presión normal. Este método converge muy lentamente, y una simulación de escala de tiempo corta puede no ser lo suficientemente larga para determinar la viscosidad con precisión. El resultado obtenido depende en gran medida del tratamiento electrostático del sistema. El uso de un corte de rango corto daría como resultado una presión excesiva en la diagonal de los elementos, lo que puede conducir a un aumento en la viscosidad calculada disminuyendo la precisión de las medidas obtenidas [56]. En primer lugar, para validar el método empleado, se estimaron las viscosidades de heptano y tolueno a 300K, obteniendo menos del 5% de error con respecto al real (Tabla 1.2). Mientras dure el tiempo de simulación, la viscosidad cambiará dependiendo de la agregación de asfaltenos. Conforme mayor sea la agregación, esto significará mayores aumentos de viscosidad.

**Tabla 1.2.** Propiedades de los solventes

	Nº de C aromáticos	Nº de C alifáticos	Nº de H	Aromaticidad	H/C	Viscosidad real <sup>a</sup> (cP)	Viscosidad GROMACS <sup>a</sup> (cP)	Momento dipolar (D)
Heptano	0	7	16	0	2,28	0,389	0,377±0,009	≈0
Tolueno	6	1	8	0,85	1,14	0,550	0,559±0,011	0,37

<sup>a</sup> 300 K

Los momentos dipolares en las Tablas 1.1 y 1.2 se calcularon de la siguiente manera, utilizando la función de dipolos gmx:

$$C_\mu(\mathcal{T}) = \langle \mu_i(\mathcal{T}) * \mu_i(0) \rangle_{i \in A} \quad (5)$$

$$\mu_i = \sum_{j \in i} r_j q_j \quad (6)$$

Donde,  $C_\mu(\mathcal{T})$  es la función de autocorrelación del momento dipolar,  $\mu_i$  el momento dipolar,  $r_j$  distancia entre el centro de cargas y  $q_j$  Carga del átomo. Este método es fiable y varios autores lo han utilizado [2].

La función “clustsize” fue utilizada para calcular la distribución de tamaños promedio de los agregados de asfaleno formados a lo largo de la simulación. Según el criterio utilizado y en base al tamaño medio de los asfaltenos [2,57], la agregación ocurrió cuando el centro de masa de los asfaltenos estaba a una distancia menor de 0,85 nm entre ellos. El espacio entre cada par de asfaltenos se calculó cada ps mediante la simulación de DM. El número de agregación promedio z se obtuvo usando la Ecuación (7).

$$g_z = \frac{\sum_i n_i g_i^3}{\sum_i n_i g_i^2} \quad (7)$$

Donde,  $n_i$  muestra el número de agregados  $i$  que encierran a los monómeros  $g_i$  [58]. El número de agregados que componen un conglomerado durante el tiempo de simulación indica el tamaño promedio esperado del conglomerado de asfaltenos.

La función de distribución radial (RDF) entre partículas de tipo A y B se define como la densidad de la especie tipo B a una distancia  $r$  alrededor de la especie A, relativa a la densidad media de las partículas B, como puede verse en la Ecuación (8) [59]. Es una forma sencilla de estudiar la agregación de asfaltenos y las interacciones dentro de diferentes solventes.

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B(r) \rangle}{\langle \rho_B \rangle_{local}} \quad (8)$$

Para evaluar el comportamiento dinámico de las moléculas de asfaltenos se realizó una comparación entre la ecuación de Green-Kubo (9) y el enfoque de Einstein-Stokes, obteniendo resultados similares y desviaciones estándar pequeñas (3-7 % de diferencia). La constante de difusión usando la ecuación de Einstein-Stokes se calculó usando la Ecuación (10). Esta ecuación se basa en el desplazamiento del centro de masa de la molécula y es inversamente proporcional al radio de la partícomprara ( $r$ ). Cuanto más grande es la partícula, menor es su coeficiente de difusión. La bibliografía reporta cierto grado de variación en los resultados computacionales de  $0,001 \times 10^{-10}$  a  $1 \times 10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s [47,57,60]. Los resultados obtenidos se encuentran dentro de ese rango obtenido en la bibliografía.

$$D_A = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle_{i \in A} dt \quad (9)$$

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} \quad (10)$$

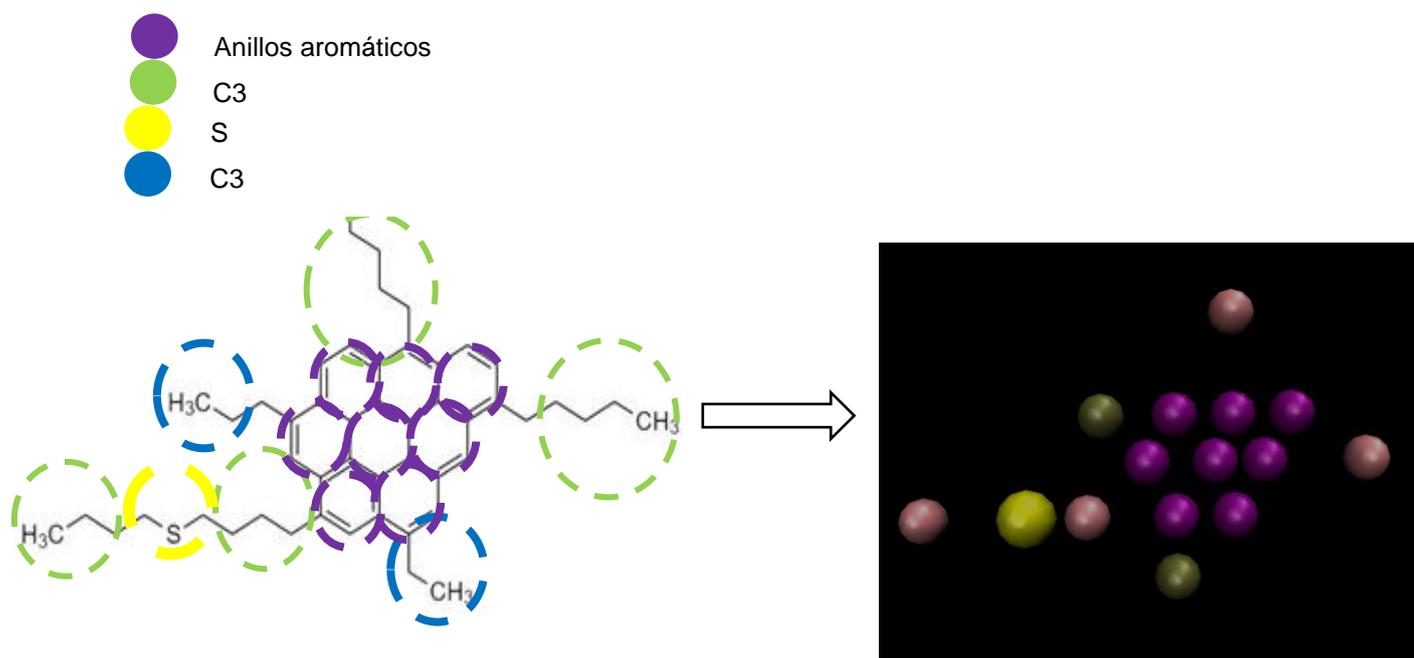
Donde,  $K_B$  es la constante de Boltzmann y  $\eta$  la viscosidad dinámica.

## 2.6 Simulación “Coarse Grain”

Las simulaciones de DM que han sido explicadas hasta ahora utilizan un modelo completamente atomístico. Este tipo de simulaciones han permitido el estudio de tendencias en los fenómenos de agregación para comprender el papel subyacente que desempeña la estructura molecular del asfalteno en el proceso de agregación. Esto es gracias a que el nivel de detalle incluido en este tipo de simulaciones es alto con el completo modelado molecular y resolución espacial. Sin

## CAPÍTULO 1

embargo, el coste computacional de este método es altísimo, haciendo que las simulaciones de pocos nanosegundos duren varios días. Con el fin de poder disminuir este coste computacional se ha implementado una técnica denominada "Coarse Grain" (CG) al asfalteno A02 que es el más complejo de los estudiados. La técnica CG consiste en agrupar varios átomos en grupos contributivos de manera que se reduzcan el número de grados de libertad para explorar interacciones de interés a escalas mayores [61,62]. La división de la molécula A02 se hizo como se observa en la Figura 1.3. En esta figura se observa la división hecha para la molécula y como se ve finalmente en el programa de simulación. La leyenda de color indica a que potenciales Mie corresponde cada una de las divisiones utilizadas. Los potenciales Mie son el campo de fuerzas utilizado que será explicado a continuación.



**Figura 1.3.** División del asfalteno A02 por grupos para su tratamiento por "Coarse Grain", y como se ve la molécula en la simulación

Los campos de fuerza CG desarrollados en este capítulo han sido obtenidos a través de la teoría de fluidos de asociación estadística (SAFT- $\gamma$ ) que fue desarrollada por Müller. Es una ecuación de estado de base molecular basada en la teoría de la perturbación termodinámica de primer orden de Wertheim [63]. En este trabajo se utiliza la versión SAFT- $\gamma$  Mie [64,65], en la que las interacciones segmento-segmento no enlazadas se modelan a través del potencial analítico Mie con el exponente atractivo fijado en un valor de 6 (según las fuerzas de dispersión de London):

$$u(r) = \frac{\lambda}{\lambda - 6} \left(\frac{\lambda}{6}\right)^{\frac{6}{\lambda-6}} \varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^\lambda - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (11)$$

donde  $r$  es la distancia entre los centros de dos bolas,  $\lambda$  es el exponente de repulsión,  $\epsilon$  es la profundidad del pozo de energía potencial (energía potencial mínima) y  $\sigma$  representa el diámetro promedio del segmento. Además, un modelo molecular de CG también se define por el número  $m$  de bolas esféricas que forman parte del mismo. En principio, los parámetros moleculares relevantes ( $m$ ,  $\epsilon$ ,  $\sigma$ ,  $\lambda$ ) se estiman a partir de datos termofísicos macroscópicos experimentales (por ejemplo las presiones de vapor y densidades de líquido-vapor coexistentes). Existen distintos modelos para obtener los parámetros de los distintos segmentos que forman el CG. Müller y su equipo desarrollaron un método alternativo a los existentes para obtener los parámetros de moléculas poliaromáticas con los asfaltenos, que consistía en los siguientes pasos [66]:

1. Dada una estructura poliaromática, hay que calcular la relación entre el número de carbonos internos y el número total de carbonos,  $x = N_{C\text{internos}}/N_{C\text{totales}}$ .
2. Calcular el exponente repulsivo, el diámetro y la energía de campo medio por segmento ( $\alpha_m$ ) del CG utilizando las siguientes relaciones

$$\lambda = 10,42 + 33,16 \exp\left(-\frac{x}{0,1903}\right) \quad (12)$$

$$\sigma^3 = \left[-95,21 + 245,9 \exp\left(-\frac{x}{0,8977}\right)\right] \text{Å}^3 \quad (13)$$

$$\frac{\alpha_m}{2\pi k_b} = \frac{N_{C\text{total}}}{m} \left[9505 - 1076 \exp\left(\frac{x}{0,3106}\right)\right] K\text{Å}^3 \quad (14)$$

3. Obtener los parámetros de energía sustituyendo los valores anteriores en:

$$\frac{\epsilon}{k_b} = \left(\frac{\alpha_m}{2\pi k_b}\right) \frac{1}{\sigma^3 f(\lambda)} \quad (15)$$

Donde:

$$f(\lambda) = \frac{\lambda}{\lambda - 6} \left(\frac{\lambda}{6}\right)^{\frac{6}{\lambda-6}} \left[\frac{1}{3} - \frac{1}{\lambda - 3}\right] \quad (16)$$

Siguiendo esta propuesta se obtienen los parámetros de los potenciales Mie, expuestos en la Tabla 1.3. Estos parámetros son los equivalentes para cada uno de los segmentos en los que se ha dividido en la molécula que se ven en la Figura 3. En la Tabla 1.3 se muestran los parámetros usados tanto para el asfalteno A02 como los usados para el heptano que fue dividido también en dos segmentos. Estos parámetros pueden ser utilizados directamente en la simulación para obtener los potenciales de interacción entre cada par de bolas.

## CAPÍTULO 1

**Tabla 1.3.** Potenciales Mie para el asfalto A02 y el heptano [66]

segmento	$\lambda$	$\epsilon/k_B$ [K]	$\sigma$ [Å]
Asfalto A02			
Anillos aromáticos	12,07	281,13	3,268
C4	16,06	317,50	4,248
S	18,99	410,47	4,278
C3	27,30	330,25	4,349
Heptano			
2C7	23,81	436,13	4,766

Finalmente, para esta simulación desarrollada por CG se han diluido 65 asfaltos en 15500 moléculas de heptano, dando como resultado una caja mucho mayor que en las simulaciones atomísticas (15,5x15,5x15,5 nm). Las condiciones de simulación (temperatura, presión etc.) fueron similares a las simulaciones anteriores, únicamente se extendió la simulación de 20 ns a 250 ns para observar la mejora en el coste de computación.

### 2.7 Experimentación con líquidos iónicos

Como se ha visto en la introducción de esta tesis doctoral, los líquidos iónicos son sales que están en estado líquido a temperatura ambiente. Estos LIs han ganado un especial interés en varios procesos de la industria petroquímica. Entre ellos la disminución de la agregación de asfaltos, actuando como agentes dispersantes de estos. Con el fin de medir experimentalmente si los LI reducen la agregación de asfaltos y por ende la viscosidad en crudos pesados, se hicieron medidas de viscosidad de un crudo mezclándolo con estos componentes. Este tipo de experimentos ya han sido realizados por varios autores obteniendo resultados diversos [36,67]. El crudo elegido es llamado CX1 y la primera medida de viscosidad que se hizo fue con un 5% en peso de tolueno. Seguidamente se hicieron medidas de viscosidad añadiendo una pequeña cantidad (0,5% en peso aproximadamente) de LI. Los LIs utilizados en este trabajo fueron 1-etil-3-metilimidazolio cloruro [EMIm][Cl] y el 1-butil-3-metilimidazolio cloruro [BMIm][Cl] adquiridos ambos a la casa comercial Iolitec.

Las medidas de viscosidad se realizaron usando las normas ASTM D-341 y ASTM D-445 [68,69]. Para ello se utilizó un viscosímetro Stabinger SVM 3000 / G2. Las medidas de realizaron a 60 °C.

Las medidas experimentales se intentaron relacionar con medidas de simulación de DM. Tras realizar las simulaciones atomísticas de DM explicadas anteriormente en el punto 2.4, donde se simulaban los cuatro asfaltos por separado con cada uno de los dos solventes, se realizó otra batería de simulaciones utilizando el método atomístico, introduciendo distintos líquidos iónicos para estudiar si tienen potencial de actuar como inhibidores de agregación de asfaltos. En estas simulaciones 8 moléculas de asfalto A01 (se utilizó este asfalto al presentar la mayor agregación) se diluían en

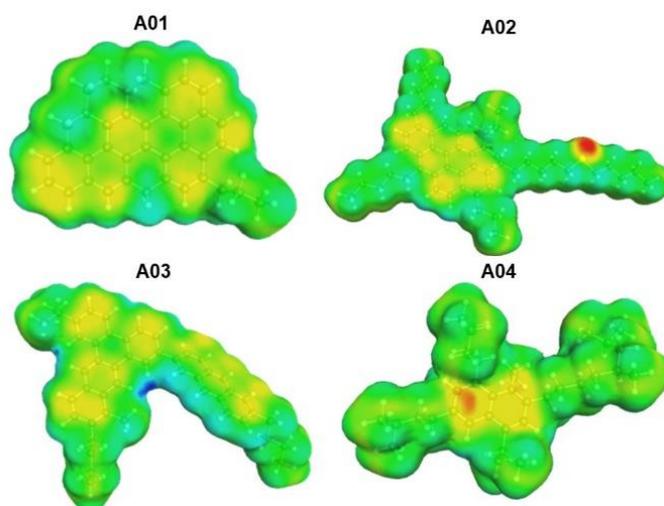
600 moléculas de heptano y se realizó una primera simulación introduciendo 4 moléculas de líquido iónico y en segundo lugar se desarrolló otra simulación con 8 moléculas. El resto de condiciones empleadas para estas simulaciones fueron las mismas que las explicadas anteriormente en el apartado 2.4. La validación de la estructura de los líquidos iónicos empleados 1-etil-3-metilimidazolio cloruro [EMIm][Cl] y 1-butil-3-metilimidazolio cloruro [BMIm][Cl] fue obtenida a partir de su densidad como se puede ver en los anexos de los capítulos 2 y 3.

### 3 Resultados y análisis de los experimentos

Durante el apartado de muestra y análisis de resultados, se estudiará con detalle que factores moleculares influyen en mayor medida en los procesos de agregación de asfaltenos. Para este fin se utilizarán diferentes herramientas de simulación, entre los apartados 3.1 y 3.4. Finalmente, en el apartado 3.5 se estudiará como esta agregación de asfaltenos puede ser evitada con el uso de LIs como agentes dispersantes, haciendo un estudio tanto experimental como teórico.

#### 3.1 Resultados de COSMO-RS

En este apartado se analizará con COSMO-RS como se espera que se comporten las moléculas de asfalto en tolueno y heptano. La Figura 1.4 muestra la superficie sigma ( $\sigma$ -surface) de las moléculas de asfalto. Como se observa, en general, los dos colores principales de las estructuras son, por un lado amarillo, debido a la distribución de carga de la nube  $\pi$  que presentan los grupos aromáticos, y por otro verde relativo al carácter polar bajo que presenta la estructura. Además, hay zonas específicas con una tonalidad azul, indicando que tiene un grupo

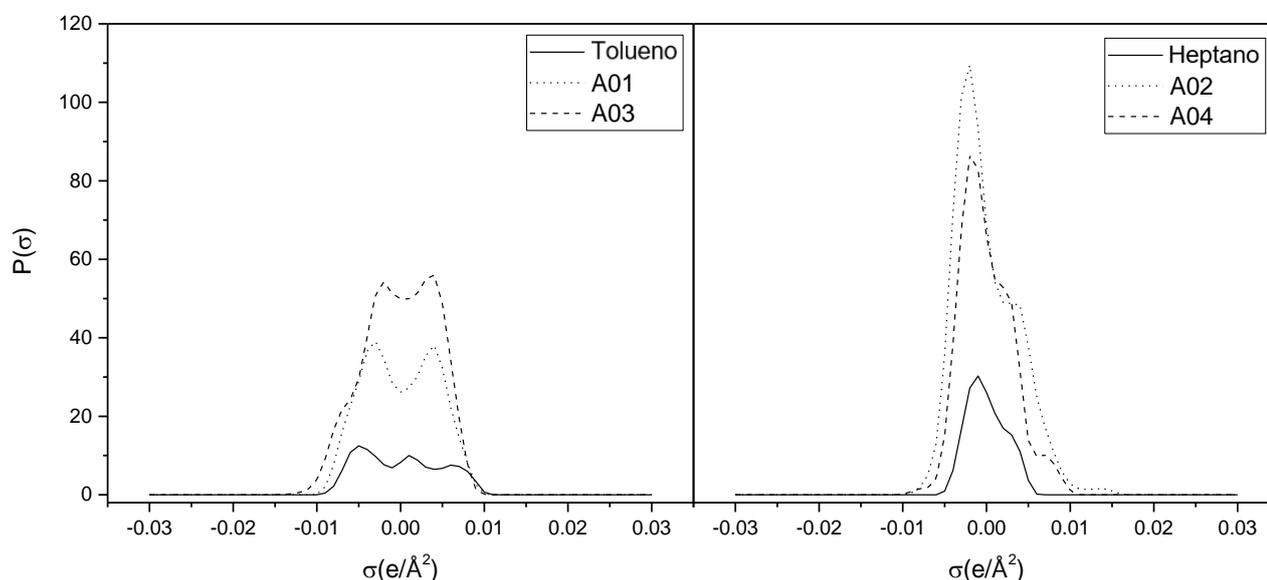


**Figura 1.4.** Superficie sigma de las moléculas de asfalto utilizadas en este capítulo

ácido (donadores de  $H^+$ ) debido a la presencia de los átomos de hidrógeno de los anillos no aromáticos que presentan las estructuras. En la molécula A02 se observa una tonalidad roja específica en uno de sus átomos debido al azufre [70,71] contenido en la molécula, que proporciona un carácter básico y una polaridad particular a la molécula.

## CAPÍTULO 1

Estos factores comentados anteriormente del ( $\sigma$ -surface) se ven reflejados en los perfiles  $\sigma$  (Figura 1.5). Por ejemplo, la representación del perfil sigma de la molécula A01 presenta una forma muy similar a la obtenida del tolueno (Figura 1.5, izquierda), sin embargo, presenta una diferencia notable a la obtenida para el heptano (Figura 1.5, derecha). Por lo tanto, la molécula A01 tendrá, en teoría, una alta tendencia a ser soluble en tolueno pero a precipitar en heptano. Debe esperarse una tendencia similar para la molécula A03 pues su forma es parecida a la obtenida para A01. El gráfico para las moléculas A02 y A04 (Figura 1.5, derecha) muestra que su distribución de carga es, preferentemente, en el centro entre -0,01 y +0,01, comprobándose que ambas son moléculas con bajo carácter polar. Se observa que la gráfica para las moléculas A02 y A04 muestra una similitud significativa con la del solvente heptano; esto se debe a que el heptano es un hidrocarburo lineal y A02 y A04 tienen algunas cadenas alifáticas.



**Figura 1.5.** Perfil- $\sigma$  de asfaltenos A01 y A03 en comparación con tolueno (izquierda) y de asfaltenos A02 y A04 en comparación con el heptano (derecha).

Por tanto, según los resultados de COSMO-RS la tendencia teórica de A02 y A04 a precipitar en heptano no es demasiado elevada, mientras que en tolueno sería un poco superior a la habitual para este solvente. La curva de A02 tiene un hombro alrededor de +0,005, lo que indica la atracción hacia los grupos ácidos o donantes de enlaces de hidrógeno y, por lo tanto, como se mencionó anteriormente, la molécula tiene un carácter básico particular.

La Tabla 1.4 enumera los parámetros generales determinados por el modelo COSMO-RS. Los valores para el área molecular ( $A_i$ ) y el volumen ( $V_i$ ) se determinaron mediante el software Turbomole, la suma del perfil ( $S_i$ ) se determinó a partir de la Ecuación (1) y los perfiles  $\sigma$ , y la función de similitud ( $S_{ij}$ , donde  $j$  representa heptano o tolueno) se determinó a partir de la Ecuación (2) y el perfil  $\sigma$ .

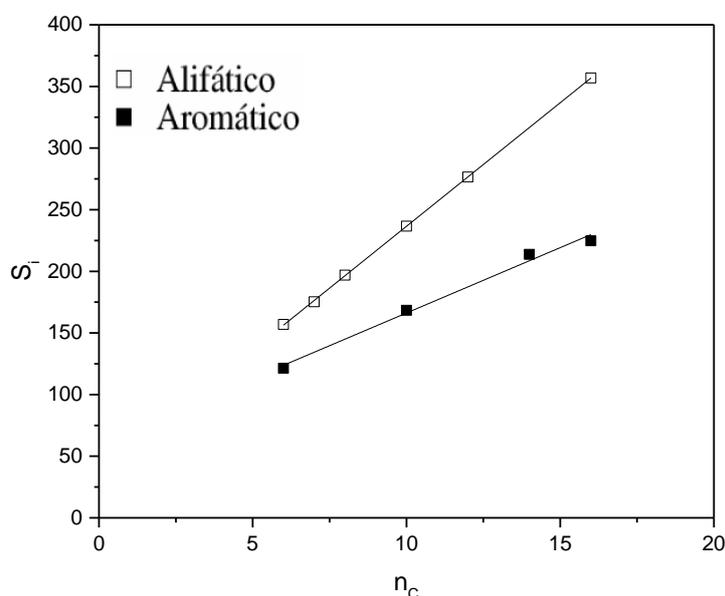
Se puede establecer una buena correlación entre  $A_i$ ,  $V_i$  y  $S_i$  y el peso molecular, representando así el tamaño molecular.

Los valores de  $S_{ij}$  confirman parcialmente la tendencia descrita anteriormente. Por ejemplo, A01 y A03 presentan una alta similitud con el tolueno (0,982 y 0,942, respectivamente) y baja con el heptano (0,577 y 0,625, respectivamente), de acuerdo con los perfiles  $\sigma$  descritos. Sin embargo, de acuerdo con lo descrito anteriormente, A02 y A04 presentan una gran similitud con el heptano (0,765 y 0,915, respectivamente) pero incluso superior con el tolueno (0,986 y 1,025, respectivamente), a pesar de la diferente forma de los perfiles  $\sigma$ .

Para cuantificar la aromaticidad mediante el modelo COSMO, se analizaron los valores de  $S_i$  para compuestos alifáticos y aromáticos. La Figura 1.6 representa la suma de probabilidad,  $S_i$  frente al número de átomos de carbono,  $n_C$ , para varios compuestos n-parafínicos que presentan carbonos exclusivamente alifáticos (C6, C7, C8, C10, C12 y C16) y varios compuestos aromáticos con carbonos exclusivamente aromáticos (benceno, naftaleno, antraceno y pireno). Se encontraron dos tendencias lineales diferentes, lo que confirma el aumento de los valores de  $S_i$  con el aumento de los átomos de carbono. Una correlación simultánea para los valores de  $S_i$  con respecto al número de carbonos alifáticos  $n_{c,al}$ , y aromáticos  $n_{c,ar}$ , conduce a la Ecuación (17).

$$S_{i,corr} = 0,047 + 0,019n_{c,al} + 0,011n_{c,ar} \quad (17)$$

La comparación de los valores de  $S_i$  presentados en la Figura 1.6 y los calculados a partir de la Ecuación (17),  $S_{i,corr}$ , conducen a desviaciones estándar de 0,004 y 0,007 para compuestos alifáticos y aromáticos, respectivamente, y desviaciones individuales inferiores al 3%.



**Figura 1.6.** Suma de probabilidades  $S_i$ , frente al número de átomos de carbono,  $n_C$ , para compuestos alifáticos (C6, C7, C8, C10, C12 y C16) y aromáticos (benceno, naftaleno, antraceno, pireno).

## CAPÍTULO 1

La Figura 1.7 representa los valores de  $S_{i,corr}$  obtenidos de la Ecuación (17) para los compuestos alifáticos de la Figura 1.6 más tolueno y asfaltenos A01, A02, A03 y A04, frente a los valores de  $S_i$  determinados por COSMO. La única desviación significativa se encuentra para A01, probablemente debido al diferente comportamiento electrónico de los carbonos nafténicos a los alifáticos. En consecuencia, la Ecuación (17) puede considerarse lo suficientemente precisa como para cuantificar el efecto de ambos tipos de carbono en los valores de  $S_i$  del perfil- $\sigma$ .

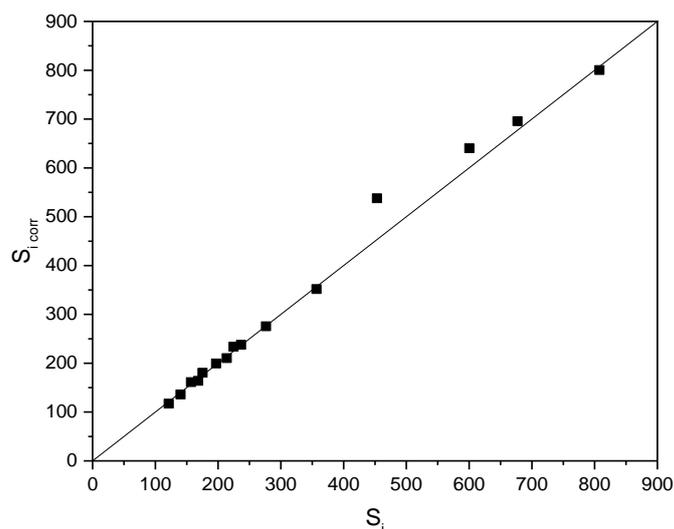
La aromaticidad se puede definir como la fracción de la densidad electrónica debida a los carbonos aromáticos,  $S_{i,ar}$ :

$$\text{Aromaticidad} = \frac{S_{i,ar}}{S_i} \quad (18)$$

Se pueden utilizar dos opciones para cuantificar  $S_{i,ar}$ , usando directamente la Ecuación (17) para determinar la contribución aromática del valor de  $n_{c,ar}$ , o usando  $S_i$  junto a la Ecuación (17) para descontar la contribución alifática del valor de  $n_{c,al}$ . En este trabajo, los mejores resultados se obtuvieron haciendo el promedio de ambos valores calculados por la ponderación del número de átomos de carbono de cada tipo:

$$S_{i,ar} = \frac{1}{n_{c,al} + n_{c,ar}} [n_{c,ar}(0,047 + 0,011n_{c,ar}) + n_{c,al}(S_i - 0,047 - 0,019n_{c,al})] \quad (19)$$

La aromaticidad calculada a partir de las Ecuaciones (18) y (19) es cercana a cero para los compuestos alifáticos incluidos en la Figura 1.6 y cercana a uno para los compuestos aromáticos de la Figura 1.6. Se obtienen valores de 0,0 y 0,79 para heptano y tolueno, respectivamente, y para los asfaltenos A01, A02, A03 y A04 se listan en la Tabla 1.4. Existe una ligera diferencia en los valores de aromaticidad determinados por esta vía y los obtenidos directamente a partir del número de átomos de carbono (Tabla 1.1), siendo las mayores diferencias a valores bajos de aromaticidad.



**Figura 1.7.** Suma de probabilidad estimada a partir del número de carbonos,  $S_{i,corr}$ , frente a las determinadas a partir del modelo COSMO.

**Tabla 1.4.** Parámetros promedio de COSMO

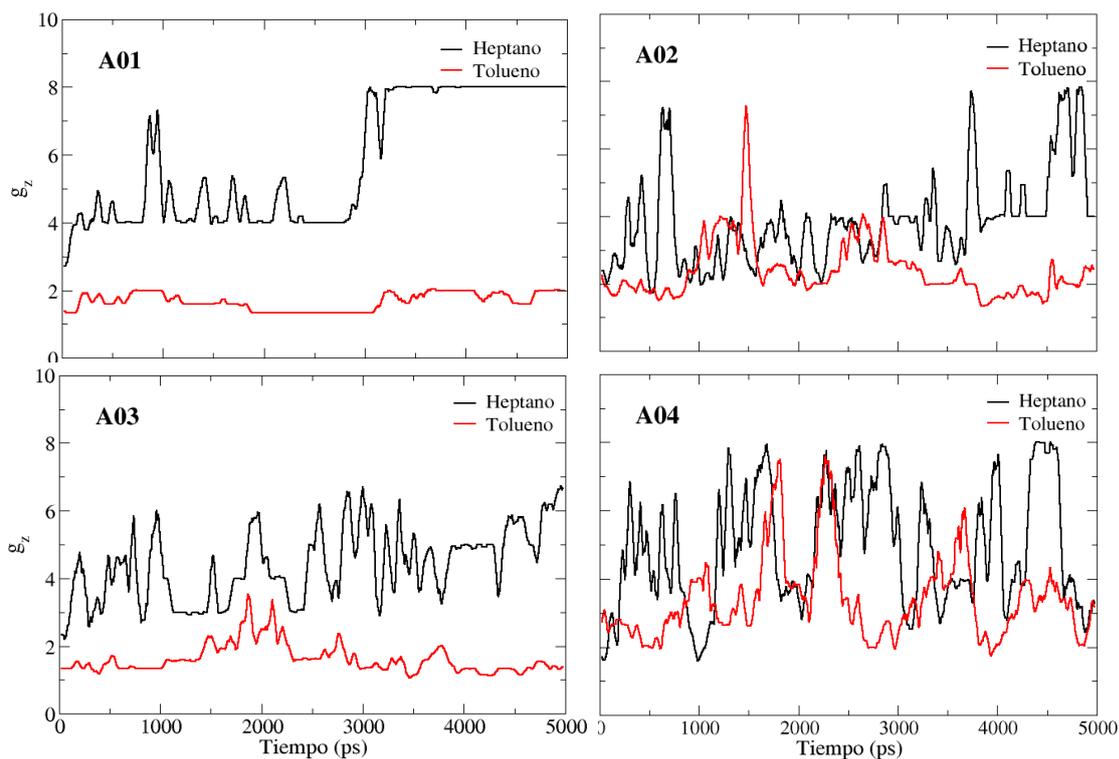
	$A_i$	$V_i$	$S_i$	$S_{ij}$		Aromaticidad
	( $\text{Å}^2$ )	( $\text{Å}^3$ )		j: Heptano	j: Tolueno	
A01	453,0	558,8	0,453	0,577	0,982	0,788
A02	807,8	969,2	0,808	0,765	0,986	0,426
A03	677,2	790,5	0,677	0,625	0,942	0,666
A04	573,4	696,9	0,600	0,915	1,025	0,170

### 3.2 Resultados y análisis de dinámica molecular (método atomístico)

Los resultados que se van a detallar a continuación del análisis obtenido de las simulaciones de DM son: números de agregación promedio, función de distribución radial, difusividad y viscosidad.

En estas simulaciones se utilizan heptano y tolueno como solventes, y ambos constituyen los dos extremos de solubilidad de los asfaltenos. El heptano es el solvente estándar marcado por las normas API utilizado para la precipitación de asfaltenos, mientras que el tolueno es un solvente adecuado para diluirlos. La Figura 1.8 muestra los números de agregación promedio de los asfaltenos A01, A02, A03 y A04 en heptano (negro) y tolueno (rojo) durante los primeros 5 ns de simulación. La Tabla 1.5 muestra las agregaciones promedio y los coeficientes de difusión de los cuatro asfaltenos en heptano y tolueno a lo largo de la simulación. Podemos determinar diferencias significativas de la molécula A04 con el resto. Si bien existe una diferencia considerable entre la agregación en tolueno y heptano, la molécula A04, con una estructura similar a la resina, apenas presenta diferencias entre heptano y tolueno.

## CAPÍTULO 1



**Figura 1.8.** Números de agregación promedio ( $g_z$ ) para los asfaltenos A01, A02, A03 y A04 en heptano (negro) y tolueno (rojo).

Para esta molécula hay muchos procesos de desarrollo de cúmulos a lo largo de la simulación, pero su agregación no es estable y se desagregan continuamente. Por tanto, el número medio de agregación de A04 en heptano es el más bajo (2,84). A02 y A03 muestran diferencias significativas entre heptano y tolueno, obteniendo una agregación media mucho mayor en heptano que en tolueno, lo que era de esperar debido a su estructura.

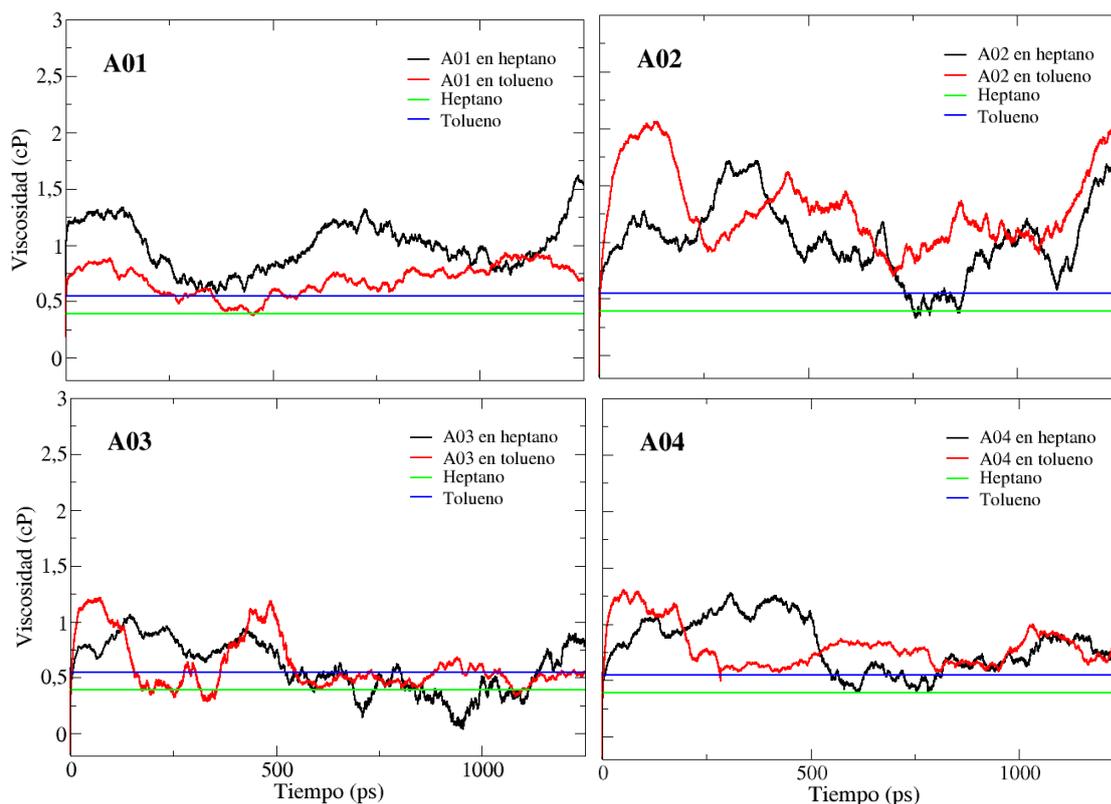
El asfalteno A01 es el que muestra una agregación mayor en heptano y, a 3000 ps de simulación, los ocho asfaltenos ya se han agregado. La Tabla 1.5 muestra su agregación promedio de 5,77 a lo largo de la simulación. El efecto es el contrario en el tolueno, y ni siquiera se alcanza la media de dos asfaltenos agregados a lo largo de la simulación, quedando los asfaltenos dispersos en la caja.

**Tabla 1.5.** Número de agregación promedio.  $g_z$ . viscosidad.  $\eta$ , y coeficiente de difusión.  $D$ , de los asfaltenos en heptano y tolueno a lo largo de simulación de DM

	$g_z$		$\eta$ (cP)		$D \cdot 10^{-9}$ (m <sup>2</sup> /s)	
	Heptano	Tolueno	Heptano	Tolueno	Heptano	Tolueno
A01	5,77	1,67	0,987	0,687	0,289	0,0498
A02	4,23	3,39	1,023	1,291	0,171	0,0818
A03	4,53	2,37	0,595	0,518	0,306	0,0404
A04	2,84	2,35	0,804	0,738	0,1515	0,0825

Uno de los mayores problemas relacionados con la agregación de asfaltenos es el aumento de la viscosidad [72,73], lo que provoca importantes problemas en el transporte, aumentando el coste de producción. La Figura 1.9 muestra la viscosidad de cada asfalteno en heptano y tolueno calculada por la ecuación de relación de Einstein para la viscosidad (Ecuación (4)). Las viscosidades de heptano y tolueno a 300 K son 0,389 cP y 0,55 cP, respectivamente (Tabla 1.2). A continuación estudiamos cómo la presencia de asfaltenos afecta a su viscosidad base, incrementándola en cierta medida. Al final de las simulaciones de los asfaltenos A01 y A03 se manifiesta que la viscosidad de la solución en heptano es muy superior a la obtenida en tolueno. Esto se debe a una agregación más significativa en el heptano que en el tolueno, por lo que la viscosidad base del heptano logra superar a la del tolueno.

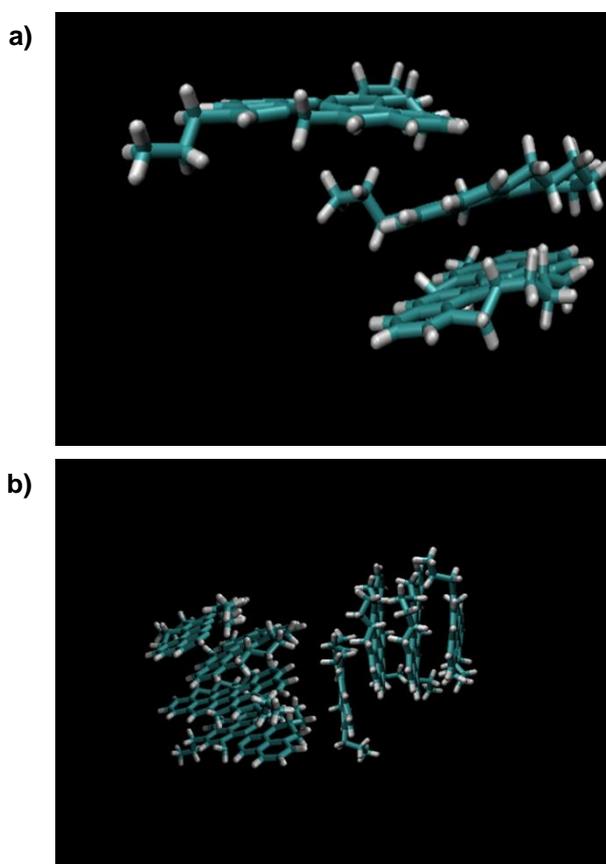
Las viscosidades promedio a través de la simulación se pueden comparar en la Tabla 1.5. Sin embargo, los asfaltenos A02 y A04 muestran viscosidades similares en heptano y tolueno al final de la simulación. Aunque sus agregaciones en heptano son más elevadas que las agregaciones en tolueno, esto no es suficiente para que una dispersión hecha en heptano supere la viscosidad de la mezcla de asfalteno en tolueno. Hay que tener en cuenta que la viscosidad base del heptano es inferior a la del tolueno para una misma temperatura. Los asfaltenos se encontraban en una concentración de alrededor del 10% de fracción en masa, por lo que estas son las causas de la igualdad de viscosidad en ambos solventes cuando se ponen asfaltenos. El asfalteno A02 tiene una viscosidad superior a la del A04 en ambos solventes; esto está en línea con la Figura 1.9, considerando su agregación más significativa relacionada con la baja agregación en A02.



**Figura 1.9.** Viscosidad de los asfaltenos A01, A02, A03 y A04 en heptano (negro) y tolueno (rojo) a través del tiempo de simulación. Las líneas verde y azul representan la viscosidad del heptano puro y tolueno a 300 K.

Podemos dividir la agregación de los ocho asfaltenos en tres etapas. (1) Dos moléculas de asfalto se unen ( $g_z = 2$ ). (2) Dos agregados se unen para formar un nanoagregado de cuatro moléculas ( $g_z = 4$ ). (3) Finalmente, los dos agregados grandes se unen para formar un nanoagregado más grande de ocho moléculas. Los asfaltenos se apilan en tres configuraciones principales: Offset (desplazamiento cara a cara) (ver Figura 1.10a), parallel (cara a cara) y T-shaped (cara a borde en forma de T) (ver Figura 1.10b) [74]. Además, el modelo de Yen-Mullins prevé que la agregación estará mediada por varias interacciones  $\pi-\pi$  y el apilamiento aromático  $\pi-\sigma$  influenciado por las cadenas alifáticas e interacciones de dispersión: obedeciendo a este modelo en la primera y segunda etapa, los agregados de asfaltenos se forman por apilamiento mayoritariamente paralelo (cara a cara). En la tercera etapa, el nanoagregado final de 8 asfaltenos se forma en forma de T (Figura 1.10b) [75]. Esto no es suficiente para provocar la precipitación de los asfaltenos, para ello se necesitan agregados con más de 25 moléculas. Entonces, tal y como lo describe el modelo de Yen-Mullins, los asfaltenos pueden formar nanoagregados que consisten en 5-10 moléculas sin precipitar, en concentraciones superiores a la concentración crítica de nanoagregados “critical nanoaggregate concentration” (CNAC), estas moléculas forman estructuras agregadas más grandes que conducen a la floculación. Existe una gran variedad de estudios que hablan del CNAC [24,76,77]. Esto ocurre a una concentración de aproximadamente  $10^{-4}$  molar ( $10^{-4}$  fracción másica).

Para el asfalteno A02 se observa una diferencia significativa. En el heptano se forman hasta 8 agregados para la molécula A02 a lo largo de la simulación, pero a diferencia que en el asfalteno A01, estos agregados no son estables y se descomponen nuevamente en cuatro. El mismo fenómeno se observa en el tolueno, donde las moléculas se agregan, pero la inestabilidad las dispersa de nuevo. Por tanto, tiene una agregación media en heptano de 4,23 y tolueno de 3,39. Esto va en contra de lo indicado en la Figura 1.5 del perfil sigma; de acuerdo con este gráfico, el asfalteno A02 debería ser disuelto en heptano y agregarse en tolueno, pero, como han señalado varios autores, la agregación más significativa en heptano viene dada por la fuerza de las atracciones  $\pi$ - $\pi$  de los anillos aromáticos entre asfaltenos [2,78]. Esta conclusión está de acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos [21].



**Figura 1.10.** Asfalteno A01: (a) agregación cara a cara producida por las interacciones  $\pi$ - $\pi$  y (b) Etapa 3 del proceso de agregación formando un nanoagregado de 8 asfaltenos en forma de T.

El asfalteno A03 tiene un comportamiento similar al asfalteno A01, aunque la agregación media de este asfalteno (4,53) es ligeramente inferior a la del A01 en heptano (ver Tabla 1.5). La aromaticidad ligeramente superior en A01 juega un papel fundamental en esta mayor tendencia a la agregación respecto A03, como muestran varios artículos [79]. La aromaticidad parece ser un factor más determinante que la geometría, mientras que A01 tiene geometría continental, A03 tiene geometría de archipiélago.

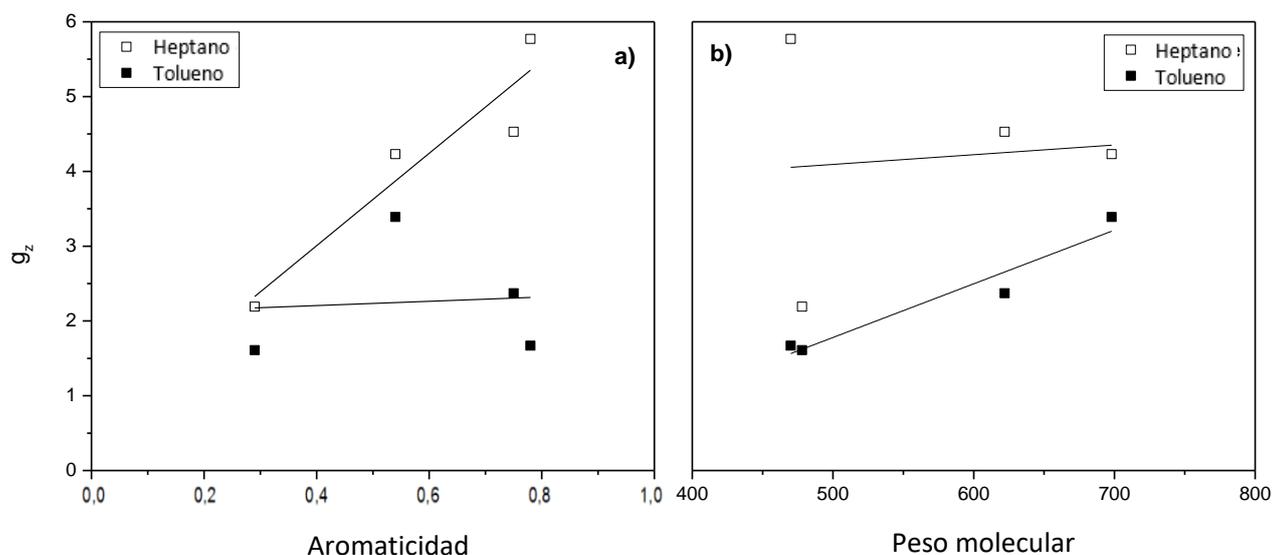
## CAPÍTULO 1

La molécula A04, de bajo peso molecular y baja aromaticidad, tiene una estructura más parecida a una resina que a un asfalteno. Sus grandes cadenas alifáticas y su baja aromaticidad conducen a una baja agregación en heptano. Se obtienen resultados similares en tolueno debido a las interacciones entre el anillo de tolueno y los dos anillos de la molécula A04, lo que hace que la agregación sea insignificante.

Estas agregaciones promedio, como se observa, están en línea con los coeficientes de difusión enumerados en la Tabla 1.5. Estas moléculas muestran una dependencia significativa de la agregación con el número de hidrocarburos aromáticos policíclicos y la cantidad de alcanos; este es un factor fundamental y concuerda con otros estudios [80].

Los coeficientes de difusión se calcularon obteniendo el desplazamiento cuadrático medio de los centros de masa. Existe una clara relación entre una mayor tendencia a la agregación y un mayor coeficiente de difusión. El coeficiente de difusión no es constante a lo largo de la simulación, y dependerá del estado de agregación en cada momento. Cuanto menor sea la tendencia a formar agregados, más estable será el sistema y se obtendrá una difusión más lenta de las partículas al comienzo de la simulación respecto a si el sistema es inestable. En sistemas inestables al inicio de la simulación los asfaltenos que van a precipitar están separados, al iniciar la simulación tenderán a juntarse y precipitar, esto hará que el coeficiente de difusión sea mayor respecto a si el sistema es estable. Sin embargo, una vez los asfaltenos hayan precipitado, el gran coágulo formado tendrá mayores dificultades para moverse y desplazarse. Por ese motivo un sistema estable en el que los asfaltenos no hayan precipitado tendrá mayor coeficiente de difusión que otro donde se hayan formado grandes agregados que tengan mayor dificultad de movimiento [48].

La Figura 1.11 muestra los números de agregación de los asfaltenos frente a la aromaticidad y el peso molecular. Se obtiene un comportamiento muy diferente en heptano y tolueno. De acuerdo con la Figura 1.11a, se obtiene una tendencia lineal clara para el número de agregación de asfaltenos en heptano, y una mayor aromaticidad conduce a valores más altos de agregación. Sin embargo, tal comportamiento es diferente en tolueno, y no hay una tendencia lineal clara ni una tendencia creciente con la aromaticidad. Esto es lógico pues el tolueno al ser un solvente aromático, la mayor aromaticidad mejorará la interacción entre este y el asfalteno, por ello que una molécula se agregue en él, dependerá más bien de otros parámetros como parámetros geométricos. La Figura 1.11b muestra lo contrario para el efecto del peso molecular. Se obtiene una tendencia lineal clara para el número de agregación de asfaltenos en tolueno, y un mayor peso molecular conduce a valores más altos de agregación. Sin embargo, dicho comportamiento es diferente en el heptano y no existe una tendencia lineal clara ni una tendencia creciente con el peso molecular.

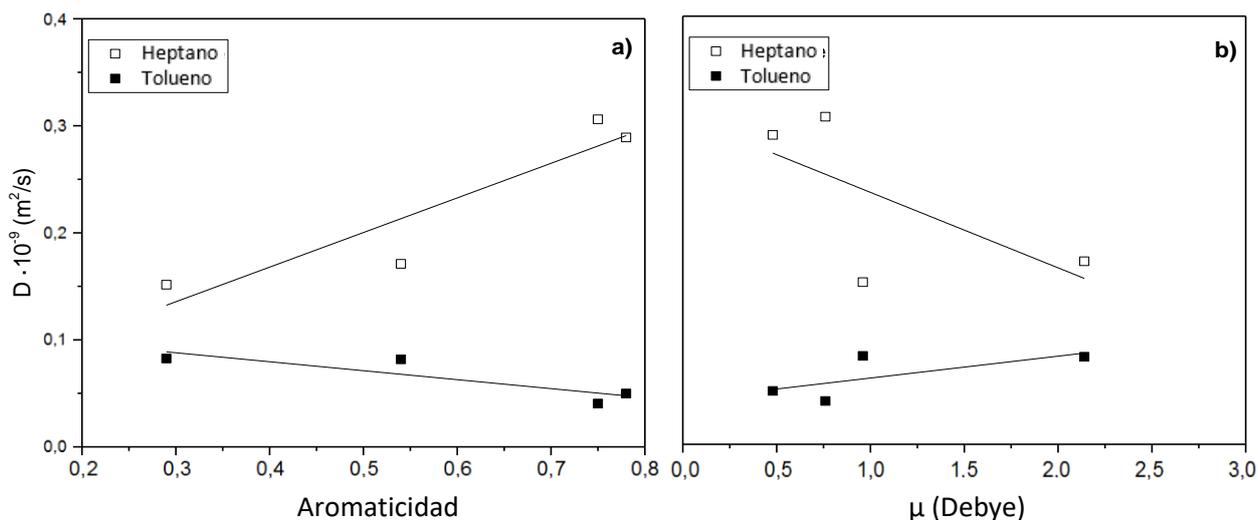


**Figura 1.9.** Números de agregación promedio,  $g_z$ , de asfaltenos frente a la aromaticidad (a) y peso molecular (b).

La Figura 1.12 muestra el coeficiente de difusión de los asfaltenos frente a la aromaticidad y frente al momento dipolar. Los asfaltenos procedentes de los crudos más inestables son generalmente más polares y aromáticos que los obtenidos de depósitos estables; por lo tanto, se cree que la aromaticidad y la polaridad explican la inestabilidad de algunos asfaltenos en los crudos. Por ello, varios autores han debatido y estudiado la influencia de la polaridad y aromaticidad en la agregación de asfaltenos [81]. Recientemente, varios estudios significativos han demostrado que el factor más crítico en la agregación es la aromaticidad. Esto es consistente con los resultados que se muestran en la Tabla 1.5 y la Figura 1.10. Se ha comprobado que la agregación tiene un alto nivel de relación con el coeficiente de difusión, y cuanto mayor sea el coeficiente de difusión, la agregación tiende a aumentar. La Figura 1.12a muestra el coeficiente de difusión en función de la aromaticidad. Se puede observar un aumento aparente en la difusión a medida que aumenta la aromaticidad y, por tanto, a medida que aumenta la agregación. La molécula de mayor aromaticidad (A01) tiene un coeficiente de difusión ligeramente menor que la segunda (A03), pero su agregación es más significativa que la obtenida en A03, como se muestra en la Tabla 1.5. La Figura 1.12b muestra el coeficiente de difusión en función de la polaridad, y no se puede obtener una relación clara entre ambas propiedades. Cuando el solvente es heptano, parece como si la difusión intentara disminuir a medida que aumenta la polaridad, lo cual es totalmente inesperado y va en contra de cualquier teoría química. Claramente, no se puede obtener una respuesta concluyente con estos resultados. En la molécula A02, el azufre unido al carbono genera una alta polaridad en la molécula creando una deficiencia de electrones en el azufre. C14 es el átomo más electronegativo con una carga parcial de Mulliken de (-0,894e), mientras que S es el más electropositivo (0,859e). La presencia de este azufre le da a la molécula una polaridad de 2,14 D; esto provoca que la molécula pueda interactuar con otras moléculas polares como el tolueno, impidiendo

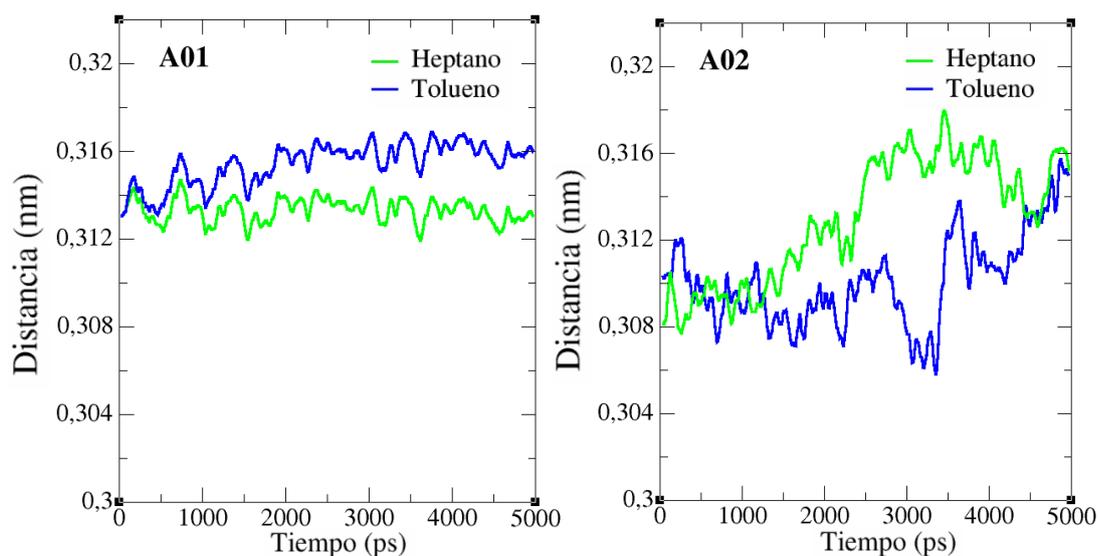
## CAPÍTULO 1

su agregación. También puede tener fuerzas de Van der Waals con otras moléculas no polares. Pero como se muestra en la Figura 1.12 y de acuerdo con la Tabla 1.5, esta polaridad no parece influir significativamente en la agregación de la molécula y su coeficiente de difusión, y esto está de acuerdo con los resultados de otros investigadores [70,71]. Si el azufre hubiera estado presente en algún anillo aromático en lugar de en una cadena alifática, se esperaría que la agregación se redujera significativamente.



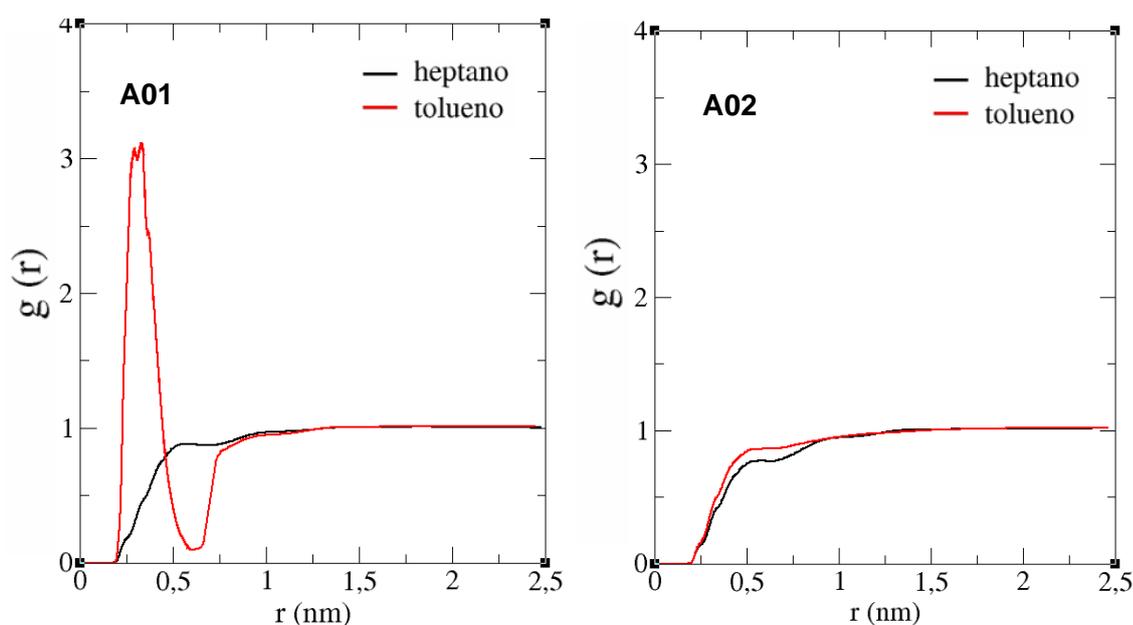
**Figura 1.10.** Coeficiente de difusión,  $D$ , de asfaltenos frente a la aromaticidad (a) y frente al momento dipolar,  $\mu$  (b).

Con el estudio de la distancia media entre átomos se puede conocer una situación media en todo el cuadro de simulación [72]. Se podrían detectar nuevas estructuras y formaciones aplicando esta distancia promedio. Como muestra la Figura 1.13a, las distancias promedio entre los asfaltenos A01 en tolueno (0,316 nm) son mayores mediante simulación que en heptano (0,311 nm). Una mayor agregación explica esta diferencia de distancia entre los centros de masa en heptano que en tolueno, donde los asfaltenos del sistema son más dispersos y homogéneos. Comparando estos resultados con el asfaltano A02 (Figura 1.13b) se puede ver como la distancia media en tolueno y heptano es prácticamente la misma al principio y al final de la simulación. Sin embargo, el desarrollo en el medio es diferente. Este resultado es el esperado según la Tabla 1.5, donde se ha demostrado que la agregación de esta molécula en heptano y tolueno es prácticamente la misma.



**Figura 1.11.** Distancia promedio entre las moléculas de asfalto A01 y A02 en heptano y tolueno

El comportamiento molecular de los asfaltenos A01 y A02 frente a los dos solventes utilizados se puede observar en la Figura 1.14. La función de distribución radial (RDF)  $g(r)$  de los asfaltenos A02 no muestra ningún pico en heptano y tolueno, lo que indica un cierto nivel de incompatibilidad con el solvente (el mismo comportamiento se obtuvo para A04). En contraste, el RDF de asfalto A01 muestra un pico prominente en tolueno. Esto indica un alto grado de atracción y solubilidad entre la molécula A01 y el tolueno (se observó un comportamiento similar para A03). Para A02, el resultado mostrado en heptano muestra una mayor tendencia a la orientación en este solvente, pero la diferencia es pequeña.



**Figura 1.124.** Función de distribución radial de los asfaltenos A01 y A02 en heptano y tolueno

## CAPÍTULO 1

Para establecer una dependencia entre las diversas características que han sido estudiadas como la aromaticidad y el peso molecular de la molécula de asfalteno, la viscosidad del solvente y el número de agregación se consideraron efectos esenciales para explicar la viscosidad y el coeficiente de difusión. Se consideraron varias ecuaciones empíricas, incluyendo principalmente términos lineales, los mejores resultados se obtuvieron con la Ecuación (20):

$$\eta_{\text{corr}} = a + b \cdot Ar_i + c \cdot M_i + d \cdot \eta_0 + e \cdot g_z + f \cdot (Ar_i \cdot M_i)^2 \quad (20a)$$

$$D_{\text{corr}} = a + b \cdot Ar_i + c \cdot M_i + d \cdot \eta_0 + e \cdot g_z + f \cdot (Ar_i \cdot M_i)^2 \quad (20b)$$

donde  $Ar_i$  y  $M_i$  son la aromaticidad y el peso molecular del asfalteno respectivamente, que se dan en la Tabla 1.1,  $\eta_0$  es la viscosidad del solvente, que se da en la Tabla 1.2, y  $g_z$  es el número de agregación que se muestra en la Tabla 1.5, a-f son parámetros de ajuste determinados por la minimización de la desviación estándar entre los valores simulados y correlacionados. A pesar de los efectos aparentes presentados en la Figura 1.11 para el número de agregación en términos de aromaticidad y peso molecular, no fue posible encontrar una correlación general para la descripción de dicha propiedad para todos los sistemas.

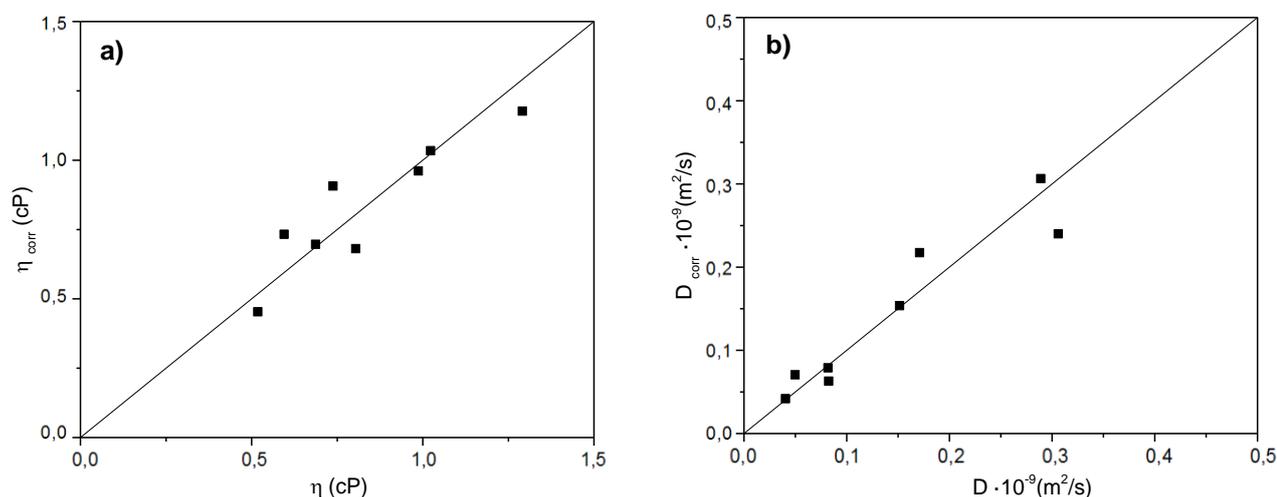
Incluso cuando algunos puntos presentan alta desviación, la correlación obtenida puede considerarse suficientemente precisa. La Tabla 1.6 enumera los parámetros ajustados para la Ecuación (20a) y (20b) y las desviaciones estándar obtenidas. La Figura 1.15 traza los valores correlacionados frente a los valores dinámicos moleculares para las propiedades de viscosidad y coeficientes de difusión.

**Tabla 1.6.** Resultados de la correlación de viscosidad y coeficientes de difusión: parámetros obtenidos y desviación estándar.

	A	b	c	d	E	f	$\sigma$
Equation (13a)	-2,07	1,891	$3,65 \cdot 10^{-3}$	1,07	0,112	$-8,99 \cdot 10^{-6}$	0,069
Equation (13b)	0,63	-0,397	$-6,7 \cdot 10^{-4}$	-0,42	$5,1 \cdot 10^{-2}$	$1,29 \cdot 10^{-6}$	0,027

Los valores positivos para los parámetros b al d de la Ecuación (20a) representan un incremento en la viscosidad de la mezcla cuando se incrementa la aromaticidad o el peso molecular del asfalteno o la viscosidad del medio. Sin embargo, como era de esperar, el coeficiente de difusión muestra una tendencia opuesta ya que disminuye al aumentar la aromaticidad, el peso molecular y la viscosidad del medio. Como se discutió anteriormente, debido a que el parámetro “e” es positivo para ambas correlaciones, el aumento de la agregación conduce a un aumento de la viscosidad y del coeficiente de difusión. Esto también está relacionado con el tiempo de simulación; Los coeficientes de difusión se obtuvieron al comienzo de la simulación, por lo que se obtuvieron datos más altos para moléculas inestables que tendían a agregarse. Como se ha explicado anteriormente, una vez las partículas se agregan su coeficiente de difusión disminuye por lo que largos tiempos de simulación proporcionarán coeficientes de difusión más bajos en soluciones inestables.

Estos resultados que se han mostrado corresponden a simulaciones de DM utilizando un modelo atomístico, donde el coste computacional es alto. En el apartado 3.4, se mostrará el modelo CG que tiene como finalidad disminuir los grados de libertad y hacer que la simulación tenga un coste computacional menor.



**Figura 1.135.** Valores de viscosidad,  $\eta$  (a), y coeficientes de difusión,  $D$  (b), calculados por la Ecuación (20) frente a los obtenidos por dinámica molecular.

### 3.3 Comparación entre COSMO-RS y dinámica molecular

La primera comparativa entre el método de mecánica cuántica COSMO-RS y los resultados de DM obtenidos por método atomístico debe realizarse comparando la forma de los perfiles- $\sigma$  obtenidos respecto los resultados de agregación de .DM. Como se mencionó anteriormente, el perfil- $\sigma$  para el heptano es bastante diferente al de A01 y A03, pero más similar al de A02 y A04. De acuerdo con esto, la función de similitud,  $S_{ij}$ , presentó valores de acuerdo con las formas de los perfiles- $\sigma$ , con valores para A02 y A04 superiores a los de A01 y A03. Tenga en cuenta que las diferencias en la función  $S_{ij}$  no son tan altas como se esperaba debido a la forma del perfil- $\sigma$ . Tal descripción concuerda con los resultados de DM que predicen una alta agregación para las moléculas A01 y A03 y menor para las moléculas A02 y A04. Pero aun así, la agregación es relativamente alta.

Para el tolueno se obtiene el comportamiento contrario, el perfil- $\sigma$  es similar al de A01 y A03, y diferente al de A02 y A04, por tanto los valores de  $S_{ij}$  fueron mayores para el tolueno en las cuatro moléculas de asfalto. En consecuencia, aunque no tienen perfiles sigma similares (Figura 1.5), las interacciones entre el anillo de tolueno y los anillos de las moléculas de asfalto hacen que la agregación sea mucho menor, prácticamente despreciable, además, hay que añadir el factor de repulsión estérica que produce cadenas alifáticas. Se espera que la DM dé una mejor descripción de los procesos de agregación en este tipo de casos que los cálculos cuánticos.

La aromaticidad dada por COSMO, el volumen molecular de las moléculas de asfalto, la función de similitud y el número de agregación se consideraron los efectos más importantes para

## CAPÍTULO 1

explicar la agregación, la viscosidad y el coeficiente de difusión. Siguiendo un procedimiento similar al anterior para establecer una dependencia entre propiedades, se intentaron sustituir las propiedades estructurales de asfaltenos y solventes por parámetros COSMO. Para ello, se hicieron las mismas consideraciones funcionales que la de la Ecuación 20, y la ecuación final viene dada por la Ecuación (21):

$$\eta_{\text{corr}} = a + b \cdot \text{Ar}'_i + c \cdot V_i + d \cdot S_{ij} + e \cdot g_z + f \cdot (\text{Ar}'_i \cdot V_i)^2 \quad (21a)$$

$$D_{\text{corr}} = a + b \cdot \text{Ar}'_i + c \cdot V_i + d \cdot S_{ij} + e \cdot g_z + f \cdot (\text{Ar}'_i \cdot V_i)^2 \quad (21b)$$

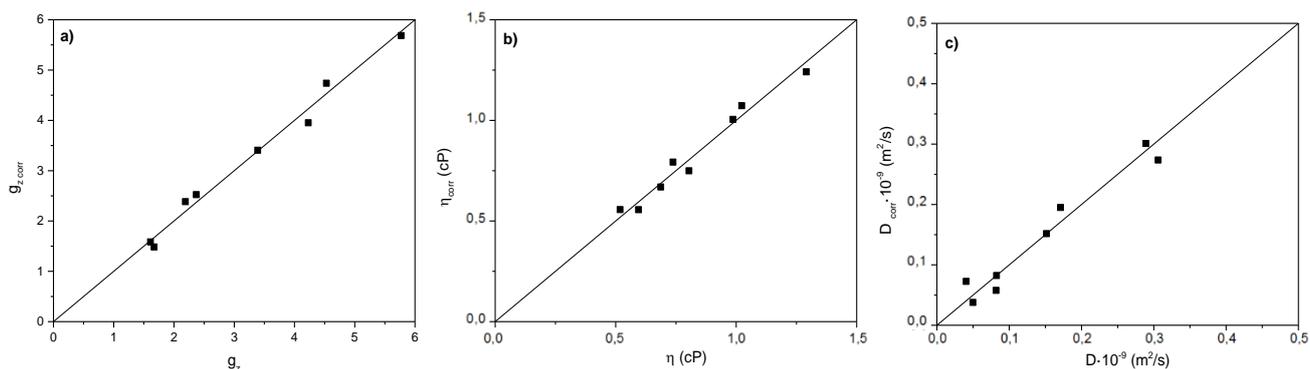
$$g_{z,\text{corr}} = a + c \cdot V_i + d \cdot S_{ij} + f \cdot (V_i \cdot S_{ij})^2 \quad (21c)$$

Donde  $\text{Ar}'_i$  y  $V_i$  son respectivamente la aromaticidad y el volumen molecular del asfalteno dados por COSMO, datos que se recogen en la Tabla 1.4.  $S_{ij}$  es la similitud entre el asfalteno y el solvente, que también se da en la Tabla 1.4, y  $g_z$  es el número de agregación promedio que se da en la Tabla 1.5, mientras que a-f son parámetros de ajuste determinados por la minimización de la desviación estándar entre los valores experimentales y correlacionados. La Tabla 1.7 enumera los valores de los parámetros ajustados para cada Ecuación, (21a), (21b) y (21c) y las desviaciones estándar obtenidas. La Figura 1.16 traza los valores correlacionados frente a los valores dinámicos moleculares para las propiedades de los coeficientes de agregación, viscosidad y difusión.

**Tabla 1.7.** Resultados de la correlación de los coeficientes de agregación, viscosidad y difusión en función de los parámetros COSMO: parámetros y desviación estándar.

	a	b	c	d	e	f	$\sigma$
Equation (14a)	-2,51	1,44	$1,34 \cdot 10^{-3}$	1,73	0,25	$-4,27 \cdot 10^{-6}$	0,045
Equation (14b)	0,81	-0,18	$-1,16 \cdot 10^{-4}$	-0,061	$4,19 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-7}$	0,022
Equation (14c)	15,86	-	$-5,35 \cdot 10^{-3}$	-13,7	-	$6,81 \cdot 10^{-6}$	0,18

Los signos de los parámetros b a d en las Ecuaciones (21a) y (21b) son las mismas que las de las Ecuaciones (20a) y (20b) con implicaciones similares. Siempre que las desviaciones estándar sean más bajas para las nuevas correlaciones, se debe preferir las propiedades de COSMO para caracterizar los asfaltenos y el solvente. Es necesario señalar que la muy diferente función de similitud reemplazó con éxito la viscosidad del solvente.

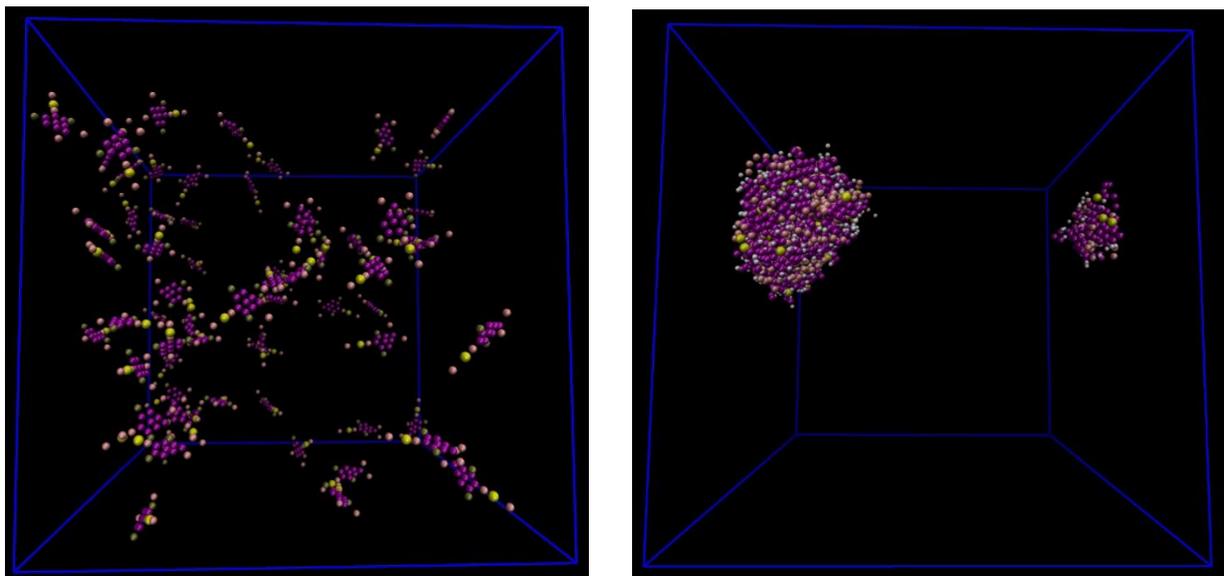


**Figura 1.146.** Valor de número de agregación,  $g_z$ . (a), viscosidad,  $\eta$  (b), and coeficiente de difusión,  $D$  (c) calculados por la Ecuación (15) frente aquellos obtenidos por dinámica molecular.

Como se sugirió anteriormente, los valores de  $g_z$  se describen correctamente considerando el tamaño molecular ( $V_i$ ) y la similitud con el solvente ( $S_{ij}$ ). Valores negativos para los parámetros b y d de la Ecuación (21a) representan una disminución en la agregación con el tamaño molecular y la similitud con el solvente, esto último en concordancia con lo discutido anteriormente.

### 3.4 Resultados de dinámica molecular (método “Coarse Grain”)

Con el fin de disminuir el coste computacional y poder hacer simulaciones a mayor escala, se desarrolló una simulación de CG para el asfalteno A02. Los coeficientes de difusión obtenidos fueron del mismo rango de magnitud que los obtenidos del método atómico. Además los valores de Mie potencial ya habían sido validados por trabajos anteriores [66]. La simulación tuvo una duración de 250 ns, 12,5 veces mayor que la simulación atómica. Además el volumen de simulación fue 9 veces mayor. Aun así la simulación tardó menos tiempo que lo que tardaban en realizarse las simulaciones atómicas (2 días aproximadamente), gracias a la gran disminución de grados de libertad del sistema. La Figura 1.17 muestra el aspecto de la simulación en su estado inicial y final. Al inicio todos los asfaltenos están dispersos y tras 250 ns todos ellos forman un gran flóculo con alta estabilidad dentro del sistema. Esta simulación nos permite trabajar con sistemas a mayor escala para ver tendencias de comportamiento, sin embargo, dificulta el estudio de las interacciones a nivel individual, y ver cuales son las principales fuerzas que rigen el comportamiento de agregación.



**Figura 1.157.** A) Estado inicial de la simulación de CG con 65 moléculas de A02. B) Estado final de la simulación con la formación de un gran coágulo.

La Figura 1.18 muestra el número de agregación promedio de asfaltenos A02 durante la simulación de CG de DM en heptano. La agregación de asfaltenos se puede dividir en tres etapas:

- (1) En la primera etapa, las moléculas de asfaltenos comienzan a formar nanoagregados con  $g_z$  entre 4–10 moléculas por nanoagregado.
- (2) En la segunda etapa, 2–3 nanoagregados se unen y forman un grupo grande, de esa forma  $g_z$  aumenta a 25–30. Etapa conocida como coagulación,
- (3) En la etapa final, más nanoagregados se agregan al coágulo formado, de esa forma los asfaltenos floculan o precipitan con  $g_z > 30$ .

Como vemos en la Figura 1.18, la nanoagregación es un proceso que transcurre durante aproximadamente los 100 primeros ns de simulación. La coagulación es un proceso mucho más rápido que apenas dura 50 ns, y a partir de ahí comienza la floculación donde los asfaltenos forman flóculos estables que posiblemente precipiten en el medio.

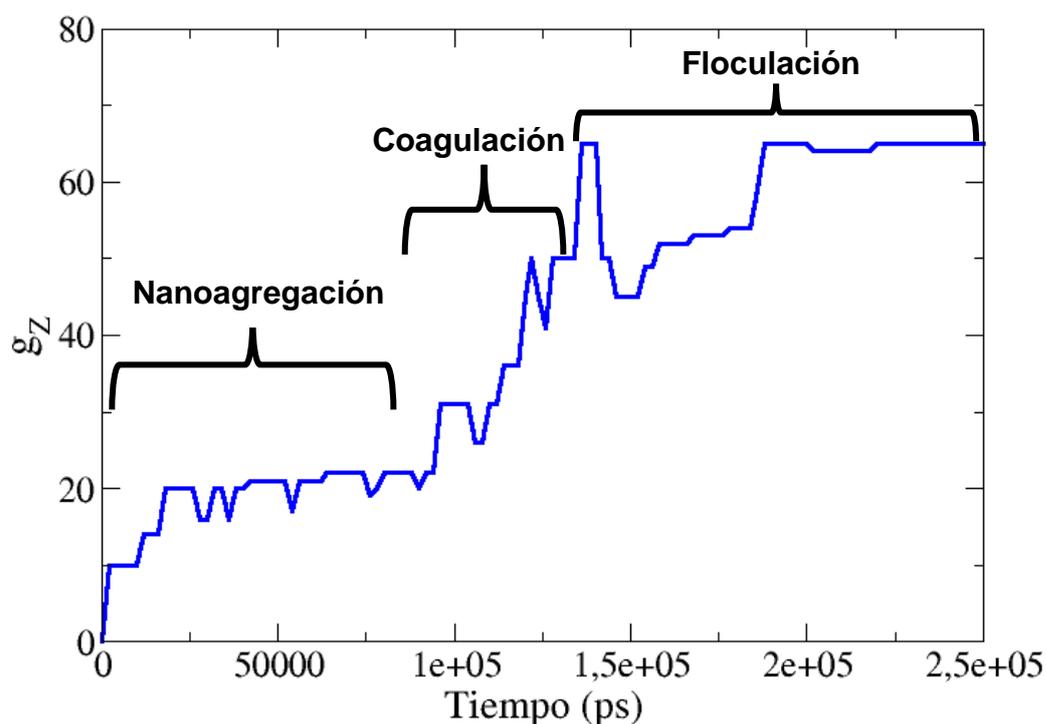


Figura 1.18. Agregación promedio de asfaltenos a lo largo de la simulación usando la metodología CG.

### 3.5 Uso de líquidos iónicos como agentes antiagregantes de asfaltenos

Como se comentó en el apartado 2.7, los LIs han ganado interés como dispersantes de asfaltenos. Para medir ese comportamiento, inicialmente se midió la viscosidad de un crudo pesado CX1 diluyéndolo en un 5% de tolueno. A continuación, con el fin de intentar disminuir la viscosidad, dos LIs fueron utilizados de forma separada, mezclándolos con el crudo con un porcentaje en peso bajo (0,5 % en peso). Estos LIs han sido estudiados con anterioridad por otros autores y han sido considerados como buenos dispersantes de los asfaltenos [39,82]. El tipo de estructura y el tamaño del catión de los LIs influyen en su capacidad para dispersar y disolver los asfaltenos de acuerdo con las diferentes interacciones moleculares que gobiernan el comportamiento de miscibilidad como son las fuerzas de Van der Waals, las interacciones  $\pi-\pi$  y catión- $\pi$ .

Como puede observarse en la Tabla 1.8 en la columna de experimentos, esta viscosidad disminuyó entre el 13-15% con el uso de ambos LIs. El [EMIm][Cl] presentó una disminución un poco mayor al [BMIm][Cl], quizás debido a la presencia de una cadena alifática más grande en el catión del [BMIm][Cl].

Esta disminución de la viscosidad quiso ser estudiada mediante DM para observar que ocurre a nivel molecular. En la Tabla 1.8 también se comparan las viscosidades de DM en cP. Esas viscosidades obtenidas por DM no son comparables en magnitud a la viscosidad experimental pues no se simulaba un crudo real, sino asfaltenos en heptano y en tolueno. La comparación que se puede

## CAPÍTULO 1

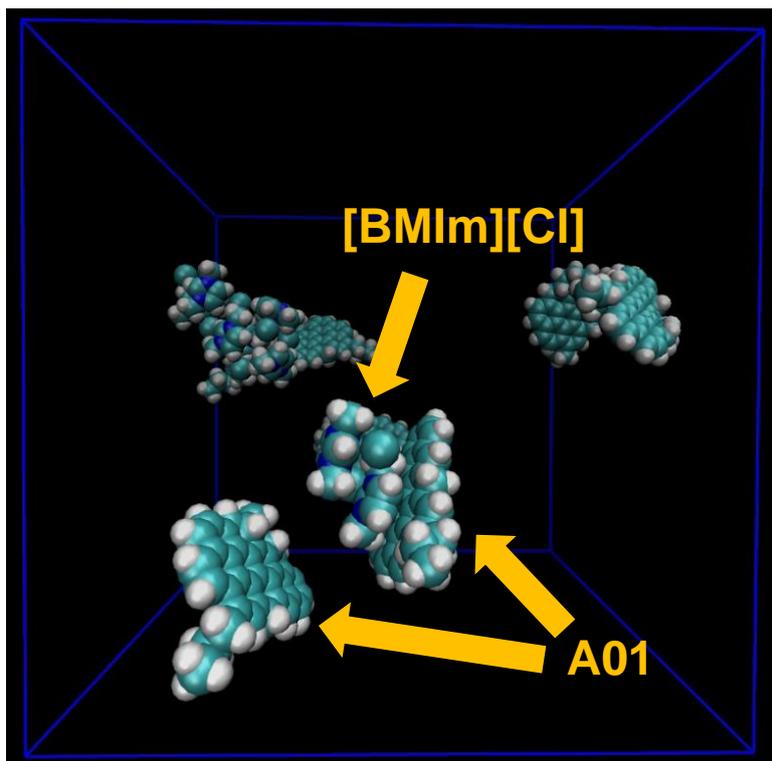
hacer es solo a nivel cualitativo para ver si se pueden extraer conclusiones del método de agregación o dispersión de los asfaltenos cuando se usan LIs.

En la DM es especialmente interesante el resultado para el heptano donde la viscosidad se ve reducida entorno al 10% cuando se usan LIs respecto la viscosidad inicial sin ellos. Sin embargo en la simulación en tolueno la viscosidad apenas se ve modificada. Esto como se comentará a continuación está altamente relacionado con la agregación. En la simulación de tolueno para el asfalteno A01 la agregación promedio apenas era 1,66, es por ello que la presencia del líquido iónico no influye en mucho a la viscosidad pues no previene ninguna agregación.

**Tabla 1.8.** Resultados experimentales y de simulación obtenidos para la viscosidad

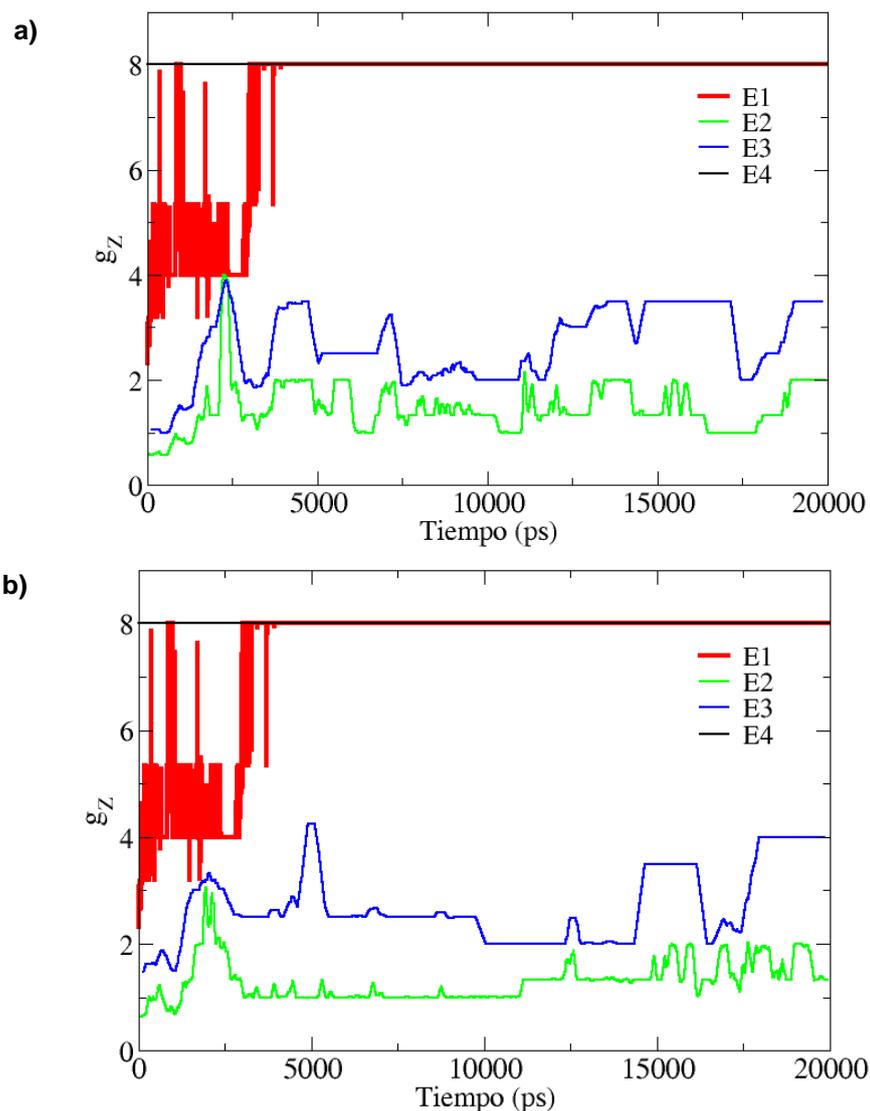
Experimentos	cP	Simulación	cP	Simulación	cP
<b>CX1+5%TOLUENO</b>	1008 ( $\pm$ 5,04)	<b>A01+TOLUENO</b>	0,6871 ( $\pm$ 0,0021)	<b>A01+HEPTANO</b>	0,9870 ( $\pm$ 0,0030)
<b>CX1+5%TOL+[EMIm][Cl]</b>	871,40 ( $\pm$ 4,35)	<b>A01+TOL+[EMIm][Cl]</b>	0,6874 ( $\pm$ 0,0022)	<b>A01+HEP+[EMIm][Cl]</b>	0,8864 ( $\pm$ 0,0028)
<b>CX1+5%TOL+[BMIm][Cl]</b>	851,41 ( $\pm$ 4,25)	<b>A01+TOL+[BMIm][Cl]</b>	0,6883 ( $\pm$ 0,0020)	<b>A01+HEP+[BMIm][Cl]</b>	0,8987 ( $\pm$ 0,0029)

Como se observa en la Figura 1.19, donde se simula el asfalteno A01 en heptano junto al líquido iónico [BMIm][Cl], el proceso de agregación de los asfaltenos mediante la interacción  $\pi$ - $\pi$  es evitado por el líquido iónico. Esto es debido al anillo presente en el catión del LI, que es capaz de interactuar con la nube electrónica de los asfaltenos y de esa manera ayudar a un aumento de miscibilidad en el medio, evitando la agregación cara a cara. Se postula que la capacidad de interactuar con los asfaltenos está relacionada con las interacciones que incluyen enlaces de hidrógeno, interacciones  $\pi$ - $\pi$  y operaciones de transferencia de carga entre el LI y materiales de tipo asfalteno.



**Figura. 1.19.** Simulación de los asfaltenos A01 en heptano, junto la adición de [BMIm][Cl] donde el líquido iónico evita el proceso de agregación de dos asfaltenos.

La agregación promedio para la molécula A01 se estudia en la Figura 1.20, donde se pueden ver los resultados para cada uno de los experimentos. La Figura 1.20a muestra los resultados para el [EMIm][Cl] y la Figura 1.20b los resultados para el [BMIm][Cl]. Ambas figuras muestran el resultado mostrado anteriormente en la Figura 1.07 para la agregación del A01 en heptano sin añadir LI, que como se había visto, consigue de forma rápida la agregación de los 8 asfaltenos antes de llegar a 5 ns. El E2 muestra los resultados de agregación promedio añadiendo 8 moléculas de [EMIm][Cl] en a y 8 de [BMIm][Cl] en b. Lo mismo para E3 donde en lugar de 8 moléculas se pusieron solo 4. Como se puede ver la presencia de las 8 moléculas de líquido iónico estabilizan al asfalteno y reducen la agregación más del 70% durante los 20 ns de simulación. Como se ha explicado anteriormente esto es debido a la interacción del cation con los anillos del asfalteno. Si reducimos la cantidad de LI a la mitad, este efecto se ve reducido un 25% aproximadamente como se comprueba en las líneas azules de E3. Si añadimos el LI una vez los asfaltenos están agregados como se ve en E4, el LI no tiene suficiente fuerza como para desagregar los asfaltenos y permanecen los 8 asfaltenos agregados durante toda la simulación.

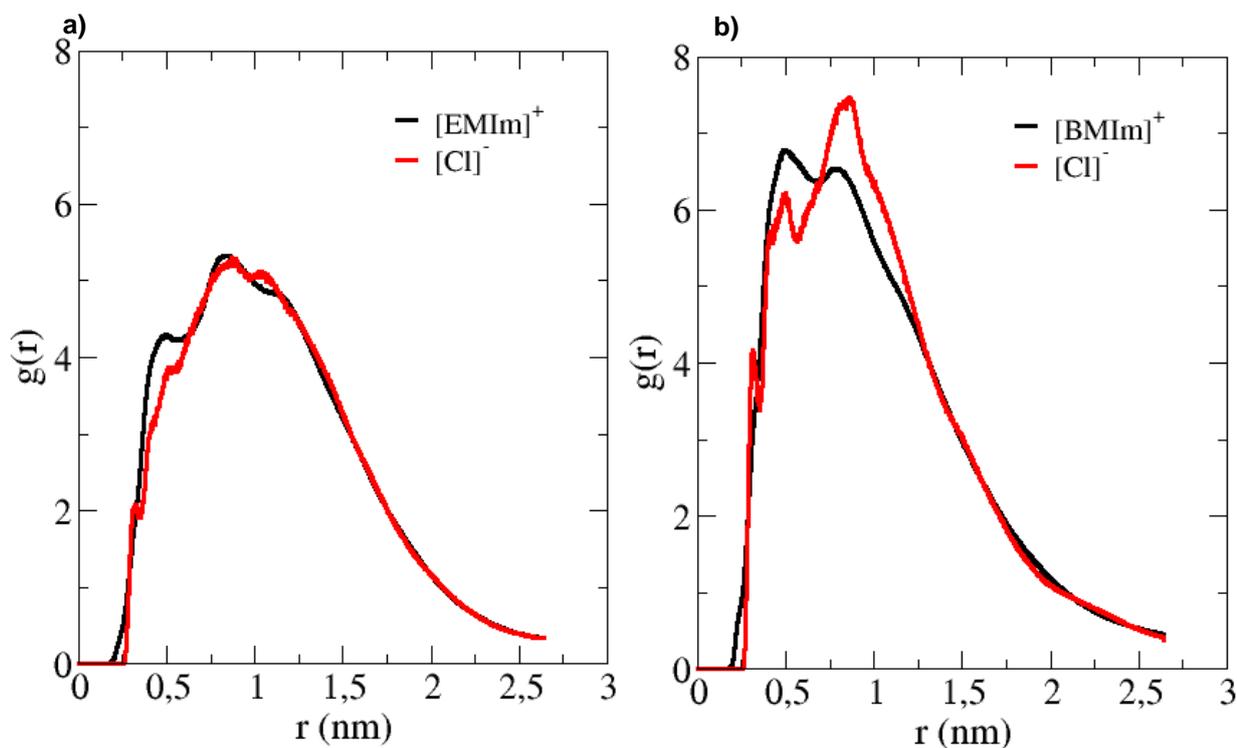


**Figura 1.20.** Agregación promedio para el asfalto A01 respecto al tiempo en: a) E1 heptano sin líquido iónico, E2 heptano con 8 moléculas de [EMIm][Cl], E3 heptano con 4 moléculas de [EMIm][Cl], E4 heptano con 8 moléculas de [EMIm][Cl] añadidas tras la agregación de las 8 moléculas de A01 b) E1 heptano sin líquido iónico, E2 heptano con 4 moléculas de [BMIm][Cl], E3 heptano con 8 moléculas de [BMIm][Cl], E4 heptano con 8 moléculas de [BMIm][Cl] añadidas tras la agregación de las 8 moléculas de A01.

Esto último que se ha dicho es de vital importancia si se quieren usar los LIs en la industria petrolera. Pues estos son capaces de estabilizar los asfaltenos antes de su agregación, con el fin de evitar su precipitación. Sin embargo, no son capaces de desagregar los asfaltenos una vez ya se han juntado, por tanto, no serían útiles para disolver precipitados de asfaltenos. Esto es debido a que la interacción  $\pi$ - $\pi$  es muy fuerte, y el LI no es capaz de situarse en medio de las dos caras unidas del asfalto. En la Figura 1.20 apenas hay diferencia entre la agregación promedio conseguida por el

[EMIm][Cl] (1,46 para 8 moléculas y 2,66 para 4) y la conseguida por el [BMIm][Cl] (1,29 para 8 moléculas y 2,66 para 4), esto es lógico pues ambas moléculas son muy parecidas, y aunque se obtienen resultados un poco distintos en viscosidad, su efecto sobre la agregación es similar.

En el proceso de miscibilidad de los asfaltenos en LIs, es interesante también conocer que parte del LI interacciona más con el asfalto. Para ello utilizamos la función de distribución radial del asfalto respecto al LI como se ve en la Figura 1.21.



**Figura 1.21.** Función de distribución radial para el asfalto A01 respecto a: a) [EMIm][Cl] b) [BMIm][Cl]

Observamos que las líneas tanto para el catión como para el anión son muy parecidas. La única diferencia es que el pico obtenido para el catión aparece un poco antes. Esto nos marca una mayor predisposición del catión hacia el asfalto que el anión. En esta función de distribución apenas hay diferencia entre ambos y eso es debido a que el anión  $[Cl]^-$  es muy pequeño y puede situarse también en medio del proceso de solubilidad del asfalto. Es por ello que aparece prácticamente a la misma distancia que el catión del A01. Pero con total seguridad la estructura que más influye en este proceso es la del catión, pues como se ha discutido anteriormente es el catión el que interacciona con las nubes electrónicas del asfalto para evitar el agregado. La estructura del anión por su parte influye en menos medida en este proceso y por ello algunos autores ya han demostrado que lo importante para conseguir un LI que evite el aumento de viscosidad por la agregación de asfaltenos es la elección del catión adecuado [43,83].

### 4 Conclusiones

Este capítulo propuso una comparación entre el modelo cuántico COSMO-RS y el uso de DM. El propósito es obtener parámetros de estudio del comportamiento de agregación de asfaltenos en diferentes solventes. Los modelos cuánticos pueden ser beneficiosos para obtener parámetros termodinámicos y predecir propiedades como puntos de fusión o viscosidad de compuestos puros. Aún así, implementar un estudio dinámico es más ventajoso para comprender los modelos de agregación. Esto se debe a que tiene una mejor aplicación de las fuerzas intermoleculares entre moléculas y la implementación de variaciones espacio-temporales. Por lo tanto, COSMO-RS ha predicho correctamente las tendencias de las moléculas A01 y A03, pero ha fallado al predecir las de las moléculas A02 y A04. Los resultados de COSMO-RS darían a pensar que la agregación de A02 y A04 es pequeña en heptano y sus solubilidades en tolueno serían bajas, lo cual es erróneo. Sin embargo, la DM a través de las fuerzas de Van der Waals y las interacciones  $\pi$ - $\pi$  predicen una agregación más significativa en heptano que en tolueno para ambas moléculas, lo cual se considera más acertado.

La influencia de diferentes estructuras moleculares en el comportamiento de agregación de los asfaltenos se estudió mediante simulaciones de DM, se analizaron los parámetros que más afectan al proceso de agregación:

- la aromaticidad es el parámetro de mayor influencia; una mayor aromaticidad supondría una mayor tendencia a la agregación en heptano y una mayor solubilidad en tolueno más sobresaliente debido a las interacciones que se generan entre los anillos aromáticos.
- La geometría molecular en archipiélago o estructura continental de asfaltenos no afecta significativamente este proceso.
- La presencia de cadenas alifáticas ayuda a mejorar la estabilidad de los asfaltenos y reduce el tamaño de los agregados, causados por las interacciones estéricas de estas cadenas.
- Otras propiedades moleculares, como la polaridad o la presencia de heteroátomos como el azufre, no afectan significativamente la formación de agregados.

Se obtuvieron altos coeficientes de difusión para soluciones inestables al inicio de la simulación; sin embargo, se espera que este coeficiente de difusión se reduzca una vez que se logre la agregación, lo que también provoca un aumento de la viscosidad. Para los sistemas estables se obtuvo al principio un coeficiente de difusión más bajo que los sistemas inestables. Aún así, no se espera que este coeficiente de difusión disminuya con el tiempo. Como consecuencia los sistemas estables mantienen una buena distribución de los asfaltenos en solución.

Finalmente, la experimentación con LI muestra la capacidad de estos para evitar la agregación de los asfaltenos y por ende reducir la viscosidad. Tanto los resultados experimentales como los datos obtenidos por simulación manifiestan esta tendencia. La DM nos muestra que el LI es capaz de situarse en mitad del proceso de agregación de dos asfaltenos, evitando que se produzca su agregación cara a cara por la interacción  $\pi$ - $\pi$ . El catión del LI se muestra como estructura fundamental para obtener una buena dispersión y su elección influirá en gran medida en el rendimiento obtenido.

## Bibliografía

- [1] E. Rogel, Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates, *Energy and Fuels*. (2000) 566–574. <https://doi.org/10.1021/ef990166p>.
- [2] M. Sedghi, L. Goual, W. Welch, J. Kubelka, Effect of asphaltene structure on association and aggregation using molecular dynamics, *J. Phys. Chem. B*. 117 (2013) 5765–5776. <https://doi.org/10.1021/jp401584u>.
- [3] L. Haraguchi, W. Loh, R.S. Mohamed, Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils, *J. Pet. Sci. Eng.* 32 (2001) 201–216.
- [4] G. Park, S. J., & Ali Mansoori, Aggregation and deposition of heavy organics in petroleum crudes., *Energy Source*. (1988) 10(2), 109-125.
- [5] M. Vafaie-Sefti, S.A. Mousavi-Dehghani, Application of association theory to the prediction of asphaltene deposition : Deposition due to natural depletion and miscible gas injection processes in petroleum reservoirs, *Fluid Phase Equilib.* 247 (2006) 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.06.019>.
- [6] J.J. Adams, Asphaltene Adsorption , a Literature Review, *Energy Fuels*. (2014). <https://doi.org/10.1021/ef500282p>.
- [7] T.E.O. Loughlin, F. Ngamassi, P. Mckay, S. Banerjee, Separation of Viscous Oil Emulsions Using Three-Dimensional Nanotetrapodal ZnO Membranes, *Energy and Fuels*. (2018). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00235>.
- [8] I. Gawel, D. Bociarska, P. Biskupski, Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua, *Appl. Catal. A Gen.* (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001>.
- [9] J. Ancheyta, M.S. Rana, V. Sa, J.A.I. Diaz, A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua, *Fuel*. 86 (2007) 1216–1231. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>.
- [10] S. Müller, Y. Liu, M. Vishnuvarthan, X. Sun, A.C. Van Veen, G.L. Haller, M. Sanchez-sanchez, J.A. Lercher, Coke formation and deactivation pathways on H-ZSM-5 in the conversion of methanol to olefins, *J. Catal.* 325 (2015) 48–59. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2015.02.013>.
- [11] O.C. Mullins, H. Sabbah, A.E. Pomerantz, A.B. Andrews, Y. Ruiz-morales, F. Mostow, R.

## CAPÍTULO 1

- Mcfarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R.M. Leblanc, J. Edwards, R.N. Zare, *Advances in Asphaltene Science and the Yen – Mullins Model*, *Energy and Fuels*. (2012). <https://doi.org/10.1021/ef300185p>.
- [12] E. Rogel, *Asphaltene Aggregation : A Molecular Thermodynamic Approach*, *Langmuir*. (2002) 1928–1937. <https://doi.org/10.1021/la0109415>.
- [13] B. Dabir, M. Sahimi, *Asphalt Flocculation and Deposition : I . The Onset of Precipitation*, *AIChE J.* (1996). <https://doi.org/10.1002/aic.690420104>.
- [14] T. Maqbool, S. Raha, M.P. Hoepfner, H.S. Fogler, *Modeling the Aggregation of Asphaltene Nanoaggregates in Crude Oil - Precipitant Systems*, *Energy and Fuels*. (2011) 1585–1596. <https://doi.org/10.1021/ef1014132>.
- [15] K.S. Wiehe, I. A., & Liang, *Asphaltenes, resins, and other petroleum macromolecules.*, *Fluid Phase Equilib.* 117(1–2) (1996) 201–210.
- [16] J.G. Moschopedis, S. E., Fryer, J. F., & Speight, *Investigation of the carbonyl functions in a resin fraction from Athabasca bitumen*, *Fuel*. 55(3) (1976) 184–186.
- [17] O.P. Ignasiak, T. M., & Strausz, *Reaction of Athabasca asphaltene with tetralin*, *Fuel*. 57(10) (1978) 617–621.
- [18] N.C. Tewari, K. C., Galya, L. G., Egan, K. M., & Li, *Calorimetric study of quinoline interaction with o-phenylphenol and coal-derived asphaltenes*, *Fuel*. 57(4) (1978) 245–249.
- [19] L. Goual, M. Sedghi, H. Zeng, F. Mostowfi, R. Mcfarlane, O.C. Mullins, *On the formation and properties of asphaltene nanoaggregates and clusters by DC-conductivity and centrifugation*, *Fuel*. 90 (2011) 2480–2490. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.025>.
- [20] S. Kokal, T. Tang, L. Schramm, S. Sayegh, *Electrokinetic and adsorption properties of asphaltenes*, *Colloids and Surfaces*. 94 (1995) 253–265.
- [21] P.O. Redelius, *Solubility parameters and bitumen*, *Fuel*. 79 (2000) 27–35. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00103-9](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00103-9).
- [22] B. Schuler, G. Meyer, D. Peña, O.C. Mullins, L. Gross, *Unraveling the Molecular Structures of Asphaltenes by Atomic Force Microscopy*, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 9870–9876. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04056>.
- [23] B. Schuler, S. Fatayer, G. Meyer, E. Rogel, M. Moir, Y. Zhang, M.R. Harper, A.E. Pomerantz,

- K.D. Bake, M. Witt, D. Peña, J.D. Kushnerick, O.C. Mullins, C. Ovalles, F.G.A. Van Den Berg, L. Gross, Heavy Oil Based Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy, *Energy and Fuels*. 31 (2017) 6856–6861. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00805>.
- [24] B. Schuler, Y. Zhang, F. Liu, A.E. Pomerantz, A.B. Andrews, L. Gross, V. Pauchard, S. Banerjee, O.C. Mullins, Overview of asphaltene nanostructures and thermodynamic applications, *Energy and Fuels*. 34 (2020) 15082–15105. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00874>.
- [25] T.F. Headen, E.S. Boek, Molecular Dynamics Simulations of Asphaltene Aggregation in Supercritical Carbon Dioxide with and without Limonene, *Energy and Fuels*. 25 (2011) 503–508. <https://doi.org/10.1021/ef1010397>.
- [26] E.S. Boek, D.S. Yakovlev, T.F. Headen, Quantitative Molecular Representation of Asphaltenes and Molecular Dynamics Simulation of Their Aggregation †, *Energy and Fuels*. (2009) 1209–1219. <https://doi.org/10.1021/ef800876b>.
- [27] J. Murgich, M. Jesús Rodríguez, Y. Aray, Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins, *Energy and Fuels*. 10 (1996) 68–76. <https://doi.org/10.1021/ef950112p>.
- [28] E. Rogel, Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 104(1) (1995) 85–93.
- [29] H. Groenzin, O.C. Mullins, Molecular size and structure of asphaltenes from various sources, *Energy and Fuels*. 14 (2000) 677–684. <https://doi.org/10.1021/ef990225z>.
- [30] L. Vicente, H. Pacheco-s, M. Martinez-magad, Application of molecular simulation to calculate miscibility of a model asphaltene molecule, *Fluid Phase Equilib.* 239 (2006) 100–106. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2005.11.001>.
- [31] A.N.M. Carauta, P.R. Seidl, E.C.A.N. Chrisman, D.O. Menechini, D.M. Silva, K.Z. Leal, S.M.C. De Menezes, W.F. De Souza, M.A.G. Teixeira, R.D.J. Rj, Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers, *Energy and Fuels*. (2005) 1245–1251. <https://doi.org/10.1021/ef049809d>.
- [32] C.G. Correia, P.R. Seidl, D.M. Silva, A.N.M. Carauta, Conformational search and dimerization study of average structures of asphaltenes, 755 (2005) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2005.02.063>.

## CAPÍTULO 1

- [33] T.F. Headen, E.S. Boek, G. Jackson, T.S. Totton, E.A. Müller, Simulation of Asphaltene Aggregation through Molecular Dynamics: Insights and Limitations, *Energy and Fuels*. 31 (2017) 1108–1125. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02161>.
- [34] A. Tirjoo, B. Bayati, H. Rezaei, M. Rahmati, Molecular dynamics simulations of asphaltene aggregation under different conditions, *J. Pet. Sci. Eng.* 177 (2019) 392–402. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.02.041>.
- [35] N. V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150. <https://doi.org/10.1039/b006677j>.
- [36] R.L. Martínez-Paloua, Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feedstocks: An industrial perspective, *Environ. Sci.* (2012). <https://doi.org/10.4135/9781412975704.n47>.
- [37] S. V Lyulin, A.D. Glova, S.G. Falkovich, V.A. Ivanov, V.M. Nazarychev, A. V Lyulin, Computer Simulation of Asphaltenes 1, *Pet. Chem.* 58 (2018) 983–1004. <https://doi.org/10.1134/S0965544118120149>.
- [38] I. Khan, M.L.S. Batista, P.J. Carvalho, M.N.B.F. Santos, J.R.B. Gomes, Vapor – Liquid Equilibria of Imidazolium Ionic Liquids with Cyano Containing Anions with Water and Ethanol, *J. Phys. Chem. B.* (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03324>.
- [39] A.D. Miranda, O. Mart, Z. Dom, J.M. Mart, J.M. Dom, Calculation of the Solubility Parameter by COSMO-RS Methods and Its Influence on Asphaltene – Ionic Liquid Interactions, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b05035>.
- [40] X. Kang, Z. Zhao, J. Qian, R.M. Afzal, Predicting the Viscosity of Ionic Liquids by the ELM Intelligence Algorithm, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2017). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02722>.
- [41] R. Ferro, S. Torrecilla, F. Rodri, Density and Molar Volume Predictions Using COSMO-RS for Ionic Liquids . An Approach to Solvent Design, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2007) 6041–6048. <https://doi.org/10.1021/ie070445x>.
- [42] M.R. Islam, Y. Hao, M. Wang, C.C. Chen, Prediction of Asphaltene Precipitation in Organic Solvents via COSMO-SAC, *Energy and Fuels*. 31 (2017) 8985–8996. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01129>.
- [43] R. Hernández-Bravo, A.D. Miranda, O. Martínez-Mora, Z. Domínguez, J.M. Martínez-Magadán,

- R. García-Chávez, J.M. Domínguez-Esquivel, Calculation of the Solubility Parameter by COSMO-RS Methods and Its Influence on Asphaltene-Ionic Liquid Interactions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 5107–5115. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b05035>.
- [44] J.M. Pacheco-Sánchez, J. H.; Álvarez-Ramírez, F.; Martínez-Magadán, Morphology of Aggregated Asphaltene Structural Models, *Energy Fuels*. 18 (2004) 1676–1686.
- [45] N.T. Headen, T. F.; Boek, E. S.; Skipper, Evidence for Asphaltene Nanoaggregation in Toluene and Heptane from Molecular Dynamics Simulations, *Energy Fuels*. 23 (2009) 1220–1229. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ef800872g>.
- [46] L. Zhang, M.L. Greenfield, Effects of Polymer Modification on Properties and Microstructure of Model Asphalt Systems, *Energy and Fuels*. (2008) 3363–3375. <https://doi.org/10.1021/ef700699p>.
- [47] M.L.G. L. Zhang, Relaxation time, diffusion, and viscosity analysis of model asphalt systems using molecular simulation, *J. Chem. Phys.* 127 (2007). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.2799189>.
- [48] K. Sonibare, L. Rathnayaka, L. Zhang, Comparison of CHARMM and OPLS-aa forcefield predictions for components in one model asphalt mixture, *Constr. Build. Mater.* 236 (2020) 117577. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117577>.
- [49] M.G. Martin, Comparison of the AMBER, CHARMM, COMPASS, GROMOS, OPLS, TraPPE and UFF force fields for prediction of vapor-liquid coexistence curves and liquid densities, *Fluid Phase Equilib.* 248 (2006) 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.07.014>.
- [50] L. Petridis, J.C. Smith, A Molecular Mechanics Force Field for Lignin, *J. Comput. Chem.* (2008). <https://doi.org/10.1002/jcc>.
- [51] D.J. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehar, Fox Gaussian 09, Revision D.01, 2009.
- [52] H. Berendsen, D. Vanderspoel, R. Vandrunen, GROMACS: a messagepassing parallel molecular dynamics implementation, *Comput. Phys. Commun.* 91 (1995) 43–56.
- [53] W.G. Hoove, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A*. 31

## CAPÍTULO 1

- (1985).
- [54] A. Parrinello, M. and Rahman, Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 7182–7190. <https://doi.org/10.1063/1.328693>.
- [55] G. Anderson, R. Miller, A. Goodwin, Static dielectric constants for liquid water from 300 K to 350 K at pressures to 13 MPa using a new radiofrequency resonator, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 549–554. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/je9903092>.
- [56] G. Centeno, G. Sánchez-reyna, J. Ancheyta, J.A.D. Muñoz, N. Cardona, Testing various mixing rules for calculation of viscosity of petroleum blends, *Fuel.* 90 (2011) 3561–3570. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.02.028>.
- [57] F. Khabaz, R. Khare, Glass Transition and Molecular Mobility in Styrene – Butadiene Rubber Modified Asphalt, *J. Phys. Chem.* (2015). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06191>.
- [58] H.J.J. Sengers, J. V., Kayser, R. F., Peters, C. J., Whiter, *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, The Netherlands, 2000.
- [59] G.A. Mansoori, A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 4672–4677.
- [60] M.L. Li, D. D.; Greenfield, Communication: Four-component density matrix renormalization group, *J. Chem. Phys.* 140 (2014). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.4862495>.
- [61] G. Li, M. Han, Y. Tan, A. Meng, J. Li, S. Li, Research on bitumen molecule aggregation based on coarse-grained molecular dynamics, *Constr. Build. Mater.* 263 (2020) 120933. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120933>.
- [62] G. Müller, E. A.; Jackson, Force-Field Parameters from the SAFT- $\gamma$  Equation of State for Use in Coarse-Grained Molecular Simulations., *Chem. Biomol. Eng.* 5 (2014) 405–427.
- [63] M. Wertheim, Fluids with Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics., *Stat. Phys.* 35 (1984) 19–34.
- [64] V.. Papaioannou, T.. Lafitte, C.. Avendaño, C.S.. Adjiman, G.. Jackson, E.A.. Müller, A. Galindo, Group Contribution Methodology Based on the Statistical Associating Fluid Theory for Heteronuclear Molecules Formed from Mie Segments, *J. Chem. Phys.* 140 (2014).
- [65] E. Avendaño, C.; Lafitte, T.; Adjiman, C. S.; Galindo, A.; Müller, A.; Jackson, G. SAFT- $\gamma$  Force Field for the Simulation of Molecular Fluids: 2. Coarse-Grained Models of Greenhouse Gases,

- Refrigerants, and Long Alkanes, *J. Chem. Phys. B.* 117 (2013) 2717–2733.
- [66] G. Jiménez-Serratos, T.S. Totton, G. Jackson, E.A. Muller, Aggregation Behavior of Model Asphaltenes Revealed from Large-Scale Coarse-Grained Molecular Simulations, *J. Phys. Chem. B.* (2019). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12295>.
- [67] J. Wang, H. Yao, Y. Nie, L. Bai, X. Zhang, J. Li, Application of iron-containing magnetic ionic liquids in extraction process of coal direct liquefaction residues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 3776–3782. <https://doi.org/10.1021/ie202940k>.
- [68] American Society for Testing and Materials - ASTM International. ASTM D341–20e1: Standard Practice for Viscosity-Temperature Equations and Charts for Liquid Petroleum or Hydrocarbon Products. Annu. B. ASTM Stand. 2020, (n.d.).
- [69] American Society for Testing and Materials - ASTM International. ASTM D445–19a: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) Annu. B. ASTM Stand. 2019., (n.d.).
- [70] H.S. Silva, A.C.R. Sodero, B. Bouyssiere, H. Carrier, J. Korb, A. Alfarrá, G. Vallverdu, D. Be, I. Baraille, Molecular Dynamics Study of Nanoaggregation in Asphaltene Mixtures: Effects of the N, O, and S Heteroatoms, *Energy and Fuels.* (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01170>.
- [71] A.C.R. Sodero, H. Santos Silva, P. Guevara Level, B. Bouyssiere, J.P. Korb, H. Carrier, A. Alfarrá, D. Bégué, I. Baraille, Investigation of the Effect of Sulfur Heteroatom on Asphaltene Aggregation, *Energy and Fuels.* 30 (2016) 4758–4766. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00757>.
- [72] O.L.H. K.H. Altgelt, The effect of asphaltenes on asphalt viscosity, *Prod. R&D.* 14 (1975) 240e246.
- [73] Y.G. P. Luo, Effects of asphaltene content on the heavy oil viscosity at different temperatures, *Fuel.* 86 (2007) 1069e1078.
- [74] J. Wang, A.L. Ferguson, Mesoscale Simulation of Asphaltene Aggregation, *J. Chem. Phys.* (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05925>.
- [75] R. Tanaka, E. Sato, J.E. Hunt, R.E. Winans, Characterization of Asphaltene Aggregates Using Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering, *Energy Fuels.* (2004) 1118–1125.

- <https://doi.org/10.1021/ef034082z>.
- [76] H. Zeng, Y.Q. Song, D.L. Johnson, O.C. Mullins, Critical nanoaggregate concentration of asphaltenes by direct-current (DC) electrical conductivity, *Energy and Fuels*. 23 (2009) 1201–1208. <https://doi.org/10.1021/ef800781a>.
- [77] F. Mostowfi, K. Indo, O.C. Mullins, R. McFarlane, Asphaltene nanoaggregates studied by centrifugation, *Energy and Fuels*. 23 (2009) 1194–1200. <https://doi.org/10.1021/ef8006273>.
- [78] N.S.S. Kumar, M.D. Gujrati, J.N. Wilson, Evidence of preferential p -stacking : a study of intermolecular and intramolecular charge transfer complexes w, *Laser Chem.* (2010) 5464–5466. <https://doi.org/10.1039/c0cc00249f>.
- [79] M. Sedghi, L. Goual, Role of Resins on Asphaltene Stability †, *Energy and Fuels*. 48 (2010) 2275–2280. <https://doi.org/10.1021/ef9009235>.
- [80] W. Wang, C. Taylor, H. Hu, K.L. Humphries, A. Jaini, M. Kitimet, T. Scott, Z. Stewart, K.J. Ulep, S. Houck, A. Luxon, B. Zhang, B. Miller, C.A. Parish, A.E. Pomerantz, O.C. Mullins, R.N. Zare, Nanoaggregates of Diverse Asphaltenes by Mass Spectrometry and Molecular Dynamics, *Energy and Fuels*. 31 (2017) 9140–9151. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01420>.
- [81] P. Wattana, H.S. Fogler, C. Garci, Characterization of Polarity-Based Asphaltene Subfractions, *Energy and Fuels*. 10 (2005) 101–110. <https://doi.org/10.1021/ef0499372>.
- [82] X. Chen, D. Song, C. Asumana, G. Yu, Deep oxidative desulfurization of diesel fuels by Lewis acidic ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium metal chloride, *J. Mol. Catal. A Chem.* 359 (2012) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2012.03.014>.
- [83] Z. Rashid, C.D. Wilfred, N. Gnanasundaram, A. Arunagiri, T. Murugesan, Screening of ionic liquids as green oilfield solvents for the potential removal of asphaltene from simulated oil: COSMO-RS model approach, *J. Mol. Liq.* 255 (2018) 492–503. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.023>.



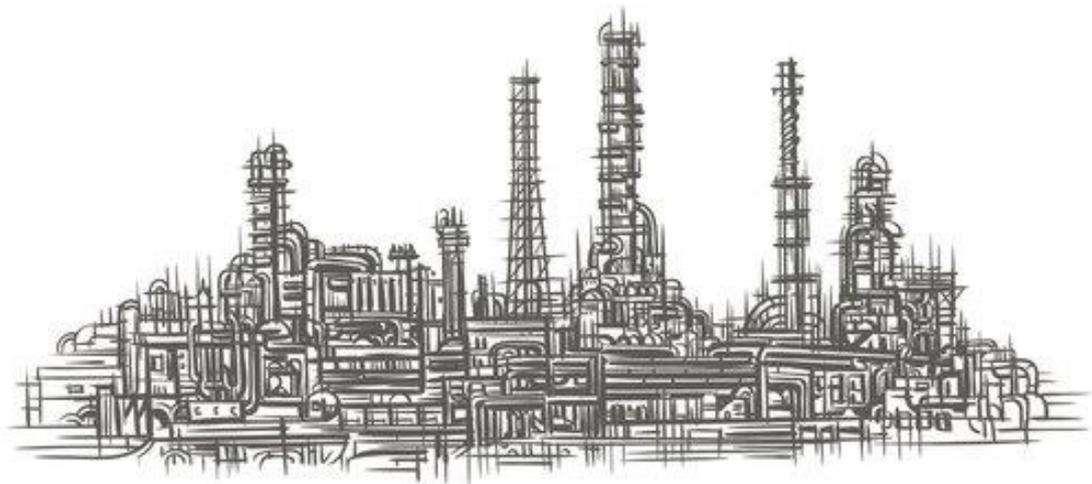


# Capítulo 2

---

**Estudio de la reducción de acidez en crudos mediante la extracción de sus ácidos nafténicos**

---



# Índice

Resumen .....	96
1. Introducción .....	97
2. Método experimental.....	101
2.1 Materiales .....	101
2.2 Caracterización analítica .....	102
2.3 Experimentos de extracción del ácido.....	103
2.4 Condiciones experimentales .....	104
3. Metodología de simulación por ordenador.....	104
3.1 Configuración del campo de fuerza para dinámica molecular .....	104
3.2 Condiciones de la simulación de dinámica molecular.....	105
3.3 Metodología del análisis de la dinámica molecular .....	107
3.4 COSMO-RS simulación.....	108
4. Resultados y análisis.....	109
4.1 Resultados experimentales .....	109
4.2 Resultados de DM .....	111
4.2.1 Velocidad de agregación y eficiencia de agregación de cada líquido iónico.....	111
4.2.2 Mecanismo de extracción de ácido nafténico .....	114
4.2.3 Estudio de la función de distribución radial.....	115
4.2.4 Coeficiente de difusión .....	117
4.2.5 Efecto de la temperatura en la eficiencia de extracción .....	118
4.3 Resultados de COSMO-RS.....	121
4.3.1 Análisis de los perfiles sigma .....	121

## CAPÍTULO 2

4.3.2 líquido-líquido y extracción ácida.....	125
4.3.3 Contribuciones de la entalpía.....	126
5. Conclusiones.....	128
6. Bibliografía .....	130
Anexos:.....	135



## Resumen

La previsión de un aumento en el consumo de productos derivados del petróleo junto con la creciente escasez de nuevos yacimientos, hace necesario el aprovechamiento de los ya existentes. Uno de los grandes problemas a los que se enfrenta la industria petroquímica es el tratamiento de los crudos de alta acidez, con una concentración elevada de ácidos nafténicos (AN), ya que producen corrosión en los equipos y elevadas pérdidas económicas. La acidez del petróleo generalmente se calcula haciendo uso del índice de acidez total (TAN). Las operaciones actuales para la eliminación de ácido nafténico presentan varios inconvenientes, sobretodo ambientales, por lo que en la actualidad se están desarrollando nuevas líneas de investigación, entre las que destaca la aplicación de líquidos iónicos (LIs) en la extracción de este tipo de compuestos.

En este capítulo se ha analizado la capacidad de extracción de 6 LIs diferentes con simulaciones de dinámica molecular (DM). Esto va a permitir estudiar el mecanismo de extracción de AN mediante el uso de LIs, así como algunas propiedades de transporte como los coeficientes de difusión. Además, se hará experimentación de laboratorio con los mismos LIs estudiados teóricamente para contrastar los resultados obtenidos. Para ello se utilizará un crudo sintético (CS, con TAN igual a 3,8), que será tratado con cada LI a cuatro temperaturas diferentes (30, 70, 90 y 120 °C). La relación LI/AN implementada fue de 1:1 mol/mol, que se corresponde más o menos a una relación LI/crudo de 0,015 g/g.

Para respaldar los resultados de (DM) y los resultados experimentales, se utilizó el modelo COSMO-RS, que permite caracterizar los LIs, analizando los resultados obtenidos con el perfil  $\sigma$ . COSMO-Therm se utilizó para intentar predecir teóricamente el valor del TAN en los equilibrios de fase líquido/líquido que se daban entre el LI y el CS. Los resultados obtenidos coincidieron con los experimentales excepto para el acetato, cuyo mecanismo de extracción es diferente ya que se da una reacción de neutralización en lugar de una extracción física. La simulación sugiere que el [BMIm]<sup>+</sup> al tener una cadena alifática más larga que el [EMIm]<sup>+</sup> favorece la extracción, además de mostrar que el anión juega un papel más importante en el proceso de extracción del AN que el catión de los LIs. Esta tendencia se ha correlacionado con los resultados experimentales.

### 1. Introducción

La Agencia Internacional de la Energía prevé un aumento en el uso de combustibles fósiles, y también un aumento del 2% anual en el consumo de energía [1]; así, cada 25 años, el consumo mundial se duplicará [2,3], haciéndose más necesario el desarrollo de técnicas y operaciones modernas e innovadoras que permitan un mejor aprovechamiento de los crudos que habían sido rechazados previamente por diferentes factores [4]. Un ejemplo son los yacimientos de crudos ácidos que contienen diferentes contaminantes que los hacen menos eficientes, corrosivos para la industria (Figura 2.1), más costosos de operar y por tanto menos atractivos para las empresas [5]. Por comprar crudos más baratos y más abundantes en la naturaleza, por ello es esencial conseguir aprovecharlos [4,6]. El ácido nafténico (AN) destaca entre los contaminantes más comunes presentes en los crudos ácidos, siendo uno de los más agresivos [2]. Los ANs suelen estar presentes en concentraciones muy bajas, generalmente menos del 3%.



**Figura 2.18.** Tuberías oxidadas de una planta de refino [7]

Normalmente, los ANs se definen como un grupo de ácidos carboxílicos que incluyen una o más estructuras cíclicas saturadas con grupos carboxilo en sustituyentes alquilo, con menor presencia de ácidos alifáticos acíclicos [8]. Su naturaleza se determinó alrededor de los años 60, y son los responsables de la acidez del crudo [5,9,10], lo que implica su relación con los mecanismos de corrosión que se producen en equipos industriales. Según su peso molecular, los AN se pueden clasificar en dos grupos, ( $\alpha$  y  $\beta$ ). El grupo  $\alpha$  representa los AN con pesos moleculares bajos, entre 125 y 425 (g/mol), y el grupo  $\beta$  representa aquellos con pesos entre 325 y 900 g/mol. La corrosión está inversamente relacionada con el peso molecular y el grupo  $\alpha$  presenta un mayor riesgo de corrosión que el grupo  $\beta$  [11]. La complejidad de este tipo de mezclas dificulta la separación e identificación de especies individuales [12].

La corrosión es el principal fenómeno a solucionar por la presencia de ácido nafténico en crudos pesados, y que conlleva un coste anual de miles de millones de dólares [13]. Esto provoca problemas

en la extracción, transporte, almacenamiento y en las distintas operaciones de proceso del refinado del crudo [14]. La corrosión por ácidos nafténicos se registró por primera vez en 1920, durante procesos de destilación en algunos tipos de crudo [15].

La compleja estructura de los ANs presenta un obstáculo para la petroquímica en su intento de eliminarlos del crudo utilizando métodos que sean económicos y respetuosos con el medio ambiente. En la actualidad, la forma comercial de eliminar el ácido nafténico del crudo consiste en el lavado con sosa cáustica [16] o diluyendo el crudo de naturaleza ácida con otro convencional de baja acidez [9]. Sin embargo, estos métodos tienen diferentes inconvenientes, como un gran desperdicio de agua asociado con el lavado [17], y una separación limitada del componente problemático en el caso de la dilución. El interés por solucionar estas dificultades ha dado lugar a diferentes líneas de investigación en busca de una eliminación más rentable, eficiente y sostenible del ácido nafténico (y otros contaminantes) de los crudos ácidos como son [18]: extracción, adsorción, esterificación de ANs, descarboxilación catalítica, extracción reactiva y uso de fluidos supercríticos [9]. Otra posibilidad de reducir la acidez del crudo es provocar la degradación térmica a altas temperaturas (~350 °C). De esta manera se produce la descomposición de los compuestos polares formando hidrocarburos ligeros. Esta reacción termoquímica produce valores más bajos de TAN, pero es altamente costosa [19].

En la línea de extracción, se han estudiado y desarrollado distintas posibilidades durante este siglo [20], una de las más destacadas es, el uso de líquidos iónicos (LIs) [21–24] como "solventes verdes" extractores de estructuras de hidrocarburos [26-27], debido a las múltiples propiedades que pueden presentar dependiendo de su composición, así como la posibilidad de reutilizarlos sin perder capacidad extractora [9]. El papel que juegan los LIs como solventes está ganando más interés en la industria del petróleo. Son extractores con un gran potencial, ya que son capaces de cumplir con la normativa medioambiental, en cuanto al contenido máximo de contaminantes en los combustibles líquidos, y permiten minimizar los problemas operativos y tecnológicos que surgen, como la corrosión [25].

Como se comentó previamente en la introducción, los LIs son compuestos fluidos formados por iones, pero se distinguen de las sales fundidas clásicas por su bajo punto de fusión, inferior a 100°C [26]. La asimetría entre anión y catión, junto con las débiles fuerzas intermoleculares existentes, explican esta característica [26]. En la actualidad, los mayores esfuerzos para conseguir implantar los LIs como agentes de extracción siguen centrados en la síntesis de nuevos LIs, la búsqueda de futuros campos de aplicación y la caracterización de sus propiedades, mientras que se han descuidado aspectos técnicos como el estudio de la vida útil del líquido iónico y la reutilización. Dentro de este contexto, el principal interés de los LIs como solventes "verdes" se basa en su estabilidad térmica notablemente alta y baja presión de vapor, lo que ofrece algunos beneficios, como la recuperación del producto y la capacidad de reciclaje, y poder ser almacenados fácilmente [21,27].

Dado que las propiedades de los LIs están determinadas por sus iones, existen clasificaciones basadas en su naturaleza. Los cationes son generalmente estructuras de poca simetría y de carácter orgánico cuyo centro, muy frecuentemente, tiene un nitrógeno o fósforo cargado positivamente. Algunos de los cationes más utilizados y conocidos son el 1-butil-3-metil ([BMIm]) y el 1-etil-3-metil ([EMIm]) imidazolio, entre otros, de ahí el que hayan sido seleccionados para trabajar con ellos en este

## CAPÍTULO 2

capítulo. Los aniones son compuestos orgánicos o inorgánicos débilmente básicos que tienen una carga negativa difusa. Esto permite clasificar los LIs en 6 grupos diferentes según su naturaleza [28].

En investigaciones previas se ha demostrado que el uso de aniones con un alto pKa aumenta el rendimiento extractivo del LI sobre el AN [6,29]. Estos estudios muestran que cuanto más básico es el líquido iónico, mayor es el rendimiento de extracción. Sin embargo, otros resultados no muestran resultados significativos en función del pKa. También se han propuesto diferentes modelos para el mecanismo de extracción de AN. Varios estudios predicen el desarrollo de una estructura en forma de jaula de especies de LI alrededor de moléculas de AN [29]. Sin embargo, hasta la fecha, ningún estudio ha podido confirmar la formación de estas estructuras [30]. Por el contrario, hay estudios que proponen una fuerte interacción entre el OH del AN y el anión del LI siendo el catión un mero espectador que se sitúa detrás del anión [31].

La dinámica molecular (DM) ya se ha utilizado anteriormente para el estudio de LIs [32–34]. Esta técnica computacional ha permitido ampliar el campo de la química, así como de otras áreas de conocimiento, ya que permite obtener resultados espacio-temporales que la experimentación no proporciona. Además, estas simulaciones se han hecho más precisas dando a conocer el movimiento molecular a microescala, y en magnitudes de tiempo de un milisegundo [35,36]. Diversos empleos en la investigación química, energética y biológica confían en las simulaciones de DM para proporcionar conocimientos básicos sobre el transporte y las características de las interacciones intermoleculares de moléculas de interés.

DM ha sido empleada para el estudio de LIs con un firme pensamiento de conseguir desarrollar nuevas tecnologías "ver"es" [37]. El primer campo de fuerza utilizado para cationes de imidazolio fue desarrollado utilizando el campo de fuerza "AMBER" [38]. Desde entonces, se han desarrollado bastantes campos de fuerza atómicos para simulaciones de DM con LIs. En 2004, Canongia Lopes y sus colaboradores [39] publicaron el primero de una secuencia de artículos que detallan un campo de fuerza general para LIs basados en el cation imidazolio, utilizando para ello una mezcla de potenciales AMBER y OPLS-AA. Desde entonces, estos dos campos de fuerza se han convertido en dos de los "forcefields" más utilizados para las simulaciones de DM de LIs, aunque no son los únicos y se han desarrollado varios más [40]. El equipo de investigación liderado por Shah, utilizando el paquete de dinámica molecular AMBER, ha demostrado la eficacia de los líquidos iónicos a base de tiocianato para extraer AN en mezclas con una relación LI/crudo muy baja. Se ha comprobado el efecto de los grupos alquilo presentes en el catión [31]. Todos los campos de fuerza desarrollados conllevan una cierta validación de su error y precisión. Esto se hace comparando valores experimentales con los obtenidos por computación, como calores de vaporización, viscosidades dinámicas, densidades, coeficientes de difusión etc. Para algunos campos de fuerza, se ha encontrado que algunas propiedades están subestimadas en aniones pequeños, especialmente algunas propiedades de transporte como la difusión molecular. Se ha estudiado que la razón principal de este fallo es que los modelos atomísticos tienden a sobrestimar las interacciones electrostáticas, debido a los datos de polarización electrónica dinámica deficientes y a ignorar la transferencia de carga entre iones [41–43]. Por ejemplo, un estudio

de DM de los LIs basados en alquilpiridinio proyectó autodifusividades aparentes que son aproximadamente 10 veces más bajas que las obtenidas por métodos experimentales [44].

Una forma alternativa de analizar y tratar con éxito la polarización inducida y obtener buenos coeficientes de difusión es escalar las cargas iónicas. Esta metodología es una de las más modernas en la simulación de electrolitos y LIs, fue motivada por varios cálculos realizados en pares y grupos de iones, que recomendaban que se debía realizar una reducción en la carga neta de los iones debido a la polarización y/o la carga transferida [45–47]. En relación a esto, Chen y sus colaboradores trabajaron con tres campos de fuerza no polarizables que se utilizaron para el estudio del líquido iónico 1-n-butil-3-metilimidazolio cloruro ([c4MIm][Cl]) mezclado con etanol [43]. Los resultados obtenidos para los coeficientes de difusión, viscosidad y conductividad cuando la carga de iones no había sido escalada ( $q = \pm 1,0e$ ) fueron aproximadamente 2 órdenes de magnitud mayores que los valores experimentales. Los resultados obtenidos con cargas escaladas (ion  $q = \pm 0,85e$ ) del [c4MIm][Cl] resultaron en una mayor precisión de los datos de propiedades de transporte, aunque seguían estando alrededor de un 20% por encima de los resultados experimentales. Al trabajar con mezclas de [c4MIm][Cl] con etanol, tanto la precisión de las propiedades termodinámicas predichas, como los coeficientes de actividad, resultan difíciles de obtener. Aunque existe una gran cantidad de artículos sobre el modelado de campos de fuerza de LIs, aún debemos ser cautelosos al comparar las predicciones obtenidas utilizando campos de fuerza polarizables y no polarizables [29,48,49]. Los campos de fuerza polarizables y no polarizables existentes generalmente se desarrollan a partir de diferentes parametrizaciones y diferentes configuraciones empíricas. Como resultado se obtienen variaciones en diferentes parámetros como los relacionados con interacciones electrostáticas, interacciones de van der Waals y parámetros de valencia.

Como alternativa, Gross y sus colaboradores desarrollaron un campo de fuerza basado en los potenciales CHARMM como una forma de obtener datos más rigurosos [50]. CHARMM se ha utilizado como un remedio simple para implementar gradientes de campo anisotrópicos [51]. Este campo de fuerza se ha utilizado ampliamente porque normalmente los campos de fuerza se aproximan mucho al comportamiento de la energía de atracción (Fuerzas de Van Der Waals) en rangos largos, pero generalmente fallan en distancias cortas que incorporan efectos no clásicos como la repulsión de las nubes electrónicas y la transferencia de carga. En este trabajo, se va a utilizar el campo de fuerza basado en CHARMM para el estudio de LIs, que es la opción más adecuada para calcular las propiedades de transporte en estado líquido y estudiar todas las interacciones entre el solvente y el líquido iónico. Este “forcefield” es altamente recomendable para simulaciones en fase fluida [52].

Como se explicó en el capítulo anterior, COSMO-RS es un método de mecánica cuántica ampliamente utilizado en la predicción de propiedades termodinámicas como la energía libre de sistemas o los coeficientes de actividad, también es muy utilizado en equilibrios de fase como los que se dan en la extracción de ácidos con líquidos iónicos [21,53]. Desde una perspectiva termodinámica, la aplicación COSMO-RS para LIs es preferible a otros modelos termodinámicos debido a su base cuántica que conduce a resultados más veraces y a una mejor comprensión de la interacción entre especies. Sin embargo, si nos referimos al movimiento temporal de los sistemas moleculares, la DM

## CAPÍTULO 2

arroja información mucho más veraz y precisa sobre distancias, desplazamientos u orientaciones entre las distintas especies que se están estudiando [30,54]. Por eso la DM proporciona información sobre cómo se produce el proceso de extracción y COSMO-RS completará los resultados prediciendo cómo serán las condiciones de equilibrio termodinámicas alcanzadas. Algunos autores ya han realizado algunos trabajos combinando DM y COSMO-RS [32–34].

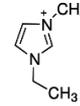
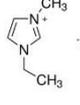
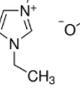
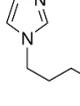
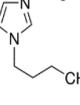
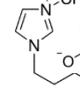
El objetivo de este capítulo de tesis es estudiar la eficiencia de extracción de seis LIs diferentes: 1-etil-3-metilimidazolio cloruro ([EMIm][Cl]), 1-etil-3-metilimidazolio tiocianato ([EMIm][SCN]), 1-etil-3-metilimidazolio acetato ([EMIm][OAc]), 1-butil-3-metilimidazolio cloruro ([BMIm][Cl]), 1-butil-3-metilimidazolio tiocianato ([BMIm][SCN]) y 1-butil-3-metilimidazolio acetato ([BMIm][OAc]). Como se comentó previamente, a la hora de diseñar LIs es posible intercambiar diferentes cationes y aniones modificando sus propiedades. Por esta razón, se estudiarán 2 cationes diferentes con tres aniones, para estudiar y analizar que grupo molecular tiene una mayor influencia en la extracción de AN. Esta eficiencia de extracción se midió en la desacidificación de un crudo sintético (CS). Los resultados experimentales se compararán con los obtenidos por DM y COSMO-RS. Los métodos computacionales son un respaldo cada vez más frecuente de los resultados experimentales y ayudarán a predecir tendencias y reducir la cantidad de experimentos en el futuro.

## 2. Método experimental

### 2.1 Materiales

El CS se preparó con la siguiente composición ponderal: 1,3 % de ácido dodecanoico ( $C_{12}H_{24}O_2$ ,  $\geq 99$  %, Sigma Aldrich), 29,6 % de decahidronaftaleno ( $C_{10}H_{18}$ , 98 %, Acros Organics), 29,6 % de 1-metilnaftaleno ( $C_{11}H_{10}$ , 97 %, Acros Organics), y 39,5% de n-dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ,  $\geq 99$ %, Sigma Aldrich). Estas composiciones fueron las mismas utilizadas por Coto y colaboradores en estudios previos [18]. El índice de acidez total inicial (TAN) valorado para la mezcla descrita fue de  $3,79 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$  lo que representa un crudo de alta acidez. En la Tabla 2.1 se presentan propiedades, estructuras moleculares y características como peso molecular y temperatura de descomposición de los LIs utilizados en este capítulo.

**Tabla 2.9.** Propiedades de los líquidos iónicos utilizados.

Nombre del líquido iónico	Abreviación	Estructura molecular	Peso molecular (g/mol)	T <sub>decomposición</sub> (°C) <sup>a</sup>	pureza	Proveedor	% H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	TAN <sup>c</sup>
1-etil-3-metilimidazolio cloruro	[EMIm][Cl]		146,62	330,0	> 98%	Iolitec	0,26	1,14
1-etil-3- metilimidazolio tiocianato	[EMIm][SCN]		169,25	305,1	> 98%	Iolitec	0,08	0,28
1-etil-3- metilimidazolio acetato	[EMIm][OAc]		170,21	248,1	≥ 95%	Iolitec	0,38	1,94
1-butil-3- metilimidazolio cloruro	[BMIm][Cl]		174,68	299,5	99%	Iolitec	0,29	1,32
1-butil-3- metilimidazolio tiocianato	[BMIm][SCN]		197,30	316,3	≥ 95%	Aldrich	0,59	0,70
1-butil-3- metilimidazolio acetate	[BMIm][OAc]		198,26	245,1	≥ 95%	Aldrich	0,32	1,87

<sup>a</sup> Temperatura de descomposición determinada por TGA.

<sup>b</sup> Porcentaje de H<sub>2</sub>O medida por Karl Fisher Titration.

<sup>c</sup> Valor de TAN medido en este trabajo.

## 2.2 Caracterización analítica

El valor de TAN se determinó de acuerdo con el método estándar ASTM D-664-11 para valoraciones potenciométricas. En una determinación estándar, 50 g de solvente de titulación disolvió solo 1 g de la muestra. El solvente de titulación se obtuvo usando una combinación de isopropanol/tolueno/agua 45/50/5 (v/v). Se usó una solución de KOH (0,1 M) en isopropanol para valorar la muestra y se calculó el valor de TAN aplicando la Ecuación (1):

$$\text{TAN} = \frac{(A-B) \cdot M \cdot 56,1}{w} \quad (1)$$

donde para una medida dada A es la cantidad en litros de KOH utilizada hasta alcanzar el punto de equilibrio, B es también el volumen de KOH gastado para la titulación del blanco, mientras que M es la molaridad de la disolución de trabajo de KOH y w es la masa de muestra. Independientemente del método estándar que recomienda utilizar 5 g de muestra para mejorar la fidelidad de las medidas, en

## CAPÍTULO 2

este trabajo se utilizó 1 g de muestra y las medidas alcanzaron una incertidumbre menor (estimada en  $\pm 0,1$ ) que la especificada en la norma ASTM D-644-11.

La temperatura de descomposición de los LIs se determinó haciendo uso de un modelo TGA/DSC de Mettler Toledo. El rango de temperaturas de análisis fue de 30 a 900 °C, utilizando un tamaño de muestra inicial de aproximadamente 20 mg, la rampa de calentamiento utilizada fue de 10 °C·min<sup>-1</sup> en aire.

Se puso en uso el método de prueba estándar ASTM D-4928–12 para obtener el contenido de agua de los LIs en equipos Karl Fischer (KF). El tamaño de muestra utilizado fue de 0,5 g y las medidas obtenidas en KF se realizaron trabajando con el agente valorante KF DL31.

Como se verá en el capítulo 4, los LIs han sido caracterizados mediante espectroscopía de 1H-RMN. Este análisis por 1H-RMN también ha sido puesto en práctica en este trabajo para descartar la presencia de LI en el refinado.

El equipo Antcompraraar SVM 3000, ha sido utilizado para determinar la densidad de los líquidos iónicos y apoyar la simulación de DM. La densidad ha sido obtenida a 30 °C, y estos resultados han sido comparados con los que se obtenía por DM. Los resultados se muestran en la Tabla A2.1.

### 2.3 Experimentos de extracción del ácido

Para reducir la acidez del CS mediante la extracción de ácido dodecanoico con el uso de LIs, se realizó el siguiente procedimiento:

- Se preparó una mezcla de líquido iónico y CS en un vial de 40 mL utilizando diferentes relaciones de masa LI/CS para cada experimento.
- Se mantuvo la mezcla en agitación a 400 rpm durante 1h fijando la temperatura en función del experimento.
- Después de una hora de mezclado, se paró la agitación y las muestras se mantuvieron a temperatura constante durante otra hora hasta que las fases líquidas iónica y orgánica se separaron por completo y se alcanzó el equilibrio líquido-líquido. Las densidades más altas de los LIs facilitan la extracción de la fase orgánica.
- La fase orgánica que estaba en el sobrenadante se pipeteó y se colocó en un vial separado. Las muestras recogidas del sobrenadante fueron estudiadas por resonancia magnética nuclear de protón para confirmar que no había presencia de líquido iónico por encima del 1% en la fase orgánica. Finalmente, el número TAN se calculó como se detalló anteriormente.

La eficiencia de la extracción se calcula relacionando el valor de TAN obtenido en el CS al inicio y el valor de TAN de la fase orgánica extraída al final del experimento, como se representa en la Ecuación (2):

$$\text{Eficiencia de extracción}(\%) = \frac{\text{TAN}(\text{CS}) - \text{TAN}(\text{FO})}{\text{TAN}(\text{CS})} * 100 \quad (2)$$

Donde TAN(CS) es el número TAN del CS, y TAN(FO) es el TAN obtenido en la fase orgánica.

## 2.4 Condiciones experimentales

Varias variables influyen en la extracción del ácido por parte de los LIs. Estas variables han sido analizadas previamente y se resumen a continuación:

- **Tiempo de equilibrio.** El tiempo de experimentación necesario para alcanzar el estado estacionario de equilibrio entre fases ha sido estudiado en trabajos previos [21], concluyendo que una hora es suficiente para alcanzarlo.
- **Relación LI/ácido.** La experimentación realizada en este trabajo tuvo una relación LI/ácido dodecanoico de 1/1 (mol/mol). Para ver si cada mol de ácido dodecanoico se extrae con solo un mol de líquido iónico. Esta relación extrapolada a (LI/CS) es de aproximadamente 0,015/1 (g/g).
- **Temperatura de extracción.** La eficiencia de extracción líquido-líquido se ve bastante afectada por la temperatura debido a un aumento en el coeficiente de difusión de las moléculas y al equilibrio químico alcanzado. Las temperaturas estudiadas en este trabajo fueron: 30, 70, 90 y 120 °C. Debido a que [EMIm][Cl] y [BMIm][Cl] son sólidos a 30 °C y sus puntos de fusión están entre 72 y 79 °C, con el fin de trabajar con estos LIs, se precalentaron a 90 °C durante 30 minutos para garantizar que [EMIm][Cl] y [BMIm][Cl] estuvieran en estado líquido antes de mezclarse con el CS. Finalmente, la mezcla se enfrió a 70 °C y se completó la extracción ácida.

## 3. Metodología de simulación por ordenador

### 3.1 Configuración del campo de fuerza para dinámica molecular

Como se ha comentado previamente, el programa CHARMM General Force Field (CGENFF) [55,56] se implementó para predecir los campos de fuerza de los líquidos iónicos en lugar del campo de fuerza OPLS-AA, AMBER o Force Field Toolkit [57] que muchos otros autores han utilizado [58]. El campo de fuerza CHARMM en LIs es una opción un poco mejor que el campo de fuerza OPLS-AA. OPLS-AA se ha utilizado correctamente para predecir la estructura cristalina experimental [43,59,60], sin embargo, este campo de fuerza no es lo suficientemente adecuado para calcular las propiedades de transporte en estado líquido y gestionar todas las interacciones dentro del solvente y el líquido iónico [43,61]. Mientras que OPLS-AA se implementó inicialmente para el estudio de líquidos orgánicos y en fase gaseosa, el campo de fuerza CHARMM se centró en el cálculo de moléculas grandes de proteínas. Ambas fuerzas han sido ampliamente comparadas con anterioridad [52], Zhang y sus colaboradores hicieron una comparación de las predicciones de campo de fuerza de CHARMM y OPLS-AA [61]. Se encontró que ambas fuerzas obtuvieron resultados de densidad, coeficiente de difusividad y  $g(r)$  muy similares; sin embargo, el campo de fuerza CHARMM pudo predecir la cristalización de n-docosano a 300 K, mientras que OPLS-AA no detectó la transición de fase. La función de energía general de CHARMM se representa en la Ecuación (3):

$$E = \sum_{\text{enlaces}} K_b (b - b_0)^2 + \sum_{\text{ángulos}} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{U-B} K_{UB} (u - u_0)^2 + \sum_{\text{dihedros}} K_\phi [1 + \cos(n\phi - \delta)] + \sum_{\text{impropias}} K_w (w - w_0)^2 + \sum_{\text{no-enlazantes}} \left\{ \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi D r_{ij}} \right\} \quad (3)$$

## CAPÍTULO 2

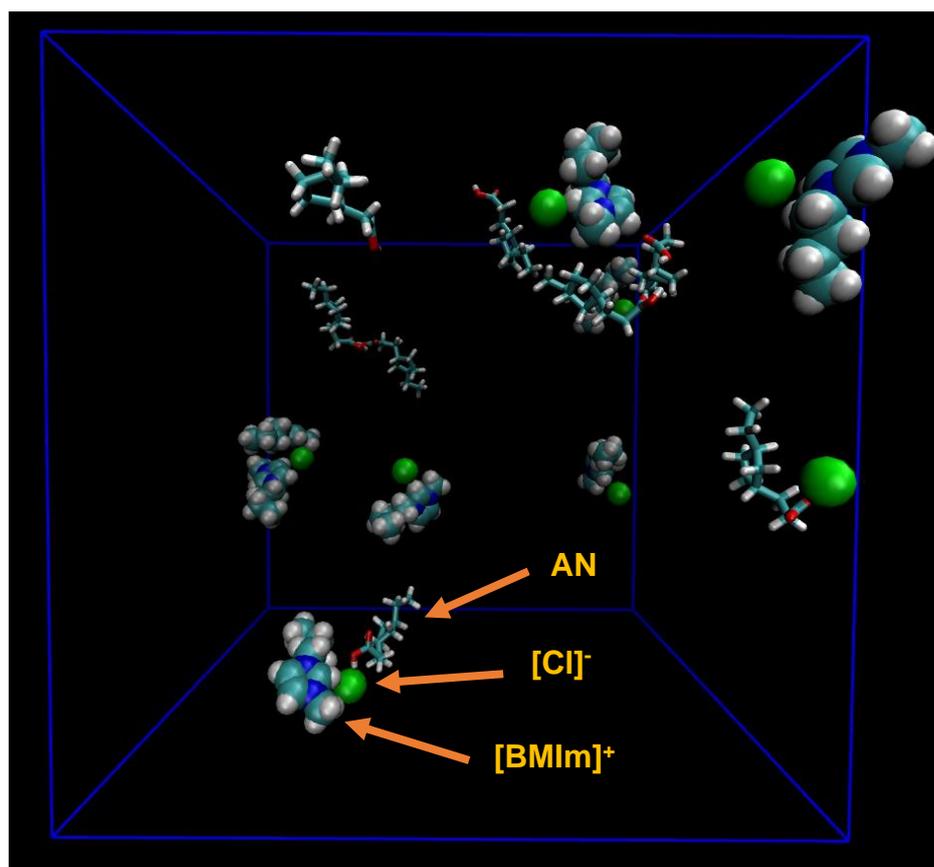
donde,  $K_b$  son las fuerzas de enlace y  $b - b_0$  es la distancia desde el equilibrio que se ha movido el átomo; en el segundo término de la Ecuación (3)  $K_\theta$  son las fuerzas de ángulo constante y  $\theta - \theta_0$  el ángulo de equilibrio;  $K_{UB}$  es el potencial de Urey-Bradley y seguidamente  $u - u_0$  es la distancia de Urey Bradley;  $K_\phi$  es la constante de fuerza diédrica mientras que  $n$  es la multiplicidad de funciones,  $\phi$  es el ángulo del diedro y  $\delta$  el desfase;  $K_w$  contiene la constante de fuerza impropia y  $w - w_0$  el ángulo impropio; El último término de la Ecuación (3) incluye los potenciales de Lennard-Jones para estimar las fuerzas intermoleculares de van der Waal y el potencial de Coulomb.  $R_{min,ij}$  es la distancia necesaria en el potencial mínimo de Lennard-Jones entre átomos,  $q$  indica las cargas atómicas y  $D$  denota la constante dieléctrica [62].

### 3.2 Condiciones de la simulación de dinámica molecular

Se han realizado diversas simulaciones DM de LI y AN disueltos en hexano. Se utilizó hexano como CS en lugar de dodecano (que era el solvente orgánico utilizado en la experimentación) en un intento de reducir el número de grados de libertad, acelerando la velocidad de las simulaciones. Esta decisión está respaldada por estudios previos donde se encontró que no hay gran diferencia entre usar hexano y dodecano en la simulación como solventes ya que ambos son apolares y tienen una cadena larga. En un primer momento, las moléculas de LI, AN y hexano se generaron utilizando el software Avogadro, seguido de la predicción de los parámetros de topología utilizando el programa CGENFF. Se obtuvieron datos fiables del campo de fuerza gracias a la reparametrización de las cargas. Se realizó una pequeña modificación en la constante de fuerza angular del SCN. Este ajuste se realizó con el fin de cambiar la constante de fuerza que proporciona CHARMM, la cual, hace que la geometría del SCN sea mayormente angular en lugar de lineal, mientras que a partir de la optimización geométrica con Avogadro proponemos que la molécula SCN es lineal y, por lo tanto, esta molécula debería estar en la forma lineal la gran mayoría de las veces. Además, se obtuvieron unos datos poco fiables para el átomo de nitrógeno y los carbonos que lo rodean debido a la carga. Este problema se resolvió con otra optimización, empleando VMD Forcefield Toolkit [57], que, haciendo uso de cálculos de mecánica cuántica, es un método adecuado para obtener la carga angular, el enlace y la optimización de la geometría y puede realizar la optimización de los diédros [63]. De esta forma, se consiguió hacer una validación efectiva. La simulación de DM se realizó utilizando el paquete de dinámica molecular GROMACS 4.5.3 [64].

Para realizar la simulación, inicialmente 8 moléculas de LI (alrededor del 3-4 % de la fracción de masa) con otras 8 moléculas de ácido nafténico (3,6 % de la fracción de masa) se colocaron al azar en una caja cúbica de  $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$  (Figura 2.2). A continuación, se llenó la caja con moléculas de hexano (alrededor de 405 moléculas) como solvente hasta alcanzar la densidad adecuada. Si extrapolamos esto a la proporción (LI/CS) es aproximadamente 0,015/1 (g/g) que son las mismas condiciones utilizadas en los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio. Como se puede ver en la Tabla 2.1, la cantidad de agua contenida en los LI era mínima, por lo que no se consideró en la simulación de DM. La minimización de energía se hizo durante 1000ps. El equilibrio a igual volumen y temperatura

(NVT) se realizó a tres temperaturas diferentes (30, 70 y 90 °C). No se realizó ninguna simulación a 120 °C debido a problemas técnicos que se desarrollaban a esa temperatura. Por ejemplo, el hexano utilizado como solvente en la simulación producía problemas de evaporación en la caja, creando un sistema que no era estable. Además, analizando los resultados experimentales, no era de gran interés desarrollar una simulación a esa temperatura. Posteriormente, se llevó a cabo un equilibrio de presión igual a 1 atm durante 1000 ps. La temperatura y la presión se mantuvieron constantes utilizando los algoritmos Nose–Hoover [65] y Parinello–Rahman [66] respectivamente. Después de que las estructuras que inicialmente tenían una alta energía se minimizasen, el sistema pudo alcanzar una densidad de equilibrio. Al final, se realizó una simulación de DM con una duración de 20 ns. Esta escala de tiempo usada para la simulación ha demostrado en estudios previos que es apropiada y que logra una alta eficiencia [67]. La validación del sistema se realizó haciendo uso de medidas experimentales de densidad que fueron comparadas con las densidades simuladas. Se utilizó el equocomprarAnton Paar SVM 3000 para obtener la densidad de cada LI en hexano a 30 °C, esta densidad fue comparada con la obtenida por dinámica molecular la cual se puede encontrar en la Tabla A2.1 de los anexos. El error obtenido para la densidad fue inferior al 1,5 %, lo que nos ofrece un resultado preciso.



**Figura 2.19.** Condiciones iniciales de simulación del líquido iónico [BMIm][Cl]. Se ha eliminado de la imagen las moléculas de hexano.

### 3.3 Metodología del análisis de la dinámica molecular

Se realizó un análisis de las simulaciones moleculares donde se estudiaron diversos parámetros de interés. Se ha prestado especial atención a 3 variables: la formación de agregados, el coeficiente de difusión y la función de distribución radial.

- La agregación molecular describe la tendencia a formar agregados debido a interacciones intermoleculares. La función de tamaño de GROMACS "Clustsize" es útil para calcular el tamaño de distribución promedio de los agregados formados entre el LI y los AN, con el fin de obtener el número de moléculas promedio de AN que se han extraído. Se estableció que la agregación ocurría cuando la distancia entre el centro de masa del AN y el centro de masa de los LIs era inferior a 0,70 nm. Entonces, esta herramienta básicamente calcula el espacio entre el centro de masa de las moléculas cada 1 ps de la simulación. La Ecuación (4) muestra cómo se calcula el número de agregación promedio.

$$g_z = \frac{\sum_i n_i g_i^3}{\sum_i n_i g_i^2} \quad (4)$$

Donde  $g_z$  es el número de agregación promedio y  $n_i$  indica el número de agregados  $i$  que encierran a los monómeros  $g_i$  [68].

- El coeficiente de difusión, entendido como el mecanismo de transporte de masa que tiene lugar en la mezcla, se calculará a partir de la ecuación de Green-Kubo, la cual se describe mediante la integral de la función de autocorrelación de velocidad. El estudio de esta variable parece especialmente complicado, sobre todo en sistemas multicomponentes.

$$D_A = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle v_i(t) \cdot v_i(0) \rangle_{i \in A} dt \quad (5)$$

Estos coeficientes de difusión se compararon con los obtenidos por el enfoque de Einstein-Helfand, que se muestra en la ecuación (6), obteniendo resultados con el mismo orden de magnitud. Se utilizó el enfoque de Einstein-Helfand en lugar de la ecuación de Nernst-Einstein porque el movimiento de los aniones y los cationes está muy conectado, por lo que es mejor obtener la conductividad estática a partir de la pendiente del desplazamiento cuadrático medio del momento dipolar de traslación colectivo [69]. La bibliografía muestra un pequeño rango de variación de los coeficientes de difusión calculados por simulaciones de DM, las cuales son altamente semejantes a las obtenidas de forma experimental. Este rango va desde  $0,1 \times 10^{-12}$  hasta  $100 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$  [41,43] en función de las propiedades de los LI utilizados.

$$D = \frac{1}{6VK_B T} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \langle [M_J(t) - M_J(0)]^2 \rangle \quad (6)$$

donde:

$$M_J(t) = \sum_i z_i r_i(t) \quad (7)$$

Aquí  $z_i$  es la carga eléctrica que presenta el ion  $i$ , y  $r_i(t)$  es la posición del ion  $i$  en el tiempo  $t$ .

La función de distribución radial está relacionada con la probabilidad de encontrar otras moléculas en función de la distancia respecto a cualquier molécula tomada como referencia. La función de distribución radial (FDR) o función de correlacióncomprar pares  $g_{AB}(r)$  entre partículas de tipo A y B se define como la densidad local normalizada [70].

$$g_{AB}(r) = \frac{\langle \rho_B \rangle_{local}(0,r)}{\langle \rho_B(r) \rangle} \quad (8)$$

La función de distribución radial puede tomar cualquier valor entre cero e infinito.

Los análisis de la simulación de DM realizados en este capítulo se han centrado en estas variables ya que, por un lado, la agregación y la distribución radial son representativas e informativas del estado final de una operación de extracción, mientras que la difusión permite conocer la mayor o menor facilidad con la que se mueven las moléculas en un medio fluido. De esta forma, se considera que los resultados de estos análisis permitirán extraer conclusiones muy concretas sobre el estudio del poder de extracción de AN de los diferentes LIs .

### 3.4 Cálculo mediante COSMO-RS

COSMOthermX18 se implementó para describir las energías de interacción entre las moléculas de interés en este capítulo, con el uso de la distribución de carga local de la estructura molecular. Esta distribución de carga es calculada a partir de las densidades electrónicas que se obtienen con el uso de la teoría funcional de densidad “density functional theory” (DFT). Se optimizó la geometría de las estructuras moleculares haciendo uso del software Turbomole, y se obtuvo la aproximación entre ellas mediante el gradiente funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof [71]. Como método correctivo de la energía de dispersión, se realizó un conjunto de bases atómicas polarizadas de triple valencia “triple-valence-polarized atomic basis set” (BP-TZVP) para todos los componentes.

El modelo COSMO-RS calcula las fuerzas de interacción entre moléculas adyacentes a partir de su distribución de carga local calculada a partir de sus densidades electrónicas definidas por DFT. Este tipo de computación cuántica se puede lograr mediante paquetes de programas convencionales como Turbomole [72]. Este programa se implementó en este trabajo junto con la base BP-TZVP para determinar cada componente. COSMO-RS se basa en la constante de partición de equilibrio termodinámico,  $K_{x,i}$ :

$$K_{x,i} = \exp \left[ \frac{\mu_i^{SC-r} - \mu_i^{AS-e}}{RT} \right] \quad (9)$$

donde para un determinado líquido iónico (i),  $\mu_i$  describe el potencial químico en el estado de fase de la molécula estudiada, y  $K_{x,i}$  muestra la afinidad del líquido iónico por cada fase. Como se ha demostrado en otros trabajos [73], COSMO-RS predice bien la reducción de TAN teniendo en cuenta que los LIs deben simularse con el anión y el catión juntos (enfoque CA). De esta forma, las moléculas se colocarán en una posición próxima entre ellos y el catión blindará en parte el carácter básico del anión. Este trabajo propone el cálculo de LIs alineado con el enfoque CA como una forma de obtener la descripción de la estructura del líquido iónico completo con el perfil  $\sigma$ .

La extracción de AN utilizando LIs es un fenómeno de equilibrio líquido-líquido por lo que las ecuaciones que representarán este sistema son las de equilibrio líquido-líquido:

$$Y_i^{OP} x_i^{OP} = Y_i^{LI} x_i^{LI} \quad (10)$$

## CAPÍTULO 2

Donde para un AN dado (i)  $x_i$  y  $\gamma_i$  son la fracción molar y el coeficiente de actividad del componente (i) en la fase de trabajo, OP se refiere a la fase orgánica y LI se refiere a la fase del líquido iónico empleado.

### 4. Resultados y análisis

#### 4.1 Resultados experimentales

La extracción de AN del CS, se realizó utilizando los seis LIs diferentes presentados en la Tabla 2.1. Como se ha comentado anteriormente, tras haber tomado muestras de la fase sobrenadante (FO) de los viales en los que tuvo lugar el proceso de extracción, se determinó el TAN utilizando la norma ASTM D-664-11. El proceso de extracción del AN puede resumirse como un proceso rápido para moléculas pequeñas de líquido iónico, donde el equilibrio se alcanza en tiempos inferiores a una hora. La Tabla 2.2 resume las eficiencias de extracción obtenidas para cada líquido iónico a diferentes temperaturas de 30, 70, 90 y 120 °C, utilizando una relación molar 1:1 LI/ácido dodecanoico, que son las mismas concentraciones utilizadas en la simulación y representa una pequeña relación entre el LI y el CS, pues la cantidad utilizada de agente extractor es pequeña (0,015 g/ g LI/CS). Los LI tienen un alto precio, por tanto se requiere un gran rendimiento de extracción que nos permita usar una pequeña cantidad, y hacer viable su implementación a nivel industrial.

Coto y sus colaboradores [21] mostraron que al aumentar la relación LI/CS, la eficiencia de extracción también aumentaba. En consecuencia, la relación LI/CS podría aumentarse para lograr una mejor eficiencia de extracción [31]. En este capítulo como se puede observar en la Tabla 2.2, a medida que aumenta la temperatura tenemos una tendencia general a disminuir ese rendimiento. Esto no quiere decir que el rendimiento empeorará indefinidamente a medida que aumentemos la temperatura, sino que el objetivo debe ser encontrar el óptimo de temperatura para cada LI donde la eficiencia de extracción sea máxima. Tiene sentido que a medida que aumenta la temperatura, la agitación molecular será mayor y el equilibrio se alcance antes. Pero quizás esta alta agitación a temperaturas más altas es lo que evita que el AN sea extraído por el líquido iónico y el equilibrio se desplace hacia la izquierda. Cada LI tendrá un óptimo característico los cuales deben ser investigados e identificados. Además, diferentes fracciones LI/CS pueden jugar un papel fundamental [21,74].

**Tabla 2.10.** Eficiencias de extracción de cada líquido iónico a diferentes temperaturas.

IL\Temperature	% Eficiencia de extracción			
	30 °C	70°C	90°C	120°C
[BMIm][Cl]	-	54,76% ( $\pm 0,35$ )	34,51% ( $\pm 0,22$ )	27,73% ( $\pm 0,17$ )
[EMIm][Cl]	-	10,22% ( $\pm 0,06$ )	12,14% ( $\pm 0,02$ )	11,09% ( $\pm 0,07$ )
[BMIm][OAc]	13,03% ( $\pm 0,08$ )	6,77% ( $\pm 0,04$ )	5,11% ( $\pm 0,03$ )	1,46% ( $\pm 0,01$ )
[EMIm][OAc]	38,30% ( $\pm 0,24$ )	28,77% ( $\pm 0,18$ )	22,67% ( $\pm 0,14$ )	17,81% ( $\pm 0,11$ )
[BMIm][SCN]	8,51% ( $\pm 0,05$ )	4,35% ( $\pm 0,02$ )	3,64% ( $\pm 0,02$ )	3,41% ( $\pm 0,02$ )
[EMIm][SCN]	11,03% ( $\pm 0,07$ )	10,79% ( $\pm 0,07$ )	1,68% ( $\pm 0,01$ )	0,62% ( $\pm 0,01$ )

Haciendo uso de COSMO-RS para predecir composiciones de equilibrio de LIs con AN, se detectó que cuando se estudia la molécula del líquido iónico separando el catión del anión con Turbomol, se alcanzan valores de extracción muy superiores a los obtenidos experimentalmente. Cuando se realizan cálculos uniendo el anión y el catión en la misma simulación se obtienen datos inferiores. Se cree que el catión protege al anión cuando están juntos y eso reduce su efecto de extracción. A relaciones LI/CS bajas, el catión y el anión podrían estar más separados, y eso podría explicar el buen rendimiento a bajas concentraciones de líquido iónico. Para esta baja relación de masa LI/CS utilizada, encontramos que el [BMIm][Cl] es el de mayor rendimiento. Si lo comparamos con [EMIm][Cl], podemos afirmar que la mayor cadena alifática que tiene el [BMIm]<sup>+</sup> se presenta como un factor fundamental a la hora de la extracción. Como veremos más adelante en los resultados de la simulación, la longitud de la cadena alifática jugará un factor fundamental en valores como la polaridad, la acidez y por lo tanto afectando la extracción. El [BMIm][Cl] tiene un mayor rendimiento a 70 °C mientras que el [EMIm][Cl] a 90 °C, podemos ver como a 120 °C el rendimiento del [EMIm][Cl] es despreciable. La razón principal de esta diferencia puede deberse a la mejor interacción entre el dodecano y el [BMIm][Cl] en lugar del [EMIm][Cl], que hacen que este primero se disperse mejor en la muestra y a las mayores fuerzas de Van der Waals entre la cadena alquílica más larga del [BMIm][Cl] y la del AN. Es importante destacar que estos dos LIs son sólidos a 30 °C por lo que no fue posible realizar ningún experimento a esta temperatura. Los siguientes líquidos iónicos con mejor rendimiento son aquellos en los que el acetato es el anión. En este caso, podemos ver que el [EMIm][OAc] tiene un mayor rendimiento que el [BMIm][OAc]. Esto se justifica porque el mecanismo de extracción para este LI es completamente distinto al de los otros LIs utilizados debido al acetato, considerándose que en este caso no se produce una extracción líquido-líquido, sino que tiene lugar una reacción de neutralización. De forma que en este caso la longitud de la cadena alquílica puede afectar al coeficiente de difusión, reduciendo los choques efectivos cuanto mayor es. También podría influir que una mayor atracción del acetato al [BMIm]<sup>+</sup>, produzca un contacto más difícil del anión con el AN. [BMIm][SCN] y [EMIm][SCN] son los que obtienen menor eficiencia de extracción, se observa que no hay diferencias

## CAPÍTULO 2

significativas entre el [BMIm][SCN] y el [EMIm][SCN], por lo que quizás aquí la cadena alifática no juega un papel fundamental y la mayor viscosidad de estos LIs evita que haya un transporte de masa efectivo de las moléculas del líquido iónico hacia el AN. Se requiere de estudios teóricos para poder comprobar si estas premisas son correctas, esto se hará en los siguientes apartados posteriores.

### 4.2 Resultados de DM

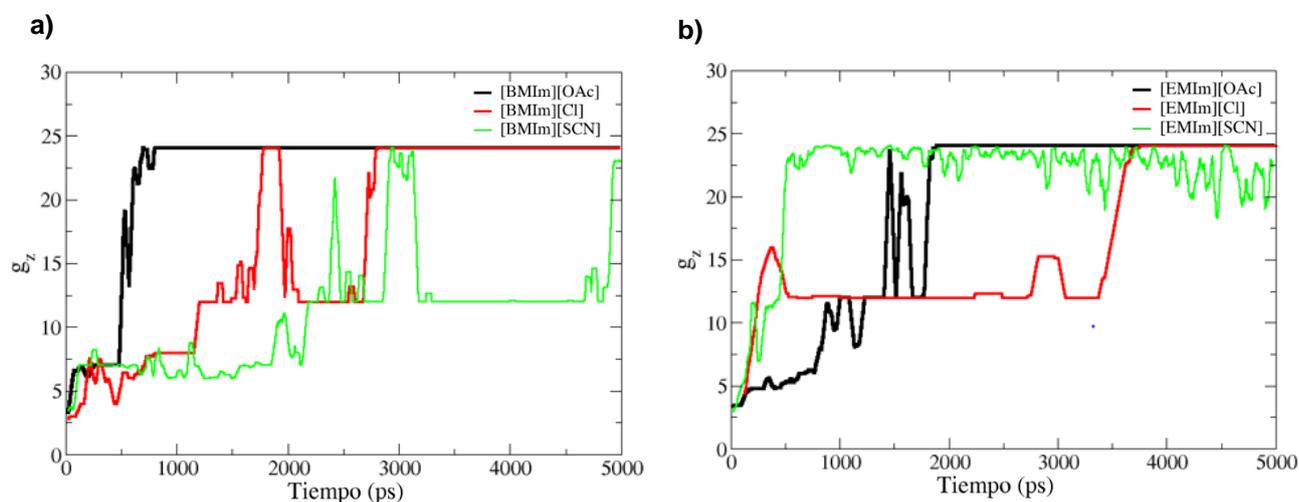
Haciendo uso del software GROMACS se ha estudiado el comportamiento de los diferentes sistemas LIs-AN a lo largo del tiempo de simulación y su capacidad para formar agregados estables. Esto consiste en el desarrollo de un análisis que muestre la tendencia a formar agregados, la velocidad con la que se forman y la estabilidad que presentan.

#### 4.2.1 Velocidad de agregación y eficiencia de agregación de cada líquido iónico.

En la biografía se puede encontrar que existen 3 mecanismos de extracción teóricos mediante los cuales se puede eliminar AN con LI: 1- interacción  $\pi - \pi$  entre el ácido y las especies catiónicas, 2) formación de una caja formada por las moléculas de LI dispuestas alrededor del ácido [29], y extracción del ácido conducida por las especies aniónicas [31]. El estudio de DM está enfocado a estudiar este mecanismo de extracción y a proponer un modelo. En la simulación tenemos un total de 24 moléculas de interés que necesitamos analizar (incluyendo los iones como moléculas por separado) además de las moléculas de hexano necesarias para llenar la caja. Así, en cada caja de simulación coexisten 8 moléculas de ácido nafténico, 8 cationes y 8 aniones de LI. En primer lugar, se ha realizado un análisis cualitativo de los diferentes LIs para determinar cuál logra una mayor extracción de ácido nafténico en menor tiempo, y cuál presenta mayor estabilidad, lo que implicaría un equilibrio más favorable en esta extracción. La Figura 2.3a muestra los resultados de los primeros 5 ns de la simulación de tres LIs a una temperatura de 30°C. Los tres LIs que se muestran en esta Figura 2.3 tienen el mismo catión [BMIm]<sup>+</sup> pero diferentes aniones, lo que permite determinar cualitativamente qué anión favorece el proceso de extracción. El número máximo de agregación molecular que se puede lograr es de 24 (8 aniones, 8 cationes y 8 AN). Así, en esta Figura 2.3 se puede comprobar que el [BMIm][OAc] logra agregar las 24 moléculas en menor tiempo, además una vez agregado presenta una elevada estabilidad y no se desagrega. Como se comentó anteriormente el mecanismo de extracción [BMIm][OAc] se considera más una reacción de neutralización que una extracción líquido-líquido. Dado que la DM no permite simular reacciones químicas, los resultados no permiten mostrar dicho proceso, ya que el rendimiento de la reacción dependerá de las colisiones efectivas entre moléculas de LI y AN, en el caso de que sea cierta la propuesta de la reacción. [BMIm][Cl] es el segundo LI con mayor rendimiento, pero tarda más del doble que [BMIm][OAc] en alcanzar la estabilidad. Aunque no se hicieron experimentos de [BMIm][Cl] a 30°C porque es sólido a esta temperatura, la DM permite hacer este experimento a esa temperatura, pues tiene dificultades en distinguir la fase cristalina permitiendo que las moléculas estén dispersas en un estado inicial. Finalmente, [BMIm][SCN] es el líquido con peor extracción, ya los 5 ns todavía no ha podido extraer todas las moléculas de AN. Estos resultados son acordes con los

resultados experimentales previamente mostrados donde [BMIm][SCN] obtuvo la peor eficiencia de extracción, siendo la más elevada la del [BMIm][OAc].

En la Figura 2.3b, se muestra la formación temporal de agregados de LI y AN con el catión [EMIm]<sup>+</sup> como referencia de estudio. Lo más destacable, en este caso, es la alta inestabilidad de los agregados, ya que el número de agregados no se mantiene muy estable a lo largo de la simulación. El par anión-catión que proporciona un agregado más estable es el LI [EMIm][OAc], para el cual alrededor de 2000 ps forma un agregado de 24 moléculas. Del mismo modo, también ocurre con el par [EMIm][SCN], pero sus agregados no son muy estables y se van rompiendo y agregando a lo largo de la simulación. En este caso, el cloruro es el anión cuyo LI proporciona la agregación completa de las moléculas más lentamente, aún así, tras 4 ns de simulación consigue alcanzar la cima de 24 moléculas agregadas estables. Estos resultados están de acuerdo con los resultados que se muestran en la Tabla 2.2, donde [EMIm][SCN] y [EMIm][Cl] presentan rendimientos bajos en comparación con [EMIm][OAc].

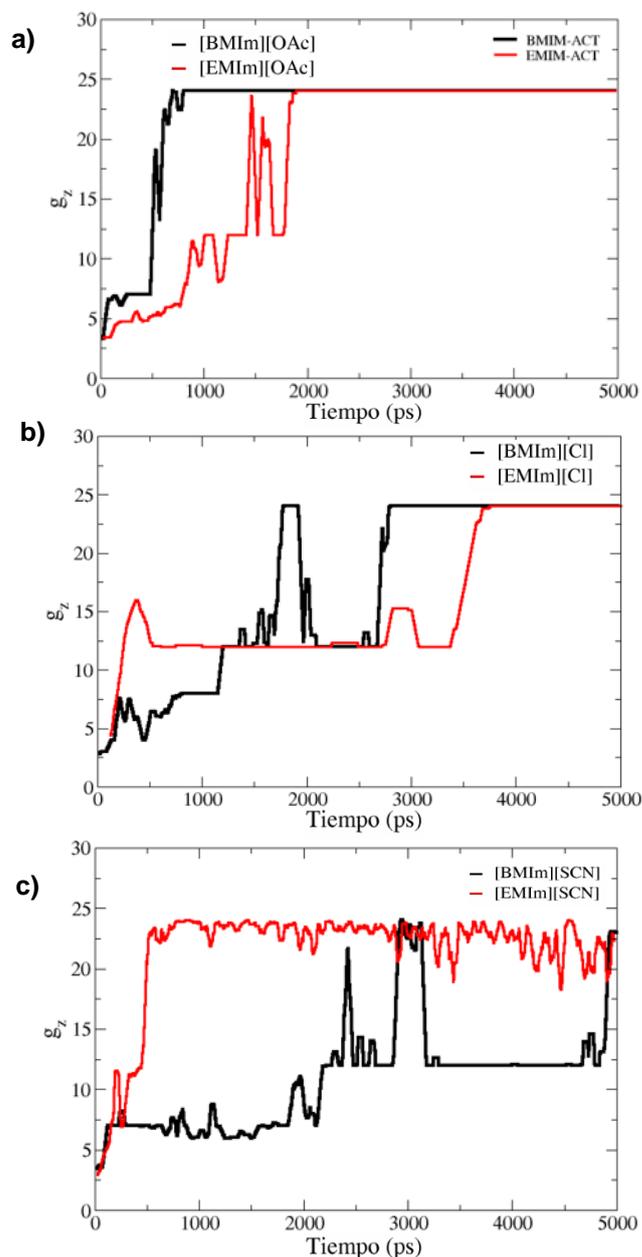


**Figura 2.20.** Agregados temporales de AN y diferentes LIs utilizando: a) [BMIm]<sup>+</sup> como catión base b) [EMIm]<sup>+</sup> como catión base.

De los resultados gráficos anteriores, se concluye que el anión acetato es uno de los más eficientes en la formación de agregados con AN debido al poco tiempo en que estos agregados se estabilizan y alcanzan la máxima extracción. Teniendo clara la idoneidad del anión, también es necesario comparar cuál de los cationes estudiados proporciona mejores resultados. La Figura 2.4 muestra el desarrollo de las simulaciones para cada anión variando el catión del líquido iónico. En este caso, se observa que el par [BMIm][OAc] alcanza la estabilidad antes en el tiempo que el par [EMIm][OAc]; En cuanto al volumen de agregado formado, ambos casos arrojan los mismos resultados formando agregados estables de 24 moléculas. Sin embargo, parece que el [BMIm][OAc] podría ser una opción más adecuada para extraer AN que [EMIm][OAc], debido a esa mayor rapidez en alcanzar el equilibrio, la cual se vuelve fundamental a nivel industrial.

Los resultados de este experimento que sugieren que habría una mejor extracción por parte del LI con la cadena alifática mas larga al ser el más polar, concuerda con los resultados obtenidos en

otros estudios [75]. Esto podría explicarse por la reducción en las fuerzas de Van der Waals del LI al interactuar con el AN cuando la cadena alquílica del catión es más corta .



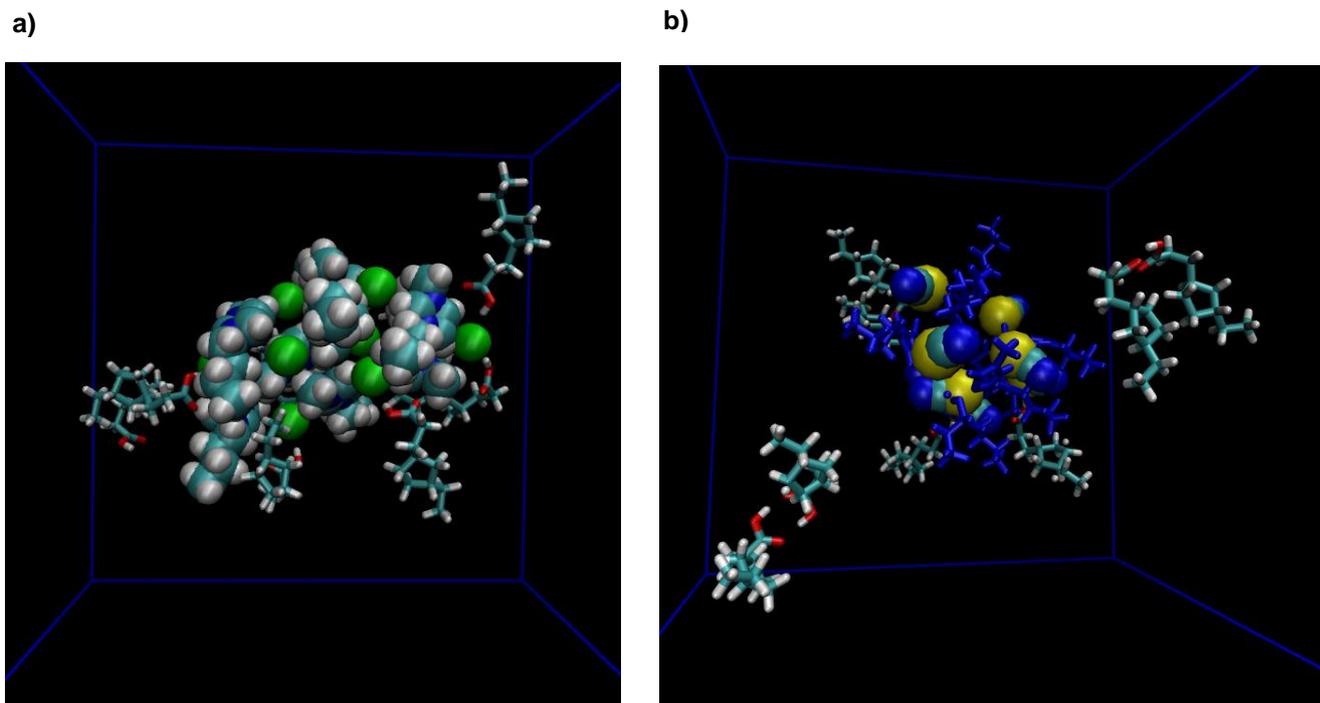
**Figura 2.4.** Agregados temporales de AN y diferentes LIs utilizando cada anión como base. a) Comparación de acetato, b) comparación de Cl y c) comparación de tiocianato.

La Figura 2.4 muestra que las especies que emplean cloruro como anión no desempeñan el mejor papel como extractores de AN. Esto se debe principalmente a la mayor inestabilidad de los agregados formados y al tiempo que conlleva dicha estabilización. Hay una gran variedad de LI, y la finalidad científica en este momento debe ser encontrar el que mayor rendimiento de extracción ofrece. Del análisis de resultados podemos decir que una mayor cadena alquílica en el catión afecta

positivamente a la movilidad del sistema y por ende mejora la extracción. También se puede ver como en los primeros 5 ns de simulación se destaca la imposibilidad de lograr la estabilidad de los agregados formados por el [SCN]<sup>-</sup>, que no llegan a formar el cluster máximo de 24 moléculas. Esto sugiere que la extracción de AN con [SCN]<sup>-</sup> como anión, podría tener un rendimiento menor que el resto de los LIs estudiados, o si no tiene un rendimiento menor, al menos el equilibrio parece alcanzarse más lentamente.

#### 4.2.2 Mecanismo de extracción de ácido nafténico

Una de las mayores incógnitas asociadas a la extracción de ácido nafténico con líquidos iónicos es el mecanismo que describe este proceso molecular. Gracias a la simulación de DM se ha podido observar la evolución de las moléculas y la disposición final durante el proceso de extracción. La Figura 2.2 muestra las condiciones iniciales de la simulación de [BMIm][Cl], en la Figura 2.5a podemos observar el estado final. Para facilitar la observación, el ácido nafténico se representa como una cadena atómica con una línea más fina, el catión [BMIm]<sup>+</sup> corresponde a la cadena de color gris azulado con esferas más gruesas, mientras que el cloruro corresponde a la esfera más grande de color verde dispuesta en el centro de la representación. El mecanismo observado produce primero una agregación de las moléculas del líquido iónico, y sobre la superficie de las mismas, poco a poco se van depositando las moléculas de AN. Se ha observado que el AN tiene más tendencia a interactuar con el anión que con el catión. Como se ha dicho anteriormente, se ha visto en bibliografía que han sido postulados tres mecanismos diferentes por los que los LI podrían extraer el AN: (i) la formación de una estructura en forma de jaula de los LI rodeando al AN; ii) la extracción del ácido por interacción con las especies aniónicas; (iii) la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre el AN y el anillo aromático de la especie catiónica [29]. La simulación de DM realizada en este estudio no muestra ninguna interacción  $\pi$ - $\pi$ , y parece que el mecanismo que conduce la extracción está liderado por una interacción entre el AN y el anión, lo que está de acuerdo con lo expuesto en otros trabajos [54]. La Figura 2.5b muestra un estado intermedio de la simulación con [BMIm][SCN], el ácido nafténico al igual que en la Figura 2.5a se representa como una cadena atómica con una línea más fina, el catión [BMIm]<sup>+</sup> corresponde a la cadena de color azul oscuro, mientras que las moléculas de tiocianato corresponden a las esferas más gruesas de colores verde, azul y amarillo. Podemos observar como a mitad de la simulación, antes de extraer el AN, las moléculas del líquido iónico se juntan y las moléculas de AN se acercan a la superficie del líquido iónico.



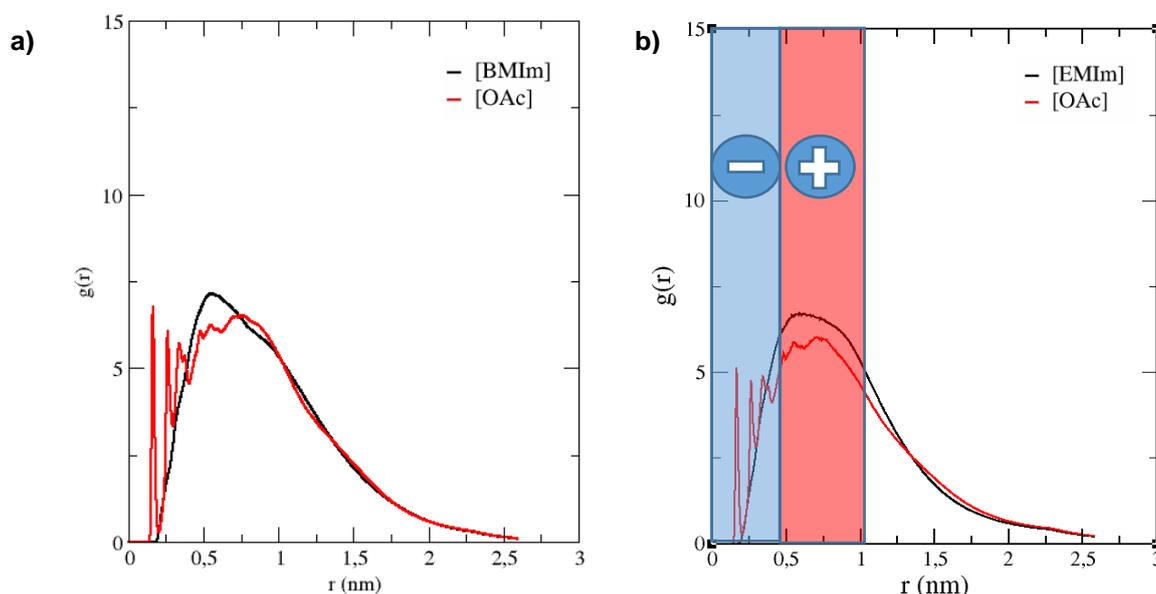
**Figura 2.22.** a) Estado final de la simulación de DM del líquido iónico [BMIm][Cl]. Las moléculas de AN se extraen en la superficie del LI b) Estado intermedio de la simulación DM del [BMIm][SCN], las moléculas de AN se acercan a la superficie de la LI.

#### 4.2.3 Estudio de la función de distribución radial

Para comprender mejor el proceso de agregación, se ha estudiado la FDR de las moléculas de líquido iónico alrededor del átomo central de una molécula de referencia (en este caso la AN). La FDR, (Ecuación (8)), está directamente relacionada con la probabilidad de encontrar otras moléculas a medida que nos alejamos de una molécula de referencia. En el centro de la caja simulada, se ubica una molécula de AN a 2,5 nm de cada cara de la caja; Mediante el estudio de FDR analizaremos la disposición del resto de moléculas alrededor del átomo central, a medida que nos alejamos de ese centro. Este análisis nos da información sobre cómo ocurre el proceso de agregación, y la tendencia del catión y el anión a posicionarse en dirección al ácido.

La Figura 2.6 muestra los gráficos de FDR de los LIs [BMIm][OAc] y [EMIm][OAc]. Estas figuras muestran la relación entre densidades locales que rodean la molécula de referencia a una distancia  $r$  (en el eje de abscisas). La primera característica a señalar es la tendencia del AN a rodearse de aniones, cuya primera capa dista de 0,25 nm de la molécula de ácido (que equivale con la estimación del diámetro molecular, y la distancia de equilibrio en el potencial de Lennard-Jones), el catión por su parte también rodea al AN, pero su pico de densidad se da a una distancia un poco mayor. Al analizar las figuras de la FDR se puede comprobar que el anión es la parte del líquido iónico que entra en contacto con el AN en el momento de la extracción. En la Figura 2.6b se muestra la primera formación de una capa negativa alrededor del ácido, seguida de una capa positiva. Esto podría compararse con

la doble capa eléctrica que se produce en la adsorción física. El resto de los gráficos FDR se encuentran en los anexos, y todos mostraron resultados similares a este.



**Figura 2.23.** a) Función de distribución radial para el líquido iónico [BMIm][OAc]. b) Función de distribución radial del líquido iónico [EMIm][OAc]. Molécula de referencia en ambos casos: átomo central del ácido nafténico.

Observando las tendencias descritas por las curvas rojas de la FDR situadas en la Figura A2.2 de los anexos, relativas a la FDR de los aniones, llama la atención la descrita por el cloruro, por un lado, ya que es muy oscilante, alcanzando casi el valor FDR de 20, en comparación con los demás casos que presentan entre 3 y 7. Esto se puede explicar por el pequeño tamaño del ion cloruro respecto al resto de moléculas, lo que facilita el movimiento del ion (difusión), y su disposición en la FDR como se muestra en el gráfico.

Otro detalle que también llama la atención es la distancia a la que empieza a aparecer la línea roja en la del FDR del acetato en los LIs [BMIm][OAc] y [EMIm][OAc], respecto al resto de LIs utilizados en este trabajo. En los demás casos, la FDR de anión y catión aparecen justo a la misma distancia espacial  $r$ , aunque a diferente distancia de equilibrio de un líquido iónico a otro. Sin embargo, si se hace zoom sobre la Figura 2.6, se observa que la línea roja aparece antes que la línea negra. Esto probablemente se deba a la formación de un enlace químico entre el ion acetato (de naturaleza básica) y el grupo ácido del AN, que aunque no puede corroborarse por DM, este desplazamiento podría indicar eso. De forma que este proceso parece llevarse a cabo a través de una reacción química de neutralización, con el acetato próximo al ácido y el catión en segundo lugar. Esta teoría también concuerda con lo obtenido en el apartado de estudio de la agregación molecular, ya que, como se destaca, el acetato proporcionaba una estabilidad notablemente superior al resto de líquidos iónicos. Sin embargo, este hecho no es demostrable por dinámica molecular ya que no pueden ocurrir reacciones químicas, pero marca una fuerte tendencia de atracción entre el grupo ácido y el acetato.

## CAPÍTULO 2

En los procesos de agregación queda descartada la interacción  $\pi - \pi$  entre los enlaces insaturados del catión imidazolio y el grupo alcoxi del AN pues parece que no hay predisposición a ello [76].

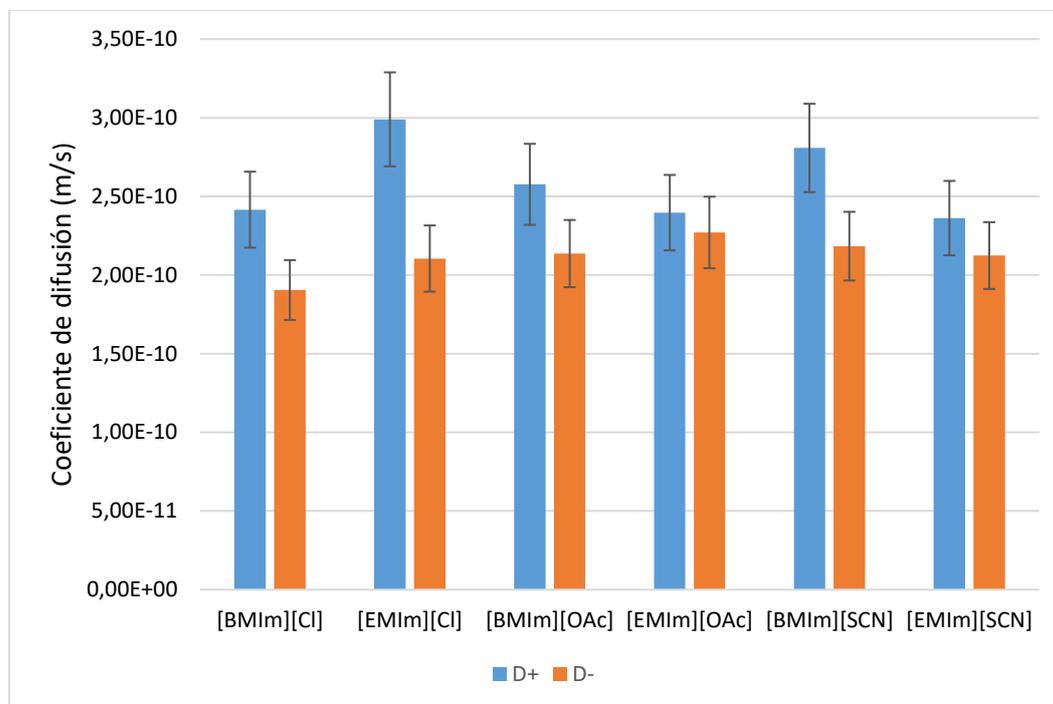
Comparando las gráficas obtenidas para  $[\text{EMIm}]^+$  y  $[\text{BMIm}]^+$  se puede concluir que las fuerzas de Van der Waals que se establecen entre el catión y el AN aumentan con la cadena alquílica, lo que hace más probable que el AN esté rodeado de cationes  $[\text{BMIm}]^+$ , que de cationes  $[\text{EMIm}]^+$ , independientemente del anión del líquido iónico. Estos resultados están relacionados con otros trabajos [30] donde se explica la mayor eficiencia de una cadena alquílica larga para extraer AN, aunque el método de extracción que proponen, en este caso, es el de caja tipo jaula de los LIs envolviendo al AN, que es diferente al propuesto en este trabajo.

### 4.2.4 Coeficiente de difusión

El estudio de la difusión iónica dentro del fluido nos permite conocer la velocidad con la que se mueven los iones a través de la mezcla. En este caso se han obtenido los valores de difusión de cada ion, en cada uno de los pares catión-anión. Los coeficientes de difusión observados en bibliografía—están entre  $1,9 - 2,88 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ , que es más o menos del mismo orden de magnitud que los obtenidos por los resultados experimentales para los LIs basados en  $[\text{BMIm}]^+$  [77]. Se realizó una comparación entre los datos obtenidos por la ecuación de Green-Kubo y los obtenidos utilizando la ecuación de Einstein-Helfand, consiguiendo resultados similares. El valor promedio del coeficiente de difusión y las desviaciones estándar para Green-Kubo y Einstein-Helfand fueron similares (3-5 % de diferencia) para los LI con catión  $[\text{EMIm}]$ , sin embargo, se observó una diferencia un poco mayor, entre 5-9 % para los LIs con catión  $[\text{BMIm}]$ . Esta variación podría atribuirse a la propagación de errores en cadenas largas. Como varios estudios han demostrado, el enfoque de Einstein-Helfand tiene mayor precisión que la relación de Green-Kubo cuando se utilizan cadenas alifáticas largas [43,69,78]. Los coeficientes de difusión obtenidos son ligeramente superiores para los cationes que para los aniones, pero no se observan grandes diferencias entre ellos, estos resultados están en consonancia con otros estudios donde se han puesto en uso cargas escaladas para estudiar la difusión de los iones [43].

Aunque la lógica nos invita a pensar que el catión  $[\text{BMIm}]^+$ , al ser una molécula más grande que el  $[\text{EMIm}]^+$ , tendrá peor movilidad respecto a este. Debido a que presenta una mayor polarización (se comprobará gracias a COSMO-RS en la sección 4.3) que su movimiento hacia el ácido se ve favorecido y por ende su coeficiente de difusión. Por esta razón, los valores de difusión obtenidos para los LIs basados en  $[\text{BMIm}]^+$  tenderán a ser más altos que los del  $[\text{EMIm}]^+$  (Figura 2.7). Los datos de difusividad obtenidos son mayores en el catión  $[\text{BMIm}]^+$  para el caso de acetato y tiocianato, sin embargo, son más bajos con  $[\text{BMIm}][\text{Cl}]$  respecto al  $[\text{EMIm}][\text{Cl}]$  donde la difusividad es mayor. Esto podría deberse a su tamaño mucho más pequeño que los otros aniones, que influye más en la difusividad que en la propia polaridad. Como puede verse en la Figura 2.7, el coeficiente de difusión varía mucho más para cationes (aunque sean del mismo tipo como los diferentes  $[\text{BMIm}]^+$  que se presentan) que para aniones donde los datos se mantienen más o menos constantes. De aquí, se puede suponer que a pesar de que los cationes juegan un rol secundario en el proceso de agregación, el coeficiente de difusión de este catión tendrá un papel importante en el rendimiento finalmente

alcanzado. La temperatura también juega un papel fundamental sobre el estado cinético de las moléculas y el equilibrio alcanzado, su efecto sobre el coeficiente de difusión se verá en la siguiente sección.



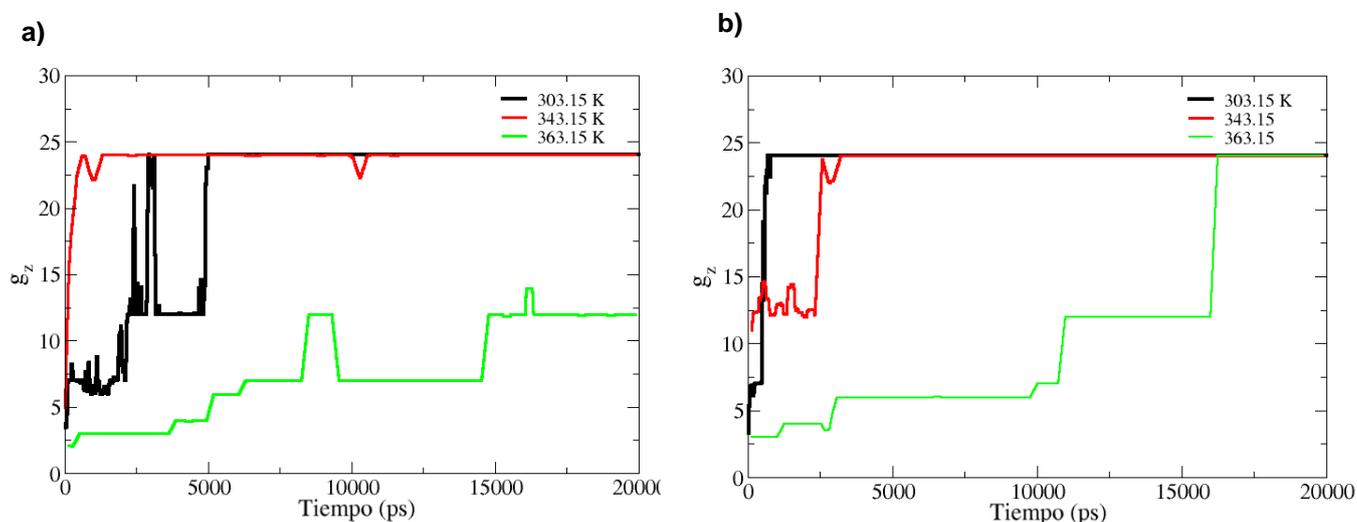
**Figura 2.24.** Valores del coeficiente de difusión y sus errores estándar para cada LI, haciendo separación de sus iones para cada par catión y anión a 30 °C. Resultados obtenidos con el enfoque de Einstein-Helfand.

#### 4.2.5 Efecto de la temperatura en la eficiencia de extracción

En este capítulo se realizaron simulaciones para cada líquido iónico a tres temperaturas diferentes de 30, 70 y 90 °C. La Figura 2.8 muestra los resultados de estas programaciones para [BMIm][SCN] y [BMIm][OAc]. Para [BMIm][SCN] (Figura 2.8a) se puede observar que para el valor de temperatura intermedia (70°C) se obtiene una ligera tendencia en la aceleración del proceso extractivo respecto a la obtenida a 30 °C, pues la línea roja alcanza un poco antes los 24 agregados que la negra (lo mismo ocurre para los resultados obtenidos del [EMIm][OAc] y [BMIm][Cl], gráficas que pueden encontrarse en la Figura A2.1 de los anexos). Sin embargo, si aumentamos un poco la temperatura a 90°C, en todos los LIs menos con [EMIm][OAc] y [BMIm][OAc] no se consigue alcanzar la plena extracción del AN, no llegando a conseguir los 24 agregados durante el desarrollo de los 20 ns de la simulación. Por normal general, entre 30 y 70 °C se consigue la máxima agregación, mientras que cuando se alcanzan los 90 °C se observa que la velocidad de extracción disminuye mucho y que en ocasiones no se llegan a alcanzar los 24 agregados. Esto concuerda con los resultados obtenidos experimentalmente y sugiere que habría que hacer un análisis más exhaustivo del intervalo de

## CAPÍTULO 2

temperaturas entre 30 y 70°C, obteniendo por ejemplo resultados cada 5 °C de diferencia. De esta manera se podrá conocer mejor el máximo óptimo para cada LI.



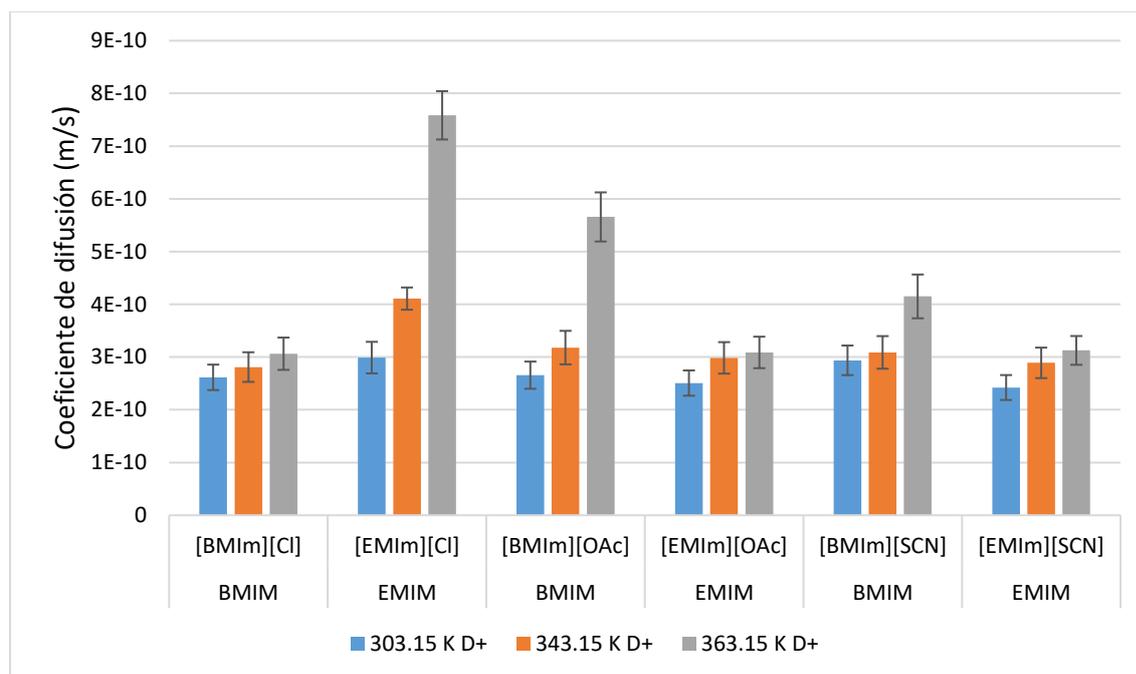
**Figura 2.8** a) Agregados temporales de AN y [BMIm][SCN] a tres temperaturas diferentes. b)

Agregados temporales de AN y [BMIm][OAc] a tres temperaturas diferentes.

Como han comentado otros autores algunos resultados experimentales sugieren que el aumento de temperatura mejora el rendimiento de extracción del ácido nafténico de manera indefinida, ya que al calentar la mezcla, su viscosidad disminuirá, facilitando el movimiento de todas las especies dentro de ella, favoreciendo las interacciones anión-ácido nafténico. Sin embargo, la extracción muestra dos tendencias a medida que aumenta la temperatura. Hay un rango de temperaturas, para el que la mejora conseguida aumenta notablemente (en el presente trabajo de 30 a 70°C), pero hay un punto, a partir del cual el aumento de temperatura apenas afecta a la mejora de la extracción [30] e incluso la empeora tal y como lo han demostrado los resultados experimentales. Este hecho encontraría una explicación en la creciente agitación térmica; es muy alta y no permite que se complete la extracción de moléculas de ácido, desplazando el equilibrio químico hacia la derecha.

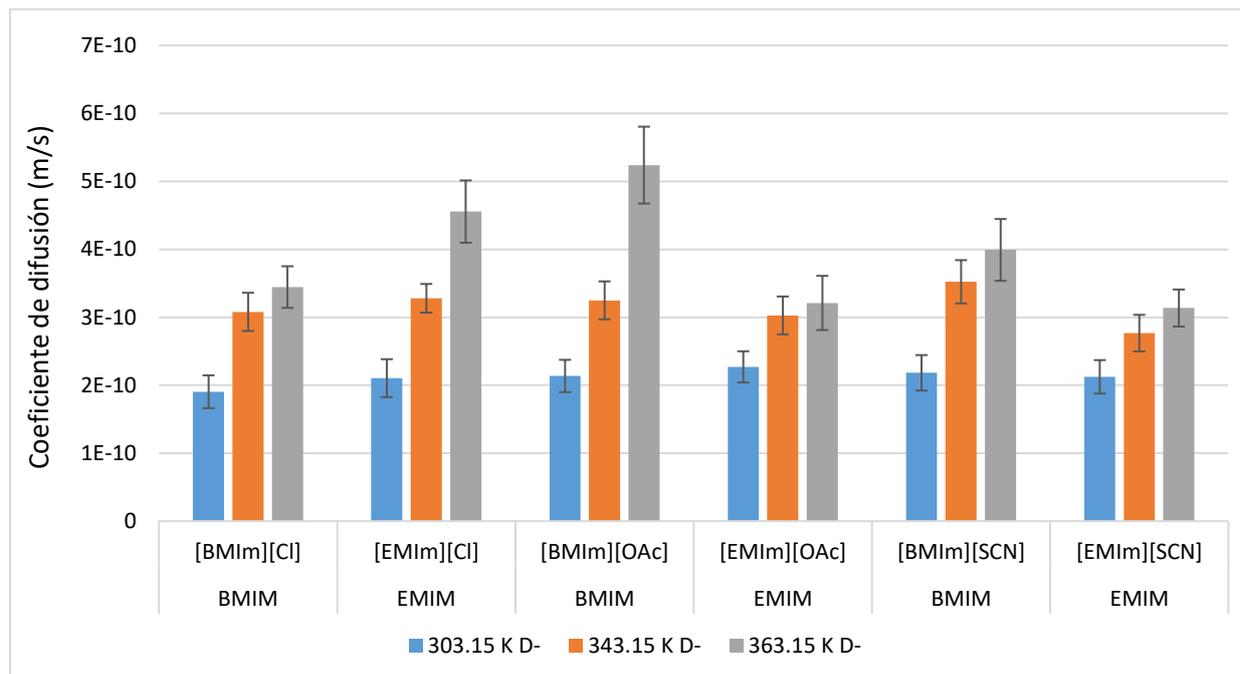
Como se ha comentado, se espera que el aumento de la temperatura provoque un aumento de la extracción, debido a una disminución de la viscosidad, y un aumento lógico en el coeficiente de difusión. La Figura 2.9 y la Figura 2.10 muestran el aumento en el coeficiente de difusión de los cationes y aniones de cada líquido iónico a diferentes temperaturas. Como se puede observar en estas figuras, el aumento de la energía térmica en las disoluciones provoca un aumento de la difusividad para todos los cationes, aunque en algunos LIs este aumento es más notable que en otros. Esto facilita que los iones entren en contacto con las moléculas de AN. Destacan principalmente los casos del [BMIm][OAc] y el [EMIm][Cl]. Estos valores de difusión se entenderán más fácilmente al analizar los perfiles sigma de las moléculas ( $\sigma$ -profile) y la superficie sigma ( $\sigma$ -surface) que se encuentran en la siguiente sección; ya

que en ellos se ve la tendencia a obtener un coeficiente de difusión mayor a medida que se aumenta la polaridad de las moléculas. Hay otras variables que aún no se han analizado que también afectan a la difusividad de las moléculas, como es el tamaño molecular. Este es inversamente proporcional a la difusividad, a medida que la molécula se hace mayor la tendencia normal es que su coeficiente de difusión sea menor. Esto explica, por ejemplo, la mayor difusividad del [EMIm][Cl] sobre [BMIm][Cl]. Los resultados de difusión para el [EMIm][Cl] concuerdan con los datos experimentales donde de 70 °C a 90 °C hay un incremento en el rendimiento de extracción.



**Figura 2.26.** Valores de coeficientes de difusión junto con sus desviaciones estándar para cada catión de los LIs a diferentes temperaturas, obtenido con el enfoque de Einstein-Helfand.

Analizando el caso de los aniones presentado en la Figura 2.10, los LIs que muestran el mayor incremento de difusividad con la temperatura son también [EMIm][Cl] y [BMIm][OAc]. Tiene sentido que si un catión difunde rápido el anión también lo haga debido a la atracción entre ambos que hace que el movimiento de uno esté condicionado por movimiento del otro; Al relacionar la difusividad con la probabilidad de contacto molecular entre el AN y los LIs, se espera que estas especies proporcionen incrementos en el rendimiento de extracción, aunque un exceso de difusividad también provocará inestabilidad en los agregados formados y una disminución en la cantidad total extraída.



**Figura 2.27.** Valores de coeficientes de difusión junto con sus desviaciones estándar para cada anión de los LIs a diferentes temperaturas, obtenido con el enfoque de Einstein-Helfand.

### 4.3 Resultados de COSMO-RS

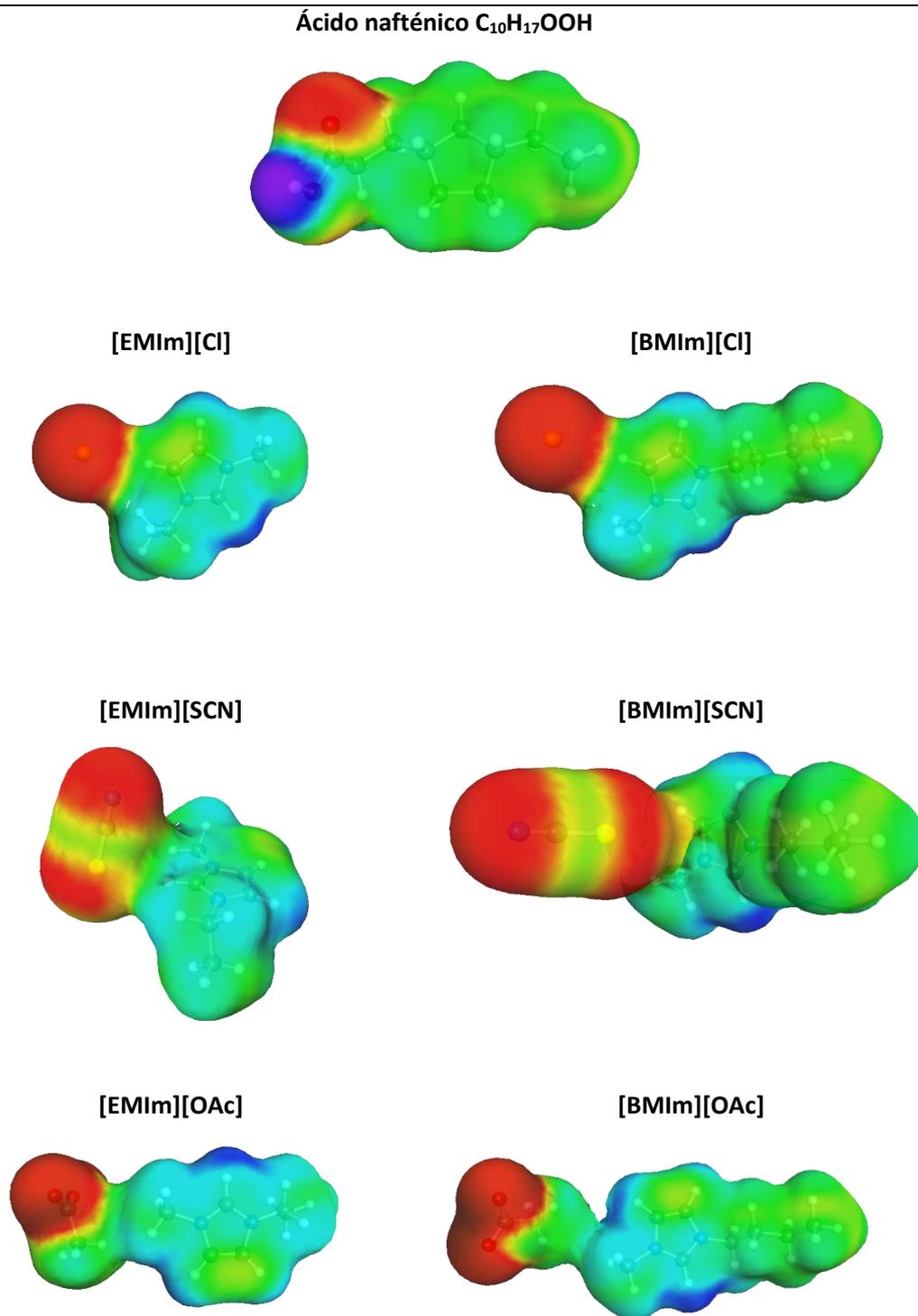
El software COSMO-RS a través de las herramientas de perfil sigma ( $\sigma$ -profile) y de la superficie sigma ( $\sigma$ -surface) permite conocer la distribución de la densidad de carga alrededor de la molécula [79], considerando que las moléculas en fase líquida son estructuras electrónicas polarizables [80]. La interacción entre las diferentes densidades de carga se utiliza en el modelo COSMO-RS para determinar los coeficientes de actividad y, finalmente, para predecir los equil de fase.

#### 4.3.1 Análisis de los perfiles sigma

Utilizando la herramienta de la superficie sigma se realizan representaciones de las especies involucradas en este trabajo, destacando la distribución de carga con diferentes colores. Estas representaciones apoyarán las conclusiones sobre el rendimiento obtenido para cada uno de los diferentes LIs y finalmente se hará una correlación entre los resultados obtenidos en GROMACS (basado en la mecánica clásica) y los obtenidos en COSMO-RS (basado en la mecánica cuántica). El perfil sigma es una función de distribución que cuantifica la densidad de carga polarizada a lo largo de la superficie de la molécula entre ( $\sigma$ ) y ( $\sigma + d\sigma$ ) [26]. Los histogramas de densidad de carga obtenidos mediante el perfil- $\sigma$  permiten predecir la estabilidad entre dos compuestos que se mezclen o entre un soluto y un solvente, y por ello serán utilizados para analizar la estabilidad entre LIs y AN en hexano. Estas gráficas se relacionan directamente con las representaciones obtenidas mediante la herramienta superficie- $\sigma$ . La Tabla 2.3 muestra la superficie  $\sigma$  de las moléculas de AN y LI. Generalmente se pueden

observar 3 colores, correspondientes a las tres zonas que presentan las moléculas (zona neutra, ácida y básica).

**Tabla 2.11.** Superficie de distribución de carga según descripción del modelo COSMO-RS.

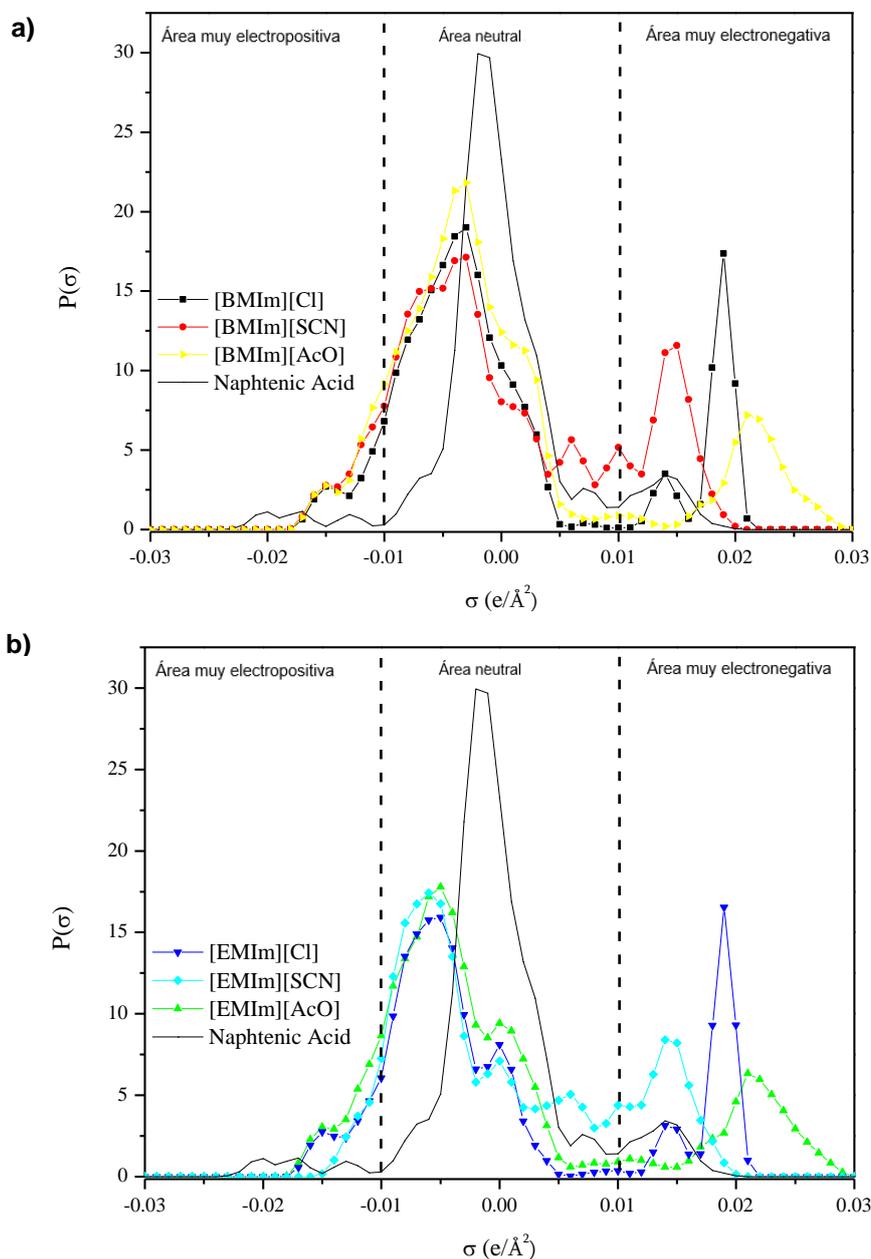


## CAPÍTULO 2

En color verde se representan las zonas de carga neutra, como los grupos etilo y el resto de cadenas alifáticas presentes en todas las moléculas; en rojo se muestran las áreas con carácter más básico y por tanto las zonas con mayor electronegatividad, como muestran los átomos de oxígeno con doble enlace cargado electronegativamente del grupo carboxilo, o el átomo de cloro en forma de anión cloruro, y también el azufre y nitrógeno del tiocianato; en azul, zonas ácidas como los grupos imidazolio, los grupos hidroxilo dentro del grupo carboxilo, y el resto de hidrógenos (principalmente los del grupo imidazolio). Los colores rojo y azul corresponden a moléculas polares, cuya carga no está distribuida por igual en toda la molécula. Esta polaridad presente en las moléculas lleva a analizar como afecta esta distribución desigual de la carga en el rendimiento y el mecanismo de extracción. Por lo tanto, al observar las moléculas de la Tabla 2.3, podemos predecir que los LIs tienen una mayor tendencia a tener un carácter más básico, mientras que el ácido nafténico tiene un carácter puramente ácido.

La Figura 2.11a muestra el perfil sigma de los LIs con [BMIm]<sup>+</sup> como catión, comparándolos con el perfil del AN y la Figura 2.11b el obtenido para los LIs con [EMIm]<sup>+</sup> como catión, también comparándolos con el AN. En la región central del histograma ( $\sigma = \pm 0,005 e / A^2$ ), se muestran máximos de densidad de carga que se refieren a átomos y grupos atómicos con carga neutra, que se corresponde con partes de la molécula que son apolares, aromáticas y alifáticas. En las regiones extremas, a ambos lados de la región central, aparecen representadas las partes de la molécula con átomos o grupos atómicos polares; los valores de  $\sigma < -0,005 e / A^2$  corresponden a grupos atómicos con carácter ácido, electrófilo, donadores de puentes de hidrógeno, grupos que interaccionan de forma atractiva con medios cargados negativamente; los valores de  $\sigma > 0,005 e / A^2$  corresponden a grupos atómicos básicos, aceptores de enlaces de hidrógeno y donantes de electrones. Los intervalos contiguos y más externos a estas regiones (mayores de +0,01 y menores de -0,01 e / A<sup>2</sup>) corresponden a partes con un carácter aún más básico o ácido respectivamente. Algunos autores han demostrado que cualquier pico observado en el perfil sigma por encima de +0,01 e / A<sup>2</sup> se refiere a la presencia de pares de electrones no enlazantes [26]. Otros autores toman el valor de corte como  $\pm 0,0082$  [33,81], pero se ha tomado  $\pm 0,01 e / A^2$ . En el histograma representado en la Figura 2.11 se pueden observar 3 zonas bien definidas; una central, situada prácticamente en 0 (neutro) para la molécula de AN en línea negra continua (esta molécula además tiene un pequeño pico ácido un poco más a la izquierda), una zona ligeramente desplazada hacia valores negativos correspondiente a los cationes de los LIs con carácter más ácido, y la última zona, situada en la zona positiva del eje, donde se representa la carga negativa de los aniones de los diferentes líquidos iónicos. De acuerdo con lo observado en las representaciones de la superficie sigma, la mayor parte de la superficie molecular corresponde a una carga puramente neutra. Sin embargo, existen picos que presentan polarización, principalmente en la zona positiva correspondiente a la carga negativa dentro del líquido iónico que le concede un carácter más básico. En la Figura 2.11a el caso del anión cloruro en el LI [BMIm][Cl] destaca por su alto valor en el perfil sigma, debido a la fuerza de su carga puntual y no dispersa. También se destaca bastante el valor de carga obtenido para el [BMIm][OAc] que se encuentra más desplazado a la derecha, mostrando un carácter altamente básico que podría dar lugar a una reacción de neutralización con el ácido. Estas comparaciones en los perfiles sigma permiten anticipar que los aniones acetato y cloruro serán más

eficientes en la extracción de AN que el tiocianato. Para los LIs con [EMIm]<sup>+</sup> como base catiónica, hay que destacar el papel de las cadenas alquílicas más cortas unidas a la cadena cíclica del catión, lo que provoca una menor polarización de la carga, adquiriendo una mayor tendencia ligeramente más ácida por parte del catión, cuyos picos podemos encontrar un poco más desplazados a la izquierda respecto los obtenidos por el [BMIm].



**Figura 2.28.** a) Perfil sigma obtenido para los LIs basados en el catión [BMIm]<sup>+</sup> en comparación con el perfil sigma del AN. b) Perfil sigma obtenido para los LIs basados en el catión [EMIm]<sup>+</sup> en comparación con el perfil sigma del AN.

Ya se ha discutido que el mecanismo de extracción del AN depende del anión y el catión utilizados, con los resultados de la Figura 2.11 podemos decir que el hecho de acidificar parte de la

## CAPÍTULO 2

molécula del LI afecta negativamente a la operación tal y como pasa con los cationes el [EMIm]; la mayor acidez del catión afectará el movimiento independiente de los aniones al verse más atraídos por el catión, lo que dificultará el aislamiento de las moléculas de ácido. Estos resultados obtenidos en la Figura 2.11b donde se ve el perfil sigma de los LIs con [EMIm]<sup>+</sup> como catión pueden ser comparados con los resultados experimentales y los de GROMACS. En la Figura 2.11b se observa un mayor comportamiento ácido por parte de los cationes, cuyos picos se han desplazado hacia valores más positivos del eje. El efecto del cambio en la cadena alquílica también se manifiesta en la reducción del valor neto de la superficie cargada, habiendo disminuido ligeramente los picos de la zona básica. Este hecho encuentra una explicación en la deslocalización de carga que se produce al alargar la cadena alquílica enlazada. Estos resultados por tanto indican que el [BMIm]<sup>+</sup> presentará un mayor rendimiento extractivo, las mismas tendencias fueron observadas en el estudio de agregación molecular obtenido por DM, en el que los agregados basados en [BMIm]<sup>+</sup> alcanzaron un mayor tamaño y una mayor estabilidad. Los datos obtenidos por la FDR mostraron la misma tendencia donde se observa que las moléculas de AN se rodean de una mayor densidad de aniones en los casos en que el catión es el [BMIm]. Estos resultados, que muestran la mejor extracción obtenida con cadenas alquílicas más largas en el catión, concuerdan con los obtenidos por otros investigadores [58]. Si hacemos una comparación entre la altura de los picos obtenidos para el mismo catión y el mismo anión en la Figura 2.11a y la Figura 2.11b, se observa que la polaridad que presentan las moléculas de distintos líquidos iónicos para los mismos aniones es diferente, y esto ayuda a comprender su comportamiento de extracción del AN en el CS. Anteriormente se mencionó el efecto de la cadena alquílica sobre el catión del líquido iónico, modificando la polaridad de la molécula. Si observamos los picos obtenidos para [BMIm][Cl] y [BMIm][OAc] y los obtenidos para [EMIm][Cl] y [EMIm][OAc], las moléculas con catión [BMIm]<sup>+</sup> describen una curva con un valor de  $P(\sigma)$  superior a la obtenida por las moléculas con catión [EMIm]<sup>+</sup>. Esto hace que los LIs basados en [BMIm]<sup>+</sup> sean moléculas más polares lo que favorece su movimiento y difusión en la mezcla. Si hacemos la comparativa para el anión cloruro, la parte de la curva que representa la carga del anión tiene más o menos la misma altura y forma para ambos LIs, por lo que su polaridad no se ve influenciada por la presencia del cation.

### 4.3.2 Líquido-líquido y extracción ácida

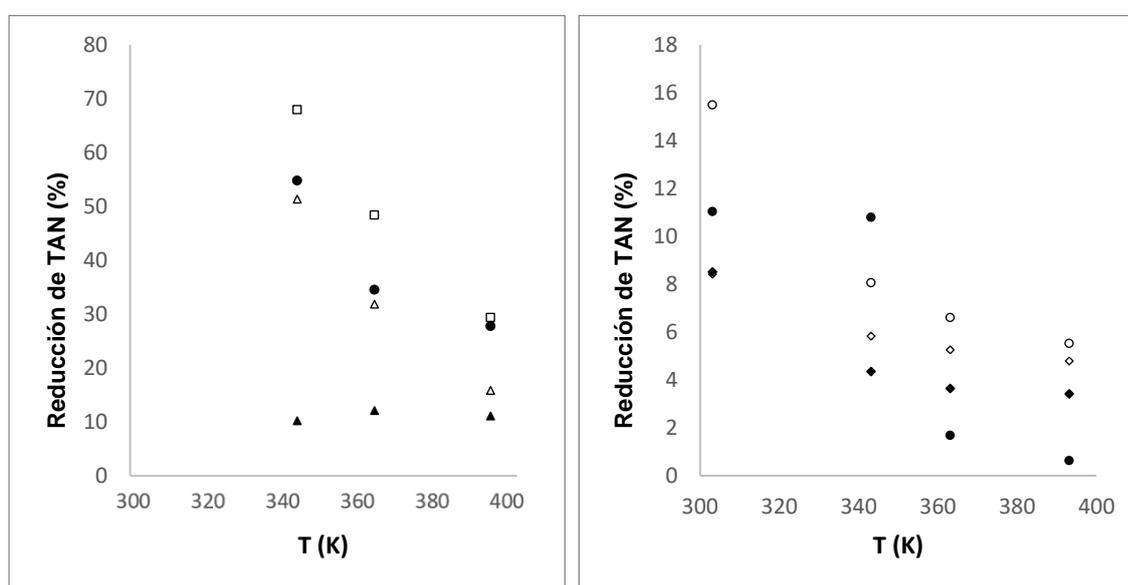
El modelo COSMO-RS no logra predecir la separación de fases cuando la cantidad de LI es tan pequeña como las utilizadas en el presente trabajo, probablemente debido a la subestimación de las interacciones entre los diversos componentes involucrados. Para comprobar la capacidad del modelo para describir los hechos observados anteriormente como la diferencia en el rendimiento entre los LIs y el efecto de la temperatura, se introdujo un aumento en la cantidad de LI para desarrollar el proceso de cálculo. Los valores calculados para todas las temperaturas estudiadas se obtuvieron introduciendo un factor de multiplicación con el fin de aumentar la concentración del LI, lo que llevó a una relación LI/CS de 0,09, mucho mayor que el 0,01 empleado en el estudio experimental y de DM.

Los valores obtenidos utilizando este procedimiento para los LIs con anión [OAc]<sup>-</sup> no concuerdan en nada con los valores obtenidos para el resto de LIs. Por ello estos datos no se ven

representados en la Figura 2.12. Estos resultados confirman nuevamente la posibilidad de un mecanismo de extracción diferente al del resto de LIs.

La Figura 2.12 representa los valores experimentales y calculados teóricamente mediante COSMO-RS del porcentaje de reducción de TAN. Se muestran los resultados para los LIs [BMIm][Cl], [EMIm][Cl], [BMIm][SCN] y [EMIm][SCN] en función de la temperatura. En general, la concordancia puede considerarse satisfactoria con la excepción de [EMIm][Cl] cuyos valores experimentales son muy diferentes de los de [BMIm][Cl]. Además, los resultados teóricos obtenidos para el [EMIm][Cl] no concuerdan demasiado con los experimentales, se asemejan más a los obtenidos para el [BMIm][Cl].

Para el resto de LIs el modelo COSMO-RS hace una predicción bastante aproximada de las tendencias que se observan experimentalmente. Pudiendo realizar una comparativa cualitativa entre las capacidades de extracción de cada LI.



**Figura 2.29.** Porcentaje de reducción de TAN en función de la temperatura a LI/CS = 0,09: A) (□, ■) [BMIm][Cl], (▲, Δ) [EMIm][Cl], (◆, ◇) y B) [BMIm][SCN], (●, ○) [EMIm][SCN] (Los símbolos completos representan los resultados experimentales y los símbolos abiertos los resultados teóricos).

El efecto de la temperatura se describe correctamente para todos los sistemas, mostrando una disminución en la reducción de TAN cuando se aumenta la temperatura. Estos resultados están conforme con resultados bibliográficos anteriores, sin embargo, hay otros estudios que muestran un comportamiento contrario de dependencia en función de la temperatura cuando la cantidad usada de LI es mayor [21,58].

#### 4.3.3 Contribuciones de la entalpía

Otra comparación adicional que se puede hacer entre COSMO-RS y GROMACS es la entalpía de interacción entre las moléculas con el fin de conocer que fuerzas intermoleculares tienen una mayor

## CAPÍTULO 2

contribución. Desafortunadamente, las magnitudes calculadas por ambos métodos no tienen el mismo orden de magnitud y no se pueden comparar directamente. La Tabla 2.4 enumera las contribuciones calculadas por COSMO-RS de los valores de entalpía ( $H_{MF}$  se refiere a la fuerza electrostática,  $H_{HB}$  a los enlaces de hidrógeno y  $H_{VW}$  a las fuerzas de Van der Waals) para el sistema formado por el LI [BMIM][Cl] a 343 K y el resto de compuestos que forman el CS en los experimentos (ácido dodecanoico, decahidronaftaleno, 1-metilnaftaleno y n dodecano). La principal contribución viene dada por las  $H_{VW}$ , pero, como era de esperar,  $H_{MF}$  y  $H_{HB}$  aumentan considerablemente tanto para el ácido como para el líquido iónico.

Valores similares de entalpía se obtuvieron para el resto de los líquidos iónicos a las diferentes temperaturas de trabajo que se habían utilizado experimentalmente, no se incluyen sus tablas por simplicidad del análisis. Sin embargo, si se incluyeron los valores promedio de las entalpías calculadas a 303, 343, 363 y 393 K, que se pueden observar en la parte derecha de la Tabla 2.4 (promedio para todas las temperaturas), y muestran que el efecto de la temperatura hace que se reduzcan las  $H_{MF}$ ,  $H_{VW}$  y  $H_{HB}$  con cambios menores al 10% y 2% para las dos primeras, pero con un cambio más importante para las  $H_{HB}$  en torno al 30%.

**Tabla 2.12.** Entalpías calculadas por COSMO-RS para el sistema [BMIM][Cl] a 343 K, y valores medios determinados de todos los sistemas y temperaturas.  $H_{MF}$  es la fuerza electrostática,  $H_{HB}$  los enlaces de hidrógeno y  $H_{VW}$  las fuerzas de Van der Waals

IL	343 K			Valor promedio para todas las temperaturas		
	$H_{MF}/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{HB}/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{VW}/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{MF}/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{HB}/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$H_{VW}/ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{C}_{11}\text{H}_{10}$	2,014	0,000	-9,197	2,023	0,0	-9,139
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	0,878	0,000	-9,165	0,887	0,0	-9,108
$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	1,459	0,000	-14,734	1,475	0,0	-14,642
$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$	2,979	-4,704	-14,134	3,01	-4,459	-14,044
[BMIm][Cl]	8,822	-4,355	-12,460	8,935	-4,12	-12,38
Promedio para la mezcla con [BMIm][Cl]	2,254	-0,438	-12,300	2,276	-0,415	-12,222
Promedio para todos los líquidos iónicos	2,270	-0,490	-12,251	2,291	-0,465	-12,174

Los valores medios para cada mezcla se calcularon a partir de los valores de los compuestos individuales ponderando los valores de H por la fracción molar. Así, los valores de  $H_{VW}$  que oscilan entre -9,2 y -14,7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  conducen a un valor medio de -12,3  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , mientras que  $H_{MF}$  (que oscila entre 0,9 y 8,8  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y las  $H_{HB}$  (que oscilan entre 0,0 a -4,7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) las contribuciones se reducen

considerablemente a 2,2 y -0,4 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectivamente, debido al pequeño contenido de ácido y LI en la mezcla. Se observó un comportamiento similar para todos los sistemas, los valores de  $H_{VW}$  concuerdan dentro del 1% y  $H_{MF}$  dentro del 5%, pero los valores de  $H_{HB}$  presentan desviaciones superiores al 50% entre los diferentes LIs, por tanto sus valores promedio para  $H_{HB}$  deben tomarse con cautela, y es mejor tratarlos de forma individual para cada LI.

Los promedios finales observados al final de la Tabla 2.4, incluyen los valores promedios para todos los sistemas, es decir para cada LI a sus diferentes temperaturas. Estos datos muestran que  $H_{VW} = -12,2$  kJ·mol<sup>-1</sup>,  $H_{MF} = 2,3$  kJ·mol<sup>-1</sup> y  $H_{HB} = 0,47$  kJ·mol<sup>-1</sup>, los cuales pueden considerarse como promedios representativos de la distribución de las diversas contribuciones a la energía del sistema. Como se observa, la variación entre el promedio obtenido para el [BMIM][Cl] no varía en gran medida del promedio obtenido para todos los LIs. De acuerdo con tales valores, los datos de  $H_{MF}$  y  $H_{HB}$  representan el 19% y el 4%, respectivamente, en relación con el valor de  $H_{VW}$  del 77%.

Los valores de las energías potenciales promedio calculados por GROMACS a lo largo de la simulación de dinámica molecular se relacionan y las proporciones de cada contribución son comparables. Estos promedios para todos los sistemas se obtienen de manera similar a los descritos anteriormente para los valores de COSMO-RS, obteniendo los siguientes datos  $E_{LJ} = -12,1$  kJ·mol<sup>-1</sup>, y  $E_C = 2,7$  kJ·mol<sup>-1</sup>, para aportes de Lennard-Jones y potenciales de Coulomb, respectivamente. La  $E_C$  representa el 22% respecto el 78% que representa la  $E_{LJ}$ , datos que son comparables y que están en la misma magnitud que los obtenidos por el modelo COSMO-RS. En GROMACS no podemos calcular la contribución individual del enlace de hidrógeno al potencial de Lennard-Jones, por ello no se presenta por separado de las fuerzas de Van der Waals.

Como se indicó anteriormente, a pesar de que el valor promedio de  $H_{HB}$  no es un dato fiable pues varía mucho de un LI a otro, se detectaron algunas tendencias generales. La  $H_{HB}$  disminuye cuando aumenta la temperatura para todos los sistemas, también la  $H_{HB}$  es altamente dependiente del anión del LI estudiado, y sus valores obtenidos por COSMO-RS siguen la secuencia  $H_{HB}([OAc]^-) > H_{HB}([Cl]^-) > H_{HB}([SCN]^-)$ . Estos datos también pueden ser estudiados mediante GROMACS que determina el número de enlaces de hidrógeno,  $n_{HB}$ , formados durante la simulación. Las conclusiones obtenidas con este programa son bastante similares a las de COSMO-RS,  $H_{HB}$  disminuye con la temperatura,  $H_{HB}$  depende del anión del LI utilizado, pero la secuencia que obtenemos es  $H_{HB}([OAc]^-) > H_{HB}([SCN]^-) > H_{HB}([Cl]^-)$ , donde el anión tiocianato parece formar más enlaces de hidrógeno que el anión cloruro, aunque su valor de energía podría ser superior en el segundo que en el primero como indicó COSMO-RS.

## 5. Conclusiones

En este capítulo, se utilizaron líquidos iónicos con cationes con base grupo imidazolio, que se diferenciaban por tener un grupo etilo o butilo como grupos alquilo. Estos dos cationes se combinaron con aniones de grupos acetato, cloruro y tiocianato para reducir la acidez de un CS. Este procedimiento se ha realizado tanto de forma experimental como en simulación por ordenador, obteniendo resultados similares y analizando qué factores moleculares afectan más a la agregación. Los resultados

## CAPÍTULO 2

experimentales muestran que [BMIm][Cl] y [EMIm][OAc] son los dos LIs que mejor funcionan, esta tendencia se ha correlacionado con la simulación. Generalmente, la eficiencia de extracción del líquido iónico aumentará con el alargamiento de la cadena alquílica del catión. Experimentalmente, el efecto de la temperatura no se relaciona directamente con los resultados obtenidos por otros investigadores [21,31]. La eficiencia de extracción no aumenta de forma general e ilimitada al aumentar la temperatura, sino que parece haber una temperatura límite partir de la cual este rendimiento disminuye. Estos resultados podrían deberse a la baja concentración del líquido iónico utilizado y están en correlación con los resultados teóricos obtenidos por simulación molecular. Con el aumento de la temperatura se observa un aumento del coeficiente de difusión obtenido por DM. Este aumento del coeficiente de difusión hace que las moléculas de AN y líquido iónico se agreguen antes, pero esta mayor agitación térmica impide que los agregados formados sean estables, lo que provoca su disgregación desplazando el equilibrio formado hacia la izquierda.

Una de las incógnitas con mayor controversia en el estudio de la extracción de AN con LIs es el mecanismo de extracción de las moléculas ácidas. Se ha demostrado por DM que el mecanismo utilizado por estas moléculas de ácido es el acercamiento sobre la superficie del líquido iónico que queda agrupado en una fase diferente a la del crudo. La parte del líquido iónico que tiene mayor contacto con el ácido es el anión, lo cual se ha demostrado en la FDR. Esto sugiere la gran influencia que juega el anión en el rendimiento de la extracción, mostrando que el cloruro y el acetato permiten obtener buenos resultados, a diferencia de lo que sucede con el tiocianato. Los aniones jugaron una función vital en el rendimiento de extracción obtenido para cada LI. Así, el mecanismo de extracción del acetato se piensa que no es una extracción líquido-líquido, sino una reacción de neutralización, lo que dificulta predecir su comportamiento por DM ya que no es posible simular reacciones químicas en este programa. Las moléculas de acetato están cerca de las de AN en la simulación, pero es la constante de reacción la que determinará si se produce la neutralización. Entonces, para [BMIm][Cl], [BMIm][SCN], [EMIm][Cl] y [EMIm][SCN], se produce una extracción física entre el líquido iónico y el AN, esta unión física es menos energética que el enlace químico que aparece en la extracción de AN con [BMIm][OAc] y [EMIm][OAc].

El perfil sigma muestra que el acetato es el anión que aporta mayor polaridad y basicidad al líquido iónico mientras que el tiocianato tiene un pico por debajo de  $0,02 e / A^2$  lo que sugiere que es el menos apropiado para la extracción de AN. También se ha estudiado el efecto de la longitud de cadena dentro del catión, observándose que el butil del [BMIm]<sup>+</sup> proporciona al líquido iónico mayor polaridad y acidez que el etil del [EMIm]<sup>+</sup>, lo que produce un mayor rendimiento de extracción.

El modelo COSMO-RS no logra predecir los valores experimentales con una cantidad muy pequeña de LI. Sin embargo, cuando dicha cantidad aumenta, se obtiene una predicción razonable para LIs con [Cl]<sup>-</sup> y [SCN]<sup>-</sup> como anión, incluyendo el estudio del efecto de la temperatura. La distribución de las contribuciones realizadas por las fuerzas intermoleculares (electrostática, enlaces de hidrógeno y Van der Waals), fueron determinadas por COSMO-RS y se pueden considerar semejantes y del mismo orden de magnitud que las contribuciones obtenidas por GROMACS.

## 6. Bibliografía

- [1] S. Li, S.U. Khan, Y. Yao, G.S. Chen, L. Zhang, R. Salim, J. Huo, Estimating the long-run crude oil demand function of China: Some new evidence and policy options, *Energy Policy*. 170 (2022) 113244. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2022.113244>.
- [2] S.L. Pratibha Gautam, Sunil Kumar, *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier, 2018.
- [3] G.A. Tosado, Development of Highly Efficient and Stable Lead-Free Perovskite Solar Cells Through Composition and Interface Engineering, (2020). <https://digital.lib.washington.edu:443/researchworks/handle/1773/46395>.
- [4] G.M.B.D.Q.S.N.H.A. Wolf, Naphthenic Acid Corrosion Of Mild Steel In The Presence Of Sulfide Scales Formed In Crude Oil Fractions At High Temperature, *Corros.* 2010. NACE-10353 (n.d.).
- [5] F. Zafar, P.C. Mandal, K.Z.B.K. Shaari, M. Moniruzzaman, Total Acid Number Reduction of Naphthenic Acid Using Subcritical Methanol and 1-Butyl-3-Methylimidazolium Octylsulfate, *Procedia Eng.* 148 (2016) 1074–1080. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.596>.
- [6] S. Nasir Shah, M.I.A. Mutalib, R.B.M. Pilus, K.C. Lethesh, Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using hydroxide-based ionic liquids, *Energy and Fuels*. 29 (2015) 106–111. <https://doi.org/10.1021/ef502169q>.
- [7] S. Baldovino, F. Castagnino, Y. Chumbe, F. Contreras, A. Gálvez, P. Grandez, B. Monteferrri, C. Mora, P. Torres, A un mes del derrame de petróleo, (2022).
- [8] M.D.A. Headley JV, Review of the occurrence and fate of naphthenic acids in aquatic environments, *J. Env. Sci Heal. A Tox Hazard Subst Env. Eng.* . . 39(8) (2004) doi: 10.1989-201081. /ese-120039370. PMID: 15332664.
- [9] A. Begzati, M. Berisha, S. Mrasori, B. Xhemajli-Latifi, R. Prokshi, F. Haliti, V. Maxhuni, V. Hysenaj-Hoxha, V. Halimi, Recent Techniques for the Removal of Naphthenic Acid from Heavy Crude Oils, *Intech. i* (2012) 38. <http://dx.doi.org/10.1039/C7RA00172J%0Ahttps://www.intechopen.com/books/advanced-biometric-technologies/liveness-detection-in-biometrics%0Ahttp://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.12.014>.
- [10] J.G. Speight, High Acid Crudes, in: Chapter 1 - Naphthenic Acids Pet., Gulf Professional Publishing, 2014: p. Pages 1-29.
- [11] M.M. Ramírez-Corredores, The science and technology of unconventional oils: Finding refining opportunities., 2017.
- [12] J.S. Clemente, P.M. Fedorak, A review of the occurrence, analyses, toxicity, and biodegradation of naphthenic acids, *Chemosphere.* 60 (2005) 585–600. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.02.065>.
- [13] P. Jin, S. Nestic, H.A. Wolf, Analysis of corrosion scales formed on steel at high temperatures in hydrocarbons containing model naphthenic acids and sulfur compounds, *Surf. Interface Anal.* 47 (2015) 454–465. <https://doi.org/10.1002/sia.5733>.
- [14] and S.R. S. Santhana Prabha, R. Joseph Rathish, R. Dorothy, G.Brindha, M. Pandiarajan, Abdulameed Al-Hashem, Corrosion problems in petroleum industry and their solution, *ECB (Eur. Chem. Bull)*. 3 (2014) 300–307.
- [15] G.C. Laredo, C.R. López, R.E. Álvarez, J.L. Cano, Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils, *Fuel.* 83 (2004) 1689–1695. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.02.004>.
- [16] K. Ghanbari, K. Razmkhah, M. Tajerian, Design of Caustic Wash System for Light Hydrocarbons such as LPG , NGL and Naphtha, (2014).
- [17] S.N. Shah, M. Pranesh, J.J. Raj, M.I.A. Mutalib, K.C. Lethesh, O. Ben Ghanem, Z. Ullah, De-acidification of crude oil using supported ionic liquids phases, *Sep. Purif. Technol.* 196 (2018) 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.056>.
- [18] R.L. Martínez-Paloua, Applications of ionic liquids in the removal of contaminants from refinery feedstocks: An industrial perspective, *Environ. Sci.* (2012). <https://doi.org/10.4135/9781412975704.n47>.
- [19] S.Z. Y. Bai, R. Yan, F. Huo, J. Qian, X. Zhang, Recovery of methacrylic acid Interaction, from dilute aqueous solutions by ionic liquids through hydrogen bonding, *Sep. Purif. Technol.* 184 (2017) 354–364.
- [20] J. Dupont, From molten salts to ionic liquids: A “nano” journey, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 1223–1231. <https://doi.org/10.1021/ar2000937>.

- [21] B. Coto, I. Suárez, M.J. Tenorio, S. Nieto, N. Alvarez, J.L. Peña, Oil acidity reduction by extraction with imidazolium ionic liquids: Experimental, COSMO description and reutilization study, *Sep. Purif. Technol.* 254 (2021) 117529. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117529>.
- [22] P. Navarro, D. Moreno, J. Álvarez, R. Santiago, D. Hospital-Benito, V.R. Ferro, J. Palomar, Stripping Columns to Regenerate Ionic Liquids and Selectively Recover Hydrocarbons Avoiding Vacuum Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 20370–20380. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04603>.
- [23] V.R. Ferro, J. de Riva, D. Sanchez, E. Ruiz, J. Palomar, Conceptual design of unit operations to separate aromatic hydrocarbons from naphtha using ionic liquids. COSMO-based process simulations with multi-component “real” mixture feed, *Chem. Eng. Res. Des.* 94 (2015) 632–647. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.10.001>.
- [24] Z. Zhu, Y. Ri, M. Li, H. Jia, Y. Wang, Y. Wang, Extractive distillation for ethanol dehydration using imidazolium-based ionic liquids as solvents, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 109 (2016) 190–198. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.009>.
- [25] R.B.A. J. Carlos, D. Alvarez, R. M. Rey, Líquidos iónicos: propiedades fisicoquímicas y aplicación potencial en el mejoramiento de crudos pesados Ionic liquids: physicochemical properties and potential application in upgrading of heavy crude oils, *Rev. ION.* 25 (2012) 61–87.
- [26] H. Kamarudin, M.I.A. Mutalib, Z. Man, Extraction of Carboxylic Acids from Hydrocarbon Mixture Using Imidazolium Ionic Liquids, *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinforma.* 2 (2012) 243–247. <https://doi.org/10.7763/ijbbb.2012.v2.109>.
- [27] E. V. Barros, H.P. Dias, A.O. Gomes, R.R.T. Rodrigues, R.R. Moura, C.M.S. Sad, J.C.C. Freitas, A.C. Neto, G.M.F.V. Aquije, W. Romão, Study of degradation of acid crude oil by high resolution analytical techniques, *J. Pet. Sci. Eng.* 154 (2017) 194–203. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.04.032>.
- [28] B. et al Clare, Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids, (2008). [https://doi.org/10.1007/128\\_2008\\_31](https://doi.org/10.1007/128_2008_31).
- [29] Y. Sun, L. Shi, Basic ionic liquids with imidazole anion: New reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number, *Fuel.* 99 (2012) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.014>.
- [30] S.N.S. M. Ismail, B.R. Bakaruddin, K.C. Lethesh, M.I.A. Mutalib, Experimental and theoretical study on extraction and recovery of naphthenic acid using dicyanamide- based ionic liquids, *Purif. Technol.* 213 (2019) 199–212.
- [31] S.N. Shah, M. Ismail, M.I.A. Mutalib, R.B.M. Pilus, L.K. Chellappan, Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids, *Fuel.* 181 (2016) 579–586. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.041>.
- [32] W. Zhang, Z. Chen, Y. Shen, G. Li, Y. Dai, J. Qi, Y. Ma, S. Yang, Y. Wang, Molecular Mechanism and Extraction Performance Evaluation for Separation of Methanol and n-Hexane via Ionic Liquids as Extractant, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 8700–8712. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02234>.
- [33] Z. Zhu, H. Li, Y. Xu, W. Zhang, Y. Shen, J. Gao, L. Wang, Y. Wang, Quantum chemical calculation, molecular dynamics simulation and process design for separation of heptane - butanol using ionic liquids extraction, *J. Mol. Liq.* 316 (2020) 113851. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113851>.
- [34] H. Li, G. Sun, D. Li, L. Xi, P. Zhou, X. Li, J. Zhang, X. Gao, Molecular interaction mechanism in the separation of a binary azeotropic system by extractive distillation with ionic liquid, *Green Energy Environ.* 6 (2021) 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.11.025>.
- [35] R.L.F. E. Hernández, L. Zetina, G. Vega, M. Rocha, L. Ochoa, Molecular Dynamics: from basic techniques to applications (A Molecular Dynamics Primer), 2008. <https://doi.org/10.1063/1.3040265>.
- [36] M.J. Abraham, T. Murtola, R. Schulz, S. Páll, J.C. Smith, B. Hess, E. Lindah, Gromacs: High performance molecular simulations through multi-level parallelism from laptops to supercomputers, *SoftwareX.* 1–2 (2015) 19–25. <https://doi.org/10.1016/j.softx.2015.06.001>.
- [37] J.R.D. Copley, A. Rahman, Density fluctuations in molten salts. II. Molecular dynamics study of liquid RbBr, *Phys. Rev. A.* 13 (1976) 2276–2286. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2276>.
- [38] J. De Andrade, E.S. Böes, H. Stassen, Computational study of room temperature molten salts composed by 1-alkyl-3-methylimidazolium cations - Force-field proposal and validation, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 13344–13351. <https://doi.org/10.1021/jp0216629>.

- [39] J.N. Canongia Lopes, J. Deschamps, A.A.H. Pádua, Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 2038–2047. <https://doi.org/10.1021/jp0362133>.
- [40] H.C. Dommert F, Wendler K, Berger R, Delle Site L, Force fields for studying the structure and dynamics of ionic liquids: a critical review of recent developments, *Chemphyschem.* 13(7) (n.d.) 1625–37. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100997>. Epub 2012 Feb 17.
- [41] D. Bedrov, J.P. Piquemal, O. Borodin, A.D. Mackerell, B. Roux, C. Schröder, Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids and Electrolytes Using Polarizable Force Fields, *Chem. Rev.* 119 (2019) 7940–7995. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00763>.
- [42] T.G.A. Youngs, C. Hardacre, Application of static charge transfer within an ionic-liquid force field and its effect on structure and dynamics, *ChemPhysChem.* 9 (2008) 1548–1558. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800200>.
- [43] M. Chen, R. Pendrill, G. Widmalm, J.W. Brady, J. Wohler, Molecular dynamics simulations of the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride and its binary mixtures with ethanol, *J. Chem. Theory Comput.* 10 (2014) 4465–4479. <https://doi.org/10.1021/ct500271z>.
- [44] C. Cadena, Q. Zhao, R.Q. Snurr, E.J. Maginn, Molecular modeling and experimental studies of the thermodynamic and transport properties of pyridinium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 2821–2832. <https://doi.org/10.1021/jp056235k>.
- [45] K. Wendler, S. Zahn, F. Dommert, R. Berger, C. Holm, B. Kirchner, L. Delle Site, Locality and fluctuations: Trends in imidazolium-based ionic liquids and beyond, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 3040–3044. <https://doi.org/10.1021/ct200375v>.
- [46] M. Kohagen, M. Brehm, J. Thar, W. Zhao, F. Müller-Plathe, B. Kirchner, Performance of quantum chemically derived charges and persistence of ion cages in ionic liquids. A molecular dynamics simulations study of 1-n-butyl-3-methylimidazolium bromide, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 693–702. <https://doi.org/10.1021/jp109612k>.
- [47] J. Schmidt, C. Krekeler, F. Dommert, Y. Zhao, R. Berger, L.D. Site, C. Holm, Ionic charge reduction and atomic partial charges from first-principles calculations of 1,3-dimethylimidazolium chloride, *J. Phys. Chem. B.* 114 (2010) 6150–6155. <https://doi.org/10.1021/jp910771q>.
- [48] O. Borodin, Polarizable force field development and molecular dynamics simulations of ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 11463–11478. <https://doi.org/10.1021/jp905220k>.
- [49] S.J. Michalowsky J, Zeman J, Holm C, A polarizable MARTINI model for monovalent ions in aqueous solution, *J. Chem. Phys.* 149(16) (n.d.). <https://doi.org/10.1063/1.5028354>.
- [50] A.S. Gross, A.T. Bell, J.W. Chu, Thermodynamics of cellulose solvation in water and the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride, *J. Phys. Chem. B.* 115 (2011) 13433–13440. <https://doi.org/10.1021/jp202415v>.
- [51] J.A. Lemkul, J. Huang, B. Roux, A.D. Mackerell, An Empirical Polarizable Force Field Based on the Classical Drude Oscillator Model: Development History and Recent Applications, *Chem. Rev.* 116 (2016) 4983–5013. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00505>.
- [52] M.G. Martin, Comparison of the AMBER, CHARMM, COMPASS, GROMOS, OPLS, TraPPE and UFF force fields for prediction of vapor-liquid coexistence curves and liquid densities, *Fluid Phase Equilib.* 248 (2006) 50–55. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2006.07.014>.
- [53] B.K. Chennuri, V. Losetty, C.D. Wilfred, R.L. Gardas, Thermophysical properties of N-phenyl-N-ethanol ammonium carboxylate based ionic liquids: Measurements, correlations and COSMO-RS study, *J. Mol. Liq.* 241 (2017) 246–254. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.06.010>.
- [54] L.K.C. S.N. Shah, M. Ismail, M.I.A. Mutalib, R.B.M. Pilus, Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids, *Fuel.* 181 (2016) 579–586.
- [55] W. Yu, X. He, K. Vanommeslaeghe, A.D. Mackerell, Extension of the CHARMM General Force Field to Sulfonyl-Containing Compounds and Its Utility in Biomolecular Simulations, (2012) 2451–2468. <https://doi.org/10.1002/jcc.23067>.
- [56] A.D.M.J. K. Vanommeslaeghe, E. Hatcher, C. Acharya, S. Kundu, S. Zhong, J. Shim, E. Darian, O. Guvench, P. Lopes, I. Vorobyov, CHARMM general force field: a force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM All-atom additive biological force field, *J. Comput. Chem.* 31 (2010).
- [57] C.G. Mayne, J. Saam, K. Schulten, E. Tajkhorshid, J.C. Gumbart, Rapid Parameterization of Small Molecules Using the Force Field Toolkit, 086749 (2013) 2757–2770. <https://doi.org/10.1002/jcc.23422>.
- [58] M. Ismail, B.R. Bakaruddin, K.C. Lethesh, M.I.A. Mutalib, S.N. Shah, Experimental and theoretical study on extraction and recovery of naphthenic acid using dicyanamide-based ionic

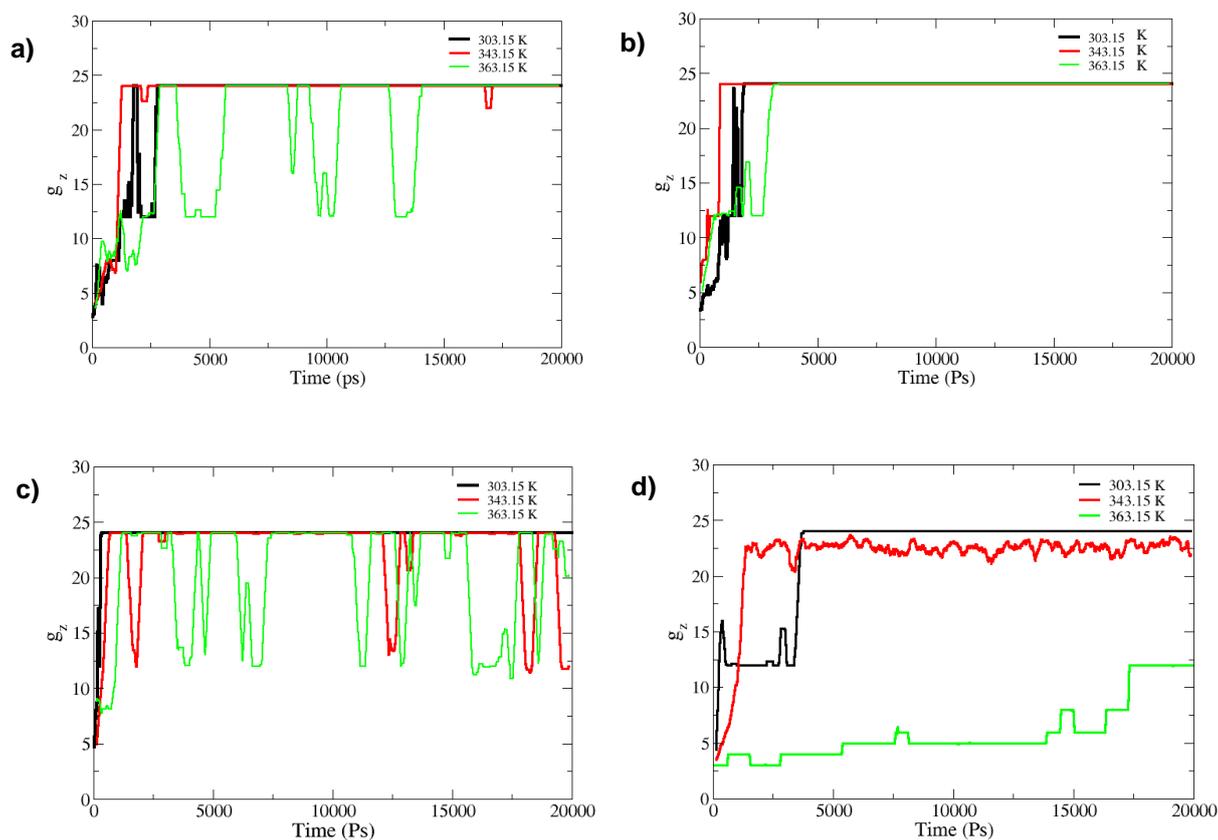
- liquids, *Sep. Purif. Technol.* 213 (2019) 199–212. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.033>.
- [59] L. Zhang, M.L. Greenfield, Effects of Polymer Modification on Properties and Microstructure of Model Asphalt Systems, *Energy and Fuels*. (2008) 3363–3375. <https://doi.org/10.1021/ef700699p>.
- [60] M.L.G. L. Zhang, Relaxation time, diffusion, and viscosity analysis of model asphalt systems using molecular simulation, *J. Chem. Phys.* 127 (2007). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.2799189>.
- [61] K. Sonibare, L. Rathnayaka, L. Zhang, Comparison of CHARMM and OPLS-aa forcefield predictions for components in one model asphalt mixture, *Constr. Build. Mater.* 236 (2020) 117577. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117577>.
- [62] L. Petridis, J.C. Smith, A Molecular Mechanics Force Field for Lignin, *J. Comput. Chem.* (2008). <https://doi.org/10.1002/jcc>.
- [63] D.J. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehar, Fox Gaussian 09, Revision D.01, 2009.
- [64] H. Berendsen, D. Vandespoel, R. Vandrunen, GROMACS: a messagepassing parallel molecular dynamics implementation, *Comput. Phys. Commun.* 91 (1995) 43–56.
- [65] W.G. Hoove, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A.* 31 (1985).
- [66] A. Parrinello, M. and Rahman, Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 7182–7190. <https://doi.org/10.1063/1.328693>.
- [67] G. Anderson, R. Miller, A. Goodwin, Static dielectric constants for liquid water from 300 K to 350 K at pressures to 13 MPa using a new radiofrequency resonator, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 549–554. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/je9903092>.
- [68] H.J.J. Sengers, J. V., Kayser, R. F., Peters, C. J., Whiter, Equations of State for Fluids and Fluid Mixures, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, The Netherlands, 2000.
- [69] and O.S. C. Schröder, M. Haberler, On the computation and contribution of conductivity in molecular ionic liquids, *J. Chem. Phys.* 128 (2008) 134501.
- [70] G.A. Mansoori, A simple expression for radial distribution functions of pure fluids and mixtures, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 4672–4677.
- [71] E. Rogel, Studies on asphaltene aggregation via computational chemistry, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 104(1) (1995) 85–93.
- [72] Z. Rashid, C.D. Wilfred, T. Murugesan, Asphaltene Separation with Designer Solvents for the Deasphaltenes Process-A Quantum Chemical Approach, *Procedia Eng.* 148 (2016) 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.562>.
- [73] N.A. B. Coto, I. Suárez, M. Chirita, J. Conde, R. Giménez, N. Rodriguez, J.L. Peña, Oil acidity reduction by extraction with [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]: experimental and model description, *Sep. Purif. Technol.* 223 (2019) 234–242.
- [74] J. Duan, Y. Sun, L. Shi, Three different types of heterocycle of nitrogen-containing alkaline ionic liquids treatment of acid oil to remove naphthenic acids, *Catal. Today.* 212 (2013) 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.023>.
- [75] S.N. Shah, K.C. Lethesh, M.I. Abdul Mutalib, R.B. Mohd Pilus, Extraction and recovery of naphthenic acid from acidic oil using supported ionic liquid phases (SILPs), *Chem. Prod. Process Model.* 10 (2015) 221–228. <https://doi.org/10.1515/cppm-2014-0036>.
- [76] X.S. Shao, G. Liu, J. Yang, X. Xu, Research on the Synthesis of Ionic Liquids/Layered Double Hydroxides Intercalation Composites and Their Application on the Removal of Naphthenic Acid from Oil, *Energy and Fuels.* 31 (2017) 10718–10726. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01879>.
- [77] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 16593–16600. <https://doi.org/10.1021/jp047480r>.
- [78] M. Panoukidou, C.R. Wand, P. Carbone, Comparison of equilibrium techniques for the viscosity calculation from DPD simulations, *Soft Matter.* (2021). <https://doi.org/10.1039/d1sm00891a>.
- [79] E. Mullins, R. Oldland, Y.A. Liu, S. Wang, S.I. Sandler, C.C. Chen, M. Zwolak, K.C. Seavey, Sigma-profile database for using COSMO-based thermodynamic methods, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 (2006) 4389–4415. <https://doi.org/10.1021/ie060370h>.
- [80] R.V. and D. Riva, From molecular modelling to the conceptual design of new industrial processes

- via the COSMO-based thermodynamic models, (2015) 1–32.
- [81] Y. Wang, X. Yang, W. Bai, J. Zhang, X. Zhou, X. Guo, J. Peng, J. Qi, Z. Zhu, Screening of Imidazole Ionic Liquids for Separating the Acetone-n-Hexane Azeotrope by COSMO-SAC Simulations and Experimental Verification, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 4440–4450. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07358>.

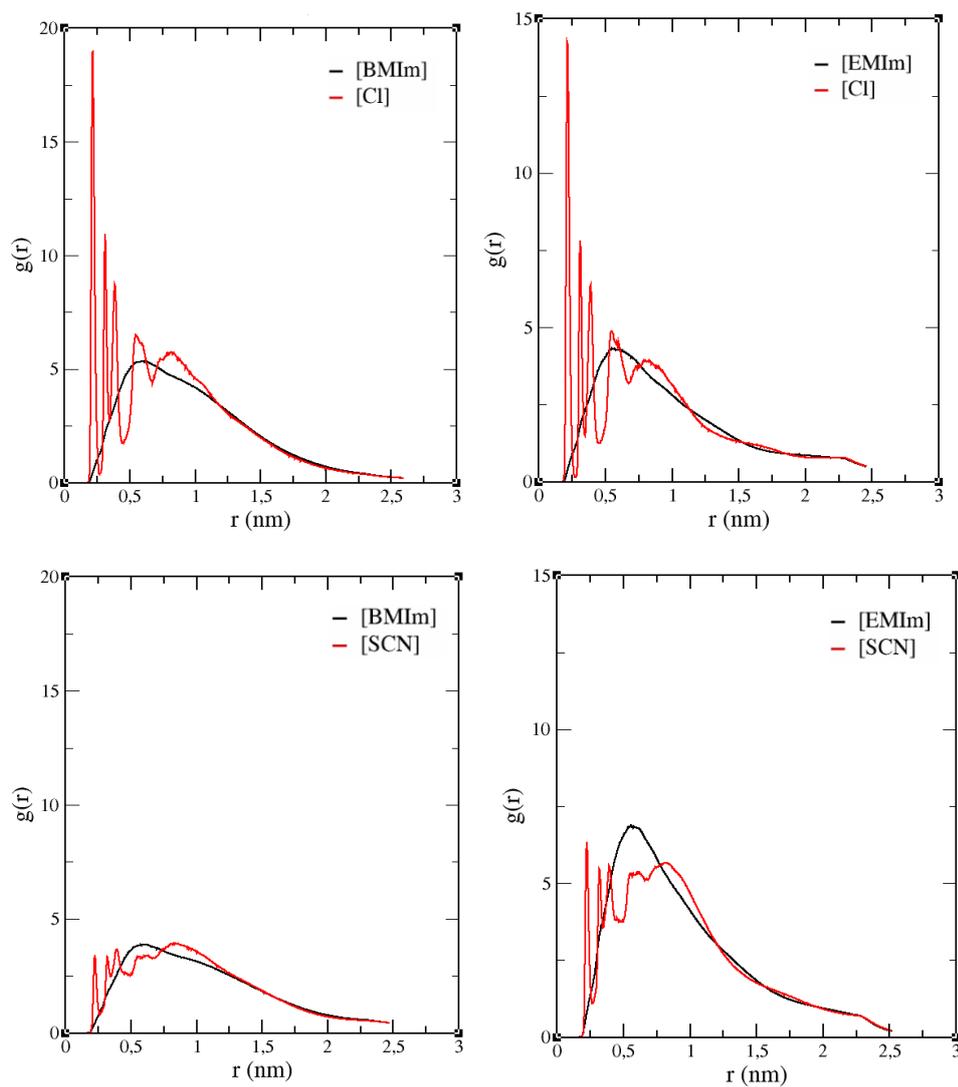
Anexos:

**Tabla A2.1.** Densidad experimental de muestras comparada con la obtenida por simulación de dinámica molecular a 30 °C.

LI/Densidad	Temperatura 30 C°	
	Densidad experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad de la simulación (g/cm <sup>3</sup> )
[EMIm][Cl]	0,6693 ± 0,0005	0,6593 ± 0,0061
[EMIm][SCN]	0,6703 ± 0,0005	0,6744 ± 0,0077
[EMIm][OAc]	0,6642 ± 0,0005	0,6581 ± 0,0066
[BMIm][Cl]	0,6640 ± 0,0005	0,6597 ± 0,0072
[BMIm][SCN]	0,6709 ± 0,0005	0,6715 ± 0,0070
[BMIm][OAc]	0,6673 ± 0,0005	0,6629 ± 0,0067



**Figura A2.1.** a) Agregados temporales de AN y [BMIm][Cl] a tres temperaturas diferentes. b) Agregados temporales de AN y [EMIm][OAc] a tres temperaturas diferentes. c) Agregados temporales de AN y [EMIm][SCN] a tres temperaturas diferentes. d) Agregados temporales de AN y [EMIm][Cl] a tres temperaturas diferentes.



**Figura A2.2.** Funciones de distribución radial para los líquidos iónicos [BMIm][Cl], [EMIm][Cl], [BMIm][SCN] y [EMIm][SCN]. Molécula de referencia: Ácido nafténico.

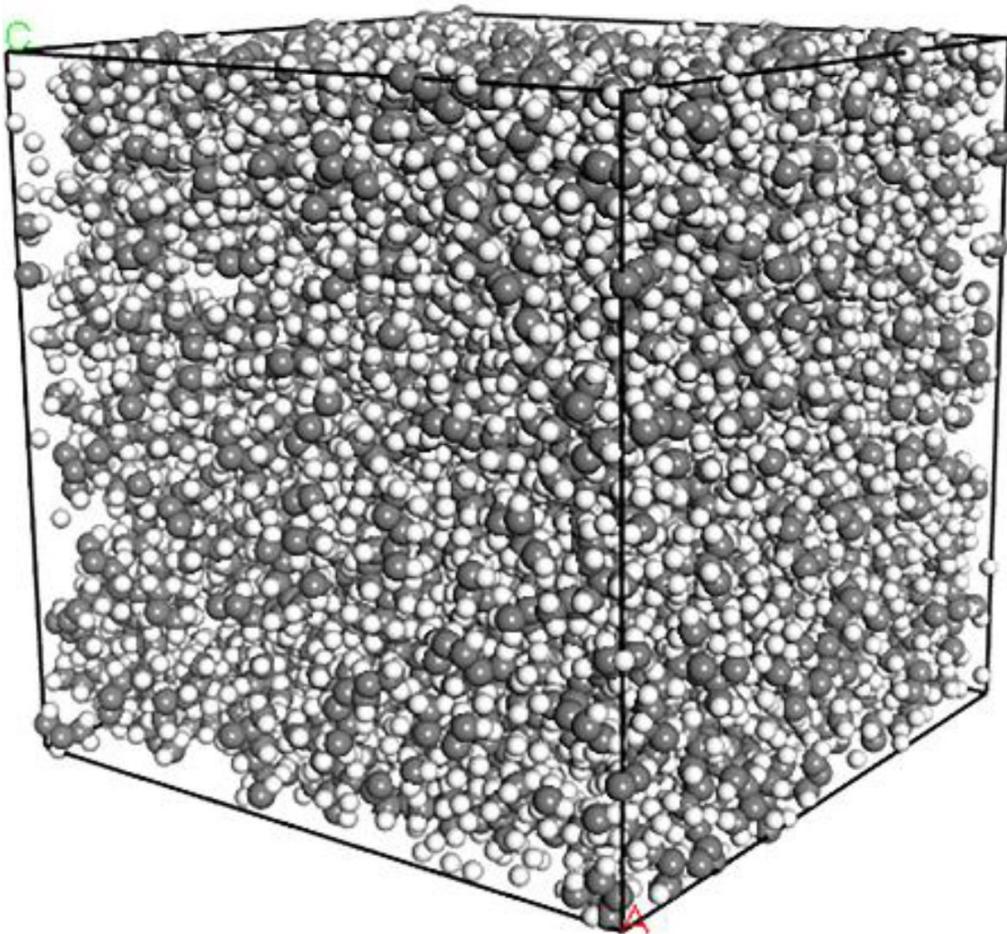


# Capítulo 3

---

Reducción de la acidez mediante el uso de líquidos iónicos:  
desarrollo del proceso de extracción, estudio cinético y teórico.

---



# Índice

Resumen .....	150
1. Introducción .....	151
2. Metodología Experimental.....	153
2.1 Materiales .....	153
2.2 Método analítico .....	153
2.3 Experimentos de reducción de acidez .....	154
2.4 Condiciones experimentales .....	155
3. Metodología de la simulación por computación .....	155
3.1 Simulación de dinámica molecular .....	155
3.2 Cálculos mecanocuánticos.....	156
4. Resultados experimentales .....	159
4.1 Resultados cinéticos.....	160
4.2 Resultados de dinámica molecular .....	163
4.3 Resultados obtenidos por química cuántica.....	167
4.4 Simulación a gran escala del proceso industrial .....	169
4.5 Estudio económico financiero.....	175
5. Conclusiones .....	178
Bibliography .....	179
Anexos:.....	182

### Resumen

Como se estudió en el capítulo anterior, los ácidos nafténicos (AN) son compuestos tóxicos presentes de forma natural en la mayoría de las fuentes de petróleo con una concentración muy variable dependiendo de su origen. Su presencia en el crudo de petróleo puede producir severos problemas de corrosión y desactivación de catalizadores en las refinerías, impactando en consecuencia su valor económico y productividad. Por lo tanto, es necesario extraer y recuperar el AN del petróleo crudo. En este capítulo se ha estudiado la capacidad de extracción de dos líquidos iónicos (LIs) de diferente naturaleza: acetato de 1-etil-3-metilimidazolio, [EMIm][OAc], y trihexiltetradecilfosfonio dicianamida, [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>]. Además, para [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>], se obtuvieron datos cinéticos y se desarrolló un modelo cinético teórico para ajustar los datos experimentales. Se han analizado dos mecanismos de extracción mediante cálculos teóricos de dinámica molecular y mecánica cuántica. Los resultados de dinámica molecular muestran que, en cada proceso de extracción, primero se forma un grupo de agregados de las moléculas de LI y a continuación, las moléculas de AN se depositan en su superficie. Además, se han analizado los diferentes resultados obtenidos para los valores del coeficiente de difusión y la función de distribución radial.

A continuación, se hace una conexión con el capítulo anterior, donde se habló de que los LIs formados por acetato podrían tener un mecanismo de extracción diferente. Para corroborarlo se estudió el proceso de extracción tanto del [EMIm][OAc] como del [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] mediante cálculos cuánticos usando el programa Gaussian16. Los cálculos cuánticos muestran que una transferencia de protones es termodinámicamente favorable en el caso de [EMIm][OAc], por lo que el mecanismo de extracción ocurre a través de una reacción de neutralización, mientras que para el [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>], la transferencia de protones no es favorable, apuntando que el mecanismo de extracción se da mediante una extracción física.

Finalmente, usando los datos cinéticos del [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] se ha desarrollado en Aspen Plus una simulación del proceso de extracción a escala industrial, junto a un pequeño estudio económico-financiero de la rentabilidad del proceso a gran escala.

## 1. Introducción

A lo largo del año 2022, el barril de petróleo ha vuelto a alcanzar sus niveles más altos en los mercados, teniendo impacto sobre las economías y en especial provocando una gran inflación a nivel global [1]. La reapertura del comercio tras el COVID-19 y la guerra entre Ucrania y Rusia han dado lugar a este aumento de precios y a una competitividad extrema del mercado [2,3]. La disminución de las reservas útiles de petróleo ha llevado a un mayor uso de crudos no convencionales. Esto lleva a la industria petroquímica a enfrentarse a muchos problemas ambientales y operativos que no tienen con los crudos convencionales [4,5]. Como se ha tratado anteriormente en esta tesis, un ejemplo sería el aumento del uso de crudos con alta acidez, que se encuentran disponibles a precios más bajos y cuyos principales problemas están asociados a su alta corrosividad producida en refinerías y una alta toxicidad [6]. Si nos enfocamos en el problema de la corrosión de los equipos, las zonas donde se producen pérdidas de energía y bloqueos en el flujo del crudo son más susceptibles a la corrosión. Estas zonas son los fondos de las torres de destilación a presión atmosférica, los tanques de almacenamiento, el fondo de las torres de destilación al vacío, las líneas de transferencia de calor dentro de los intercambiadores, las tuberías y los hornos. [7]. Los ácidos nafténicos (AN) presentan estructuras moleculares muy variables y son la fuente natural de acidez en las mezclas de petróleo. Son una mezcla de varios ácidos (con estructuras cíclicas, aromáticas y saturadas), con un peso molecular entre 120 y 700 g/mol [8]. Muchos estudios han estudiado la toxicidad de los AN en los efluentes de descarga. Para evitar la corrosión acelerada de los equipos, así como el efecto tóxico de los AN en los sistemas acuáticos, se han desarrollado distintos procesos de extracción del AN [9,10]. De hecho, los AN son una materia prima muy valiosa (2750–3500 €/tonelada) que pueden ser aplicados en diferentes campos, como en la obtención del caucho y la producción de pintura [11]. Por tanto, la recuperación de AN es interesante para la industria a un nivel tanto medioambiental como económico.

En la actualidad, ya se han implementado diferentes métodos en el proceso de producción en refinerías para eliminar el AN del crudo. La más común es la reacción de neutralización con sosa cáustica [12], lo que conduce a algunos problemas ambientales, el principal es el alto consumo de agua ligado a esta neutralización. Otros métodos empleados son la esterificación [13,14], descarboxilación [15,16], o extracción líquido-líquido con solventes orgánicos [17,18]. Sin embargo, todos estos procedimientos tienen grandes inconvenientes ambientales que los hacen menos atractivos para su uso industrial. Por ejemplo, el lavado con metales alcalinos o alcalinotérreos puede resultar en una extracción incompleta del ácido nafténico debido a su escasa solubilidad en agua. En el lavado con sosa cáustica, además del enorme gasto de agua, las fracciones altas del destilado son capaces de formar una emulsión con la sosa. La extracción utilizando distintos solventes comerciales carece de viabilidad ambiental debido a la generación de una cantidad significativa de desechos provocados por estos solventes orgánicos volátiles, mientras que la técnica de adsorción es aplicable solo para fracciones de destilados más livianos a baja temperatura. En cuanto al proceso de descarboxilación, requiere temperaturas más altas (>250 °C), lo que genera problemas de corrosión.

La extracción del AN del petróleo requiere de un proceso sencillo, ambientalmente responsable e industrialmente factible. De esta forma, como se ha explicado a lo largo de la tesis, destacamos a los

## CAPÍTULO 3

líquidos iónicos (LIs) como solventes verdes compuestos en su totalidad por iones, los cuales son líquidos a temperatura ambiente [19]. Gracias a la capacidad de cambiar sus propiedades, se han encontrado diferentes aplicaciones de estos componentes en las industrias de energía, catálisis, biomasa, nuclear y células solares [9,20–22]. También han sido ampliamente estudiados para la extracción de AN, como en el capítulo anterior [10,23–25]. Si bien, aunque se podrían utilizar para la extracción de AN, la mayoría de los LIs disponibles serían aplicables solo para crudos con un índice de acidez total (TAN) inferior a 0,5 [9,26]. TAN se define como la cantidad de KOH (mg) necesaria para neutralizar todo el ácido contenido en 1 g de petróleo crudo y se utiliza como referencia para la acidez. Los valores entre 0,5 y 1,0 mg KOH·g<sup>-1</sup> indican crudos ácidos, mientras que los valores de TAN superiores a 1 mg KOH·g<sup>-1</sup> implican crudos muy ácidos.

Las propiedades de los LI están determinadas por sus iones, por lo que se ha estudiado su rendimiento de extracción en función del pH de los LI. Algunos estudios han demostrado cómo el uso de aniones con pKa alto aumenta la extracción de AN [26,27]. Esto indica que cuanto más básico es el LI, mejor es la eficiencia de extracción, esto se analizará en este capítulo con un anión de carácter básico. Sin embargo, la influencia del carácter básico en el catión aún no ha sido investigada.

Tal y como se mencionó en el capítulo 2, existe un gran interés en el estudio del proceso de extracción de los AN, para cuyo mecanismo existe una gran controversia actualmente. El estudio que realizamos usando Dinámica Molecular (DM) mostraba que el mecanismo de extracción ocurre principalmente a través de la deposición de moléculas de AN sobre la superficie del LI [10]. La DM se ha utilizado ampliamente para el estudio de las propiedades de transporte de LIs en distintos procesos de extracción [28–32]. En este capítulo se propone el estudio de dos LIs con propiedades muy diferentes como posibles extractores de AN. Se desarrollará primero una fase experimental, donde se usará un crudo sintético (CS) con un contenido de ácido específico para ver la capacidad de los LIs para reducir esa acidez. Luego, se utilizará la DM para proporcionar más información sobre las mediciones experimentales. Además, debido a los diferentes resultados obtenidos entre ambos LIs y las suposiciones realizadas al respecto, se utilizarán cálculos de Química Cuántica basados en la teoría del funcional de la densidad “Density Functional Theory” (DFT) para entender mejor cómo varía el mecanismo de extracción para los LIs utilizados. DFT es una metodología cuántica que se ha utilizado para estudiar LIs [33], y este capítulo la utiliza para poder obtener conocimientos teóricos sobre el mecanismo de extracción mediante el análisis de la energía de enlace.

Al final de este capítulo se utiliza el modelo COSMO-SAC como modelo predictivo para el escalado industrial del proceso. Este modelo ya ha sido ampliamente utilizado para el escalado de procesos y el estudio de equilibrios líquido-líquido con el uso de LIs [34]. COSMO-SAC es una versión de COSMO para coeficientes de actividad implementada en el conocido simulador comercial Aspen Plus, aplicado también para la estimación de equilibrios de fase. El uso de otros modelos termodinámicos como NRTL o UNIQUAC requiere una gran matriz de parámetros de interacción, y, aunque la mayoría de los parámetros de interacción del grupo UNIFAC están disponibles, para los líquidos iónicos no suelen estarlo. Por ese motivo se utilizó COSMO-SAC para realizar un primer

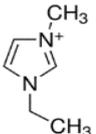
escalado del proceso. Junto a este escalado se realizó un estudio económico-financiero para conocer la rentabilidad del proceso.

## 2. Metodología Experimental

### 2.1 Materiales

Los LIs utilizados en este capítulo fueron el 1-etil-3-metilimidazolio acetato [EMIm][OAc] y el trihexiltetradecilfosfonio dicianamida [ $P_{14,6,6,6}$ ][CCN<sub>2</sub>] cuyas principales propiedades se recogen en la Tabla 3.1 El [EMIm][OAc] ya fue utilizado en el anterior capítulo, pero en este es muy útil a la hora de contrastar las propiedades de ambos líquidos iónicos.

**Tabla 3.13.** Propiedades de los líquidos iónicos empleados en este trabajo.

Líquido iónico	Abreviación	Estructura del catión	Estructura del anión	Peso Molecular (g/mol)	T <sub>descomposición</sub> (°C) <sup>a</sup>	Pureza	Proveedor	% H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	TAN
1-etil-3-metilimidazolio acetato	[EMIm][OAc]			170,21	248,1	≥ 95%	Iolitec	0,38	1,94
Trihexiltetradecilfosfonio dicianamida	[ $P_{14,6,6,6}$ ][CCN <sub>2</sub> ]			549,90	319,6	≥ 95%	Sigma-Aldrich	0,47	0,53

a Temperatura de descomposición determinada por TGA.

b % H<sub>2</sub>O medido por valoración de Karl Fischer.

En este capítulo se utilizaron dos crudos sintéticos (CS) diferentes, la única diferencia entre ambos era la cantidad de ácido dodecanoico que tenían. Estos CS elaborados en laboratorio estaban formados por n-dodecano (C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>, ≥ 99%, Sigma Aldrich), 1-metilnaftaleno (C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>, 97%, Acros organics), decahidronaftaleno (C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>, 98%, Acros Organics) y ácido dodecanoico (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>, ≥ 99%, Sigma Aldrich). La composición del CS1 fue 39,5% de n-dodecano, 29,6% de 1-metilnaftaleno, 29,6% de decahidronaftaleno y 1,3% de ácido dodecanoico, y la del SC2 40,15% de n-dodecano, 29,6% de 1-metilnaftaleno, 29,6% de decahidronaftaleno y 0,65% de ácido dodecanoico. Los valores iniciales de TAN fueron 3,79 mg KOH·g<sup>-1</sup> para CS1 y 1,89 KOH·g<sup>-1</sup> para CS2, por lo que ambos son crudos con una acidez alta.

### 2.2 Método analítico

Al igual que en el capítulo 2 se implementó el método estándar ASTM D-664-11 para determinar el número TAN mediante titulación potenciométrica. En cada determinación se utilizaron 50 g del solvente de valoración sobre 1 g de la muestra. Este solvente de valoración estaba compuesto por

## CAPÍTULO 3

isopropanol/tolueno/agua 45/50/5 (v/v). Se utilizó una solución de KOH (0,1 M) en isopropanol para valorar la muestra. Finalmente, podemos calcular el número TAN aplicando la Ecuación (1):

$$TAN = \frac{(A-B)*M*56,1}{w} \quad (1)$$

Donde para una medida específica, A es el volumen de KOH titulado para alcanzar el punto de equilibrio, B es el volumen de KOH para la titulación en blanco, M es la concentración de la solución de trabajo de KOH y w en el cociente es la masa de muestra. Aunque el método estándar recomienda usar 5 g de muestra para mejorar la precisión de los datos, en este capítulo al igual que en el capítulo 2 solo se usó 1 g de muestra. La incertidumbre estimada para las medidas, como se comentó anteriormente, estuvo por debajo de  $\pm 0,1$ , que es inferior a la especificada en la norma ASTM D-644-11.

El contenido de agua de cada LI se determinó utilizando un equipo Karl Fischer (KF) según el método estándar ASTM D-4928-12. Las mediciones de KF se realizaron con KF DL31 como agente valorante volumétrico y el tamaño de muestra utilizado fue de 0,5 g.

La temperatura de descomposición de los LIs se obtuvo utilizando el modelo TGA/DSC1 de Mettler Toledo. El rango de temperatura utilizado para el análisis fue de 30 a 900 °C, utilizando una pequeña muestra de aproximadamente 20 mg y una rampa de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup> en aire.

### 2.3 Experimentos de reducción de acidez

Se realizaron diferentes experimentos de extracción para eliminar el ácido dodecanoico de los distintos CS con el uso de LIs como agentes extractores. Los pasos fueron los siguientes:

- Se preparó una mezcla de CS y LI en un vial de 40 mL utilizando una relación molar LI/AN de 1:1 para cada experimento.
- Un agitador de teflón agitó a 400 rpm la mezcla durante un tiempo de extracción de una hora a una temperatura definida.
- Después de una hora de agitación, esta se apagó y las muestras se mantuvieron a la misma temperatura durante otra hora hasta que se separaron por completo las fases formadas por el líquido iónico y la fase orgánica. Como la densidad de los LIs es mayor, permite extraer fácilmente la fase orgánica. Esta fase se tomó con una pipeta y se colocó en un vial separado. Después de todo, el número TAN se determinó como se detalla anteriormente.

El rendimiento de extracción se calcula mediante la Ecuación. (2), comparando el valor de TAN obtenido al inicio en el CS y el valor de TAN de la fase orgánica (FO) tras el experimento de extracción:

$$\text{Eficiencia de extracción(\%)} = \frac{TAN(CS) - TAN(FO)}{TAN(CS)} * 100 \quad (2)$$

Donde TAN(CS) es el número TAN del CS antes de la extracción, y TAN(FO) es el TAN obtenido para la fase orgánica una vez realizado el experimento.

Se llevaron a cabo experimentos cinéticos para el LI [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] de acuerdo con la siguiente metodología:

- En un reactor de medio litro se introdujeron 200 mL de crudo sintético, y se mezcló con diferentes cantidades de LI.

- El reactor se agitó a 400 rpm a diferentes temperaturas. Se tomó una muestra de 5 mL cada media hora.
- Como en el caso anterior, se separó la fase orgánica de la fase formada por el líquido iónico y se analizó. De esta forma se estudia la reducción de la acidez a lo largo del tiempo.

### 2.4 Condiciones experimentales

Diferentes variables pueden afectar el rendimiento de extracción del AN. Las condiciones de cada una de estas variables se resumen a continuación:

- **Tiempo de agitación y equilibrio.** Para el experimento de extracción, el tiempo de agitación y equilibrio necesario para alcanzar la estabilidad entre fases ya había sido estudiado en trabajos previos [25], determinando que una hora es suficiente para alcanzar el estado de equilibrio. Sin embargo, para el LI [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] se observó que una hora de agitación no fue suficiente para alcanzar el máximo rendimiento. Por esta razón, para este LI se realizaron experimentos de 2 y 24 horas de duración. El experimento cinético se realizó agitando hasta llegar a 24 horas y tomando una muestra de análisis cada media hora las primeras seis horas, y luego cada seis horas hasta llegar a 24h.
- **Relación LI/ácido.** El experimento de extracción realizado en este trabajo tuvo una relación de LI/ácido dodecanoico de 1/1 (mol/mol). De esta forma se puede ver si se da una extracción mol/mol de cada LI con cada molécula de ácido dodecanoico. Para el experimento cinético se propusieron dos concentraciones, 25.000 ppm y 50.000 ppm, que corresponden a una relación de LI/ácido dodecanoico de 0,75/1 (mol/mol) y 1,5/1 (mol/mol).
- **Temperatura de extracción.** La extracción del AN se ve bastante afectada por la temperatura, dependiendo del líquido iónico que utilizemos. Los experimentos de extracción se realizaron a 30, 70, 90 y 120 °C. Para los experimentos cinéticos solo se emplearon 70 y 90 °C.

## 3. Metodología teórica

### 3.1 Simulación de dinámica molecular

La extracción de AN con LIs también fue estudiada mediante DM usando el software GROMACS 4.5.3. Al inicio de la simulación, las estructuras espaciales de las moléculas de AN, hexano y LI fueron construidas con el software Avogadro. Posteriormente se obtuvo la topología de las moléculas haciendo uso del programa CGENFF. Como se explicó en el capítulo 2, CHARMM General Force Field ha demostrado ser una opción fiable respecto a otros campos de fuerzas como OPLS-AA o Amber para estudiar LIs. La función de energía general de CHARMM se muestra en la Ecuación (3):

$$E = \sum_{Bonds} K_b (b - b_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{U-B} K_{UB} (u - u_0)^2 + \sum_{dihedrals} K_\phi [1 + \cos(n\theta - \delta)] + \sum_{improper} K_w (w - w_0)^2 + \sum_{nonbonded} \left\{ \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} + \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{4\pi D r_{ij}} \right\} \quad (3)$$

Donde,  $K_b$  son las fuerzas de enlace y  $b - b_0$  es la distancia desde el equilibrio que se ha movido el átomo; en el segundo término de la Ecuación (3)  $K_\theta$  son las fuerzas de ángulo constante y  $\theta - \theta_0$  el ángulo de equilibrio;  $K_{UB}$  es el potencial de Urey-Bradley y seguidamente  $u - u_0$  es la distancia de Urey Bradley;  $K_\phi$  es la constante de fuerza diédrica mientras que  $n$  es la multiplicidad de funciones,  $\delta$  es el

## CAPÍTULO 3

ángulo del diedro y  $\delta$  el desfase;  $K_w$  contiene la constante de fuerza impropia y  $w - w_0$  el ángulo impropio; El último término de la Ecuación (3) incluye los potenciales de Lennard-Jones para estimar las fuerzas intermoleculares de van der Waals y el potencial de Coulomb.  $R_{min,ij}$  Es la distancia necesaria en el potencial mínimo de Lennard-Jones entre átomos,  $q$  indica las cargas atómicas y  $D$  denota la constante dieléctrica.

Para iniciar la simulación de DM, 8 moléculas de LI con otras 8 moléculas de ácido nafténico fueron situadas aleatoriamente en una caja cúbica cuyo tamaño era  $5 \times 5 \times 5 \text{ nm}^3$ . A continuación, la caja se llenó con moléculas de hexano (alrededor de 405 moléculas) como solvente hasta alcanzar la densidad adecuada. La relación LI/CS es de aproximadamente 0,015/1 (g/g), que es la misma proporción utilizada en los resultados experimentales obtenidos en el laboratorio. La Tabla 3.1 muestra la cantidad de agua en los LIs, como esta cantidad es muy pequeña, el agua no se consideró en la simulación DM. La configuración inicial de la caja se minimizó haciendo minimización de energía con el "steepest descent method" para una duración de 10.000 ps. Para el equilibrado del sistema primero se utilizó el método (NVT), donde el número de partículas, el volumen y la temperatura son constantes, y se equilibra el volumen a la temperatura dada. Finalmente, la caja se termina de equilibrar usando el conjunto presión constante-temperatura constante (NPT), usando la dinámica de Langevin con un paso de tiempo de 0,1 fs, durante un tiempo total de simulación de 10.000 ps ajustando la presión a 1 atm. La temperatura se mantuvo constante utilizando el algoritmo Nose – Hoover, mientras que la presión se mantuvo constante con el algoritmo Parrinello – Rahman [35]. Finalmente, se realizó la simulación de DM con una duración de 20 ns, que es suficiente para observar estabilidad en el medio y estudiar las interacciones de interés. Esta simulación se realizó de la misma forma para cada LI a tres temperaturas distintas (30, 70 y 90 °C). La validación de la simulación DM se realizó estudiando la densidad de cada disolución. Se utilizó el viscosímetro Anton Paar SVM 3000 para obtener la densidad de hexano, [EMIm][OAc] y  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  a 30 y 50 °C; esta densidad se comparó con la obtenida por dinámica molecular, la cual se puede encontrar en la Tabla A3.1 de los anexos. Como se puede observar, el error obtenido fue inferior al 3 %, lo que es una buena aproximación.

### 3.2 Cálculos mecanocuánticos

Los cálculos de química cuántica se realizaron utilizando el programa Gaussian16 [36] en el marco de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con el funcional híbrido B3LYP [37,38], que generalmente proporciona excelentes datos termodinámicos [39–41], y la base doble zeta 6-31G(d,p) de Pople. Todos los puntos estacionarios se caracterizaron como puntos de mínima energía mediante el análisis de las segundas derivadas (no hay frecuencias imaginarias presentes en las estructuras optimizadas). Los resultados se visualizaron con GaussView 6 [36,42].

En mecánica cuántica no existe solución analítica más que para unos pocos sistemas. En el caso de sistemas atómicos o moleculares, dicha solución sólo existe para átomos hidrogenoides (átomos con un único electrón). Por ello, en átomos polielectrónicos o moléculas, las soluciones aproximadas se suelen construir como combinación lineal de los orbitales atómicos (aproximación CLOA). Para la descripción numérica de estas soluciones es necesario usar un conjunto de funciones

conocido como "base". A mayor tamaño de la base, existirá una mayor flexibilidad en el cálculo variacional de las soluciones, obteniéndose resultados más precisos, aunque a costa de un aumento del coste computacional. Por tanto, la calidad de los resultados va a depender fuertemente de la elección de la base.

Una de estas funciones base es la que se denomina GTO, Gaussian Type Orbitals [43]. En este caso, las funciones base tienen la siguiente forma matemática.

$$\Phi_{\alpha,n,l,m}(r, \theta, \varphi) = NY_{l,m}(\theta, \varphi)r^{n-1}e^{-\alpha r^2} \quad (4)$$

El comportamiento de las funciones GTO en la zona cercana a los núcleos no es el correcto y el decaimiento a largas distancias es demasiado rápido en comparación con otras funciones base. No obstante, estos problemas pueden superarse incluyendo un mayor número de funciones GTO. Además, los resultados y análisis de los GTO permiten una integración analítica, lo que hace que el cálculo sea mucho más rápido, aunque la base sea más grande. Es por ello que este tipo de base es la más extendida en los cálculos moleculares en fase gaseosa.

En 1964, P. Hohenberg y W. Kohn demostraron [44] que, en el caso del estado fundamental, la energía es un funcional de la densidad electrónica. Significa que, si se conoce la densidad, es posible determinar exactamente la energía y todas las demás propiedades del sistema. Esto se muestra en los dos teoremas de Hohenberg-Kohn, de donde surge la DFT:

- **Primer teorema:** Cualquier observable en un estado fundamental no degenerado se puede calcular a través de la densidad electrónica del sistema. En otras palabras: cualquier observable del estado fundamental puede describirse como un funcional de la densidad electrónica.
- **Segundo teorema:** Dado un potencial externo  $v(r)$ , la densidad del estado fundamental minimiza el funcional de energía. El potencial externo  $v(r)$ , en el caso de las moléculas, es el potencial electrostático inducido por los núcleos. De esta forma, la energía electrónica se puede expresar como la suma de las energías cinéticas de los electrones más la energía potencial de las interacciones repulsivas electrón-electrón y atractivas electrón-núcleo:

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ne}[\rho] \quad (5)$$

Sin embargo, aunque estos teoremas muestran la existencia de un funcional universal, no son capaces de determinar la expresión del funcional. Kohn y Sham [45] propusieron un primer enfoque para abordar la DFT. Se basaba en un sistema ficticio de electrones de no interacción, cuya densidad ( $\rho_s$ ) era igual a la densidad del sistema real que interactúa ( $\rho$ ). Para realizar la conexión matemática entre el sistema real y el ficticio es necesario introducir un nuevo término, conocido como potencial de intercambio-correlación ( $V_{xc}$ ). La gran limitación de la DFT radica en el hecho de que se desconoce  $V_{xc}[\rho]$ . Por ello, es obligatorio el uso de funcionales aproximados, que se construyen en base a simplificaciones, o modelos físicos. Estos funcionales, que suelen incluir parámetros externos para reproducir cálculos experimentales o de alto nivel, se pueden clasificar en cuatro familias:

## CAPÍTULO 3

-Aproximación de Densidad Local (ADL): En este caso, el término  $V_{xc}[\rho]$  depende exclusivamente de la densidad, de tal manera que el sistema es tratado como un gas uniforme. Esta suposición es más realista en el caso de los metales donde la ADL se comporta mejor comparado con los sólidos o moléculas no metálicas.

-Aproximación del Gradiente Generalizado (AGG): Para sistemas finitos y/o con algunas regiones donde la densidad electrónica cambia drásticamente, una forma de mejorar  $V_{xc}[\rho]$  es hacerlo depender no solo de la densidad, sino también de su gradiente ( $\nabla\rho$ ). El funcional PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [46] es un excelente ejemplo de las funciones de AGG y ha sido ampliamente utilizado en cálculos en estado sólido.

-Meta-AGG: El paso natural después del AGG es incluir no solo el gradiente de la densidad, sino más derivados aumentando la complejidad. De esta forma el funcional potencia su flexibilidad y entonces se pueden obtener, en principio, mejores resultados. M06-L, uno de los funcionales desarrollados por la universidad de Minnesota [47], pertenece a esta familia.

-Funcional híbrido: La formulación de Kohn-Sham de la DFT, produce el error de autointeracción del electrón consigo mismo. Debido a esta interacción ficticia, la densidad de los electrones tiende a estar demasiado deslocalizada y, por lo tanto, se subestima la banda prohibida del sistema. Una forma de corregir este error, al menos parcialmente, es mediante la introducción del intercambio exacto de Hartree-Fock (aunque calculado con los orbitales de Kohn-Sham). Los funcionales que introducen este término se conocen como híbridos. Su costo computacional es mayor, pero son capaces de predecir de mejor manera algunas propiedades como la banda prohibida. Como ejemplo de este tipo de funcionales, uno de los más utilizados en los últimos años es el B3LYP [48] que es el empleado en este trabajo.

### 3.3 Escalado del proceso

Para el LI [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] se desarrolló un escalado del proceso en Aspen Plus V11.0. Esto se realizó utilizando COSMO-RS que está basado en el modelo COSMO. El modelo COSMO es un modelo de química cuántica basado en la termodinámica estadística para líquidos como se explicó en el capítulo 1. De acuerdo con este enfoque, el soluto se coloca en un medio continuo donde se encuentra el solvente. Debido a la distribución de carga en el soluto, el solvente adyacente también se polariza, lo que conduce al desarrollo de cargas de apantallamiento en el solvente correspondientes a las cargas en el soluto. En el modelo COSMO, la superficie de la molécula se divide en segmentos y se calcula la densidad de carga correspondiente a cada segmento. La densidad de carga de apantallamiento y el área de cada segmento se proporcionan en el archivo COSMO. En los modelos COSMO-RS y COSMO-SAC, la distribución de carga tridimensional se proyecta en un histograma bidimensional. La geometría de las estructuras moleculares se optimizó utilizando el software Turbomole y la aproximación del gradiente funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof [46], el método implementado para la estructura del LI fue el método C+A que será explicado con detalle en el capítulo 4. Se desarrolló el cálculo mediante el método de bases atómicas polarizadas de triple valencia “triple-valence-polarized atomic basis set”

(BP-TZVP) para todos los componentes como forma de corregir la energía de dispersión. Una vez obtenidos los perfiles- $\sigma$  tanto del  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ , como del 1-metilnaftaleno (que no se encontraba en la base de datos de Aspen), se introducen como pseudocomponentes en Aspen Plus y se procede a la simulación completa del proceso. A partir de la simulación del proceso, se conoce el tamaño necesitado para los equipos de proceso y se realiza una estimación de costes para el desarrollo de la planta. Utilizando los costes del capital físico, unidos a una estimación de costes del capital circulante, se desarrolla el estudio económico-financiero para conocer la viabilidad del proceso.

#### 4. Resultados experimentales

Tal y como se ha explicado en el procedimiento, se hicieron experimentos de extracción con el CS1, utilizando para ellos los LIs  $[EMIm][OAc]$  y  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  en las condiciones experimentales especificadas. La Tabla 3.2 enumera los resultados de las extracciones realizadas en este trabajo después de una hora de agitación como porcentaje de extracción a 30, 70, 90 y 120 °C para el CS1. La extracción con  $[EMIm][OAc]$  había sido estudiada previamente en el capítulo 2 [10], pero sus datos son incluidos para ayudar en la comparativa. Como se ha dicho la relación utilizada para los experimentos fue 1:1 relación molar LI/AN, aproximadamente 0,015 g/g LI/CS, y a pesar de esta pequeña proporción, los rendimientos obtenidos tras 1 hora de agitación son especialmente buenos para el  $[EMIm][OAc]$ . Este tiempo de agitación había sido anteriormente comprobado que es el correcto para que la extracción de ácidos nafténicos alcanzase el equilibrio y como se puede observar en la Tabla 3.2, si el tiempo de experimentación es ampliado hasta las 2 horas, apenas hay cambio los resultados de extracción con  $[EMIm][OAc]$  [25].

Sin embargo, en los resultados obtenidos para el  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ , se puede observar que tras 1 hora de experimentación, los datos de extracción alcanzados son bastante bajos comparados con los del  $[EMIm][OAc]$ , siendo esta proporción LI/CS utilizada insuficiente como para obtener un crudo de baja acidez [9,49]. Sin embargo, si repetimos el experimento con una duración de 2 horas, se observa un aumento bastante significativo en el rendimiento. Después de analizar estos resultados, se demuestra que el LI  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  no es capaz de alcanzar el estado de equilibrio después de una hora de agitación. Hasta ahora, todos los LIs que habíamos estudiado habían alcanzado su rendimiento máximo después de una hora. [25]. Pero, si hacemos comparación de las estructuras moleculares, esto es fácilmente explicable pues, el catión  $[P_{14,6,6,6}]^+$  es mucho más grande que los cationes típicamente usados anteriormente como  $[EMIm]^+$ . Esto puede resultar en un coeficiente de difusión más bajo y en la necesidad de más tiempo para alcanzar el equilibrio dentro del sistema. Finalmente, también se repitió el experimento con una duración de 24 horas, observando, que  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  llega a alcanzar un poder extractivo un poco superior al de  $[EMIm][OAc]$ , siendo por tanto capaz de convertir crudos de alta acidez en crudos de baja acidez. Esta variación de la extracción en el tiempo nos llevará a estudiar la cinética de extracción de este LI en el siguiente apartado.

La influencia de la temperatura sobre el rendimiento de extracción es compleja y objeto de controversia [50,51], sin embargo es un parámetro indispensable en la optimización de procesos industriales. Se observa que para  $[EMIm][OAc]$ , el máximo rendimiento alcanzado es para una

### CAPÍTULO 3

temperatura de 30 °C, y a medida que aumentamos la temperatura, su capacidad de extracción disminuye. En cambio, para [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>], a medida que aumentamos la temperatura, este rendimiento mejora, alcanza su máximo a 90 °C y disminuye un poco a 120 °C. Estas variaciones en el equilibrio químico alcanzado con la temperatura dependen de factores como la viscosidad del LI o los valores del coeficiente de difusión [50]. Conocer la temperatura óptima de trabajo es necesario para que el proceso sea viable económicamente, aunque hay que tener cuidado al trabajar con altas temperaturas, pues puede producir la degradación térmica de las moléculas (~350 °C) por una reacción termoquímica de los compuestos orgánicos dando como resultado valores más elevados de extracción de AN que los reales, debido a la descomposición de los compuestos polares para formar hidrocarburos ligeros [52]. La temperatura más alta estudiada en este trabajo ha sido de 120 °C, muy por debajo de la temperatura de descomposición del ácido dodecanoico (298 °C). En consecuencia, la reducción de TAN se atribuye en su totalidad al poder extractivo de los LIs.

**Tabla 3.14.** Eficiencias de extracción de cada líquido iónico a diferentes temperaturas en diferentes tiempos de agitación.

LI	Tiempo de agitación (h)	% Eficiencia de extracción			
		30 °C	70 °C	90 °C	120 °C
[EMIm][OAc] <sup>a</sup>	1	38,30 (± 0,24)	28,77 (± 0,18)	22,67 (± 0,14)	17,81 (± 0,11)
[EMIm][OAc]	2	39,62 (± 0,25)	30,03 (± 0,19)	24,11 (± 0,15)	18,75 (± 0,12)
[P <sub>14,6,6,6</sub> ][CCN <sub>2</sub> ]	1	4,74 (± 0,03)	6,09 (± 0,04)	9,51 (± 0,06)	9,38 (± 0,06)
[P <sub>14,6,6,6</sub> ][CCN <sub>2</sub> ]	2	6,33 (± 0,04)	8,64 (± 0,06)	19,56 (± 0,12)	12,57 (± 0,08)
[P <sub>14,6,6,6</sub> ][CCN <sub>2</sub> ]	24	13,80 (± 0,09)	21,96 (± 0,14)	36,72 (± 0,23)	29,61 (± 0,18)

a. Datos mostrados en el anterior capítulo [10]

#### 4.1 Resultados cinéticos

Se desarrolló un estudio cinético del LI [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] para determinar la variación de la extracción en el tiempo y, además, intentar ajustar estos resultados experimentales a un modelo teórico. Se supuso que el proceso de extracción entre el AN y el LI sigue una estequiometría 1:1 con órdenes de reacción también 1:1, lo que implica la utilización de la siguiente ecuación de la velocidad de reacción:

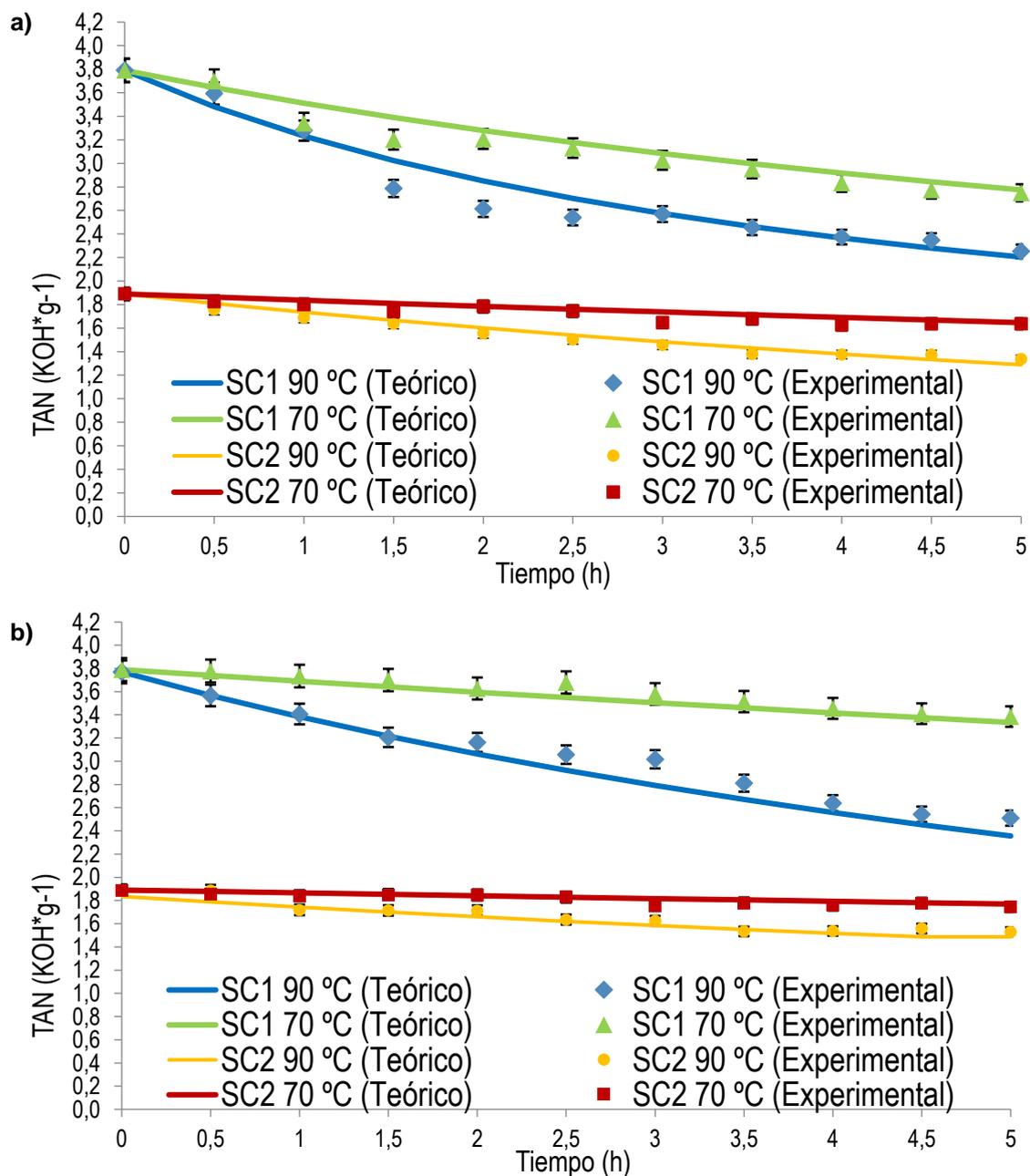
$$v = k \cdot c_{LI} \cdot c_{AN} \quad (4)$$

Donde  $v$  es la velocidad de reacción (M/s),  $k$  es la constante cinética,  $c_{LI}$  es la concentración de líquido iónico (M) y  $c_{AN}$  es la concentración de ácido nafténico (M). La integración de la Ecuación (4) conduce a las Ecuaciones (5) y (6), y un valor para la constante de reacción,  $k$ , se optimizará minimizando la desviación estándar con los datos experimentales.

$$\frac{1}{c_{AN,0} - c_{LI,0}} \cdot \ln \left( \frac{c_{AN}}{c_{LI}} \right) = k \cdot t \quad (5)$$

$$c_{NA} = c_{NA,0} - \frac{c_{NA,0} \cdot c_{LI,0} \cdot [exp(k \cdot t(c_{NA,0} - c_{LI,0})) - 1]}{c_{NA,0} \cdot exp(k \cdot t(c_{NA,0} - c_{LI,0})) - c_{LI,0}} \quad (6)$$

Donde, como se ha dicho anteriormente, esta ecuación ha sido ajustada usando un orden de reacción 1 respecto al AN y 1 respecto el LI.  $C_{AN,0}$  y  $C_{LI,0}$  son las concentraciones de AN y LI al inicio del experimento. La Figura 3.1 muestra los resultados experimentales y la comparación con los teóricos utilizando la Ecuación 6 a diferentes temperaturas. Los puntos representan los datos de extracción obtenidos a lo largo del tiempo para cada crudo sintético a 90 y 70 °C. Mientras que las líneas representan el ajuste realizado teóricamente. Como se puede observar, el ajuste es bastante bueno, asumiendo un orden de extracción 1:1 del LI y el AN. Se realizó el ajuste para otros órdenes de extracción como 0:1, 1:0 o 1:2, pero se obtuvieron peores resultados. Como se puede observar después de una hora de reacción, apenas se había alcanzado el 25% del equilibrio total; por esta razón, el rendimiento del  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  fue mucho menor que el del  $[EMIm][OAc]$  haciendo la comparativa tras una hora de extracción. Esta diferencia en el tiempo de equilibrio se estudiará más adelante. El estudio cinético se llevó a cabo durante 24 horas, pero en la Figura 3.1 solo se muestran las primeras 5 horas. Se ha hecho así porque tras 5 horas más del 90% de la reacción ya ha transcurrido y para mejorar la visualización se elimina el dato de 24 horas. Se puede observar como la velocidad de reacción es mucho mayor a 90 °C que a 70 °C, así como una pendiente mucho mayor cuando se utiliza una concentración de LI de 50000 ppm respecto la concentración de 25000 ppm.



**Figura 3.30.** Datos cinéticos para el  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ . Comparación de datos experimentales (símbolos) con datos teóricos (líneas continuas) a 70 °C y 90 °C para el CS1 y CS2. a) Datos obtenidos para una concentración de 50000ppm de LI. b) Datos obtenidos para una concentración de 25000 ppm de LI.

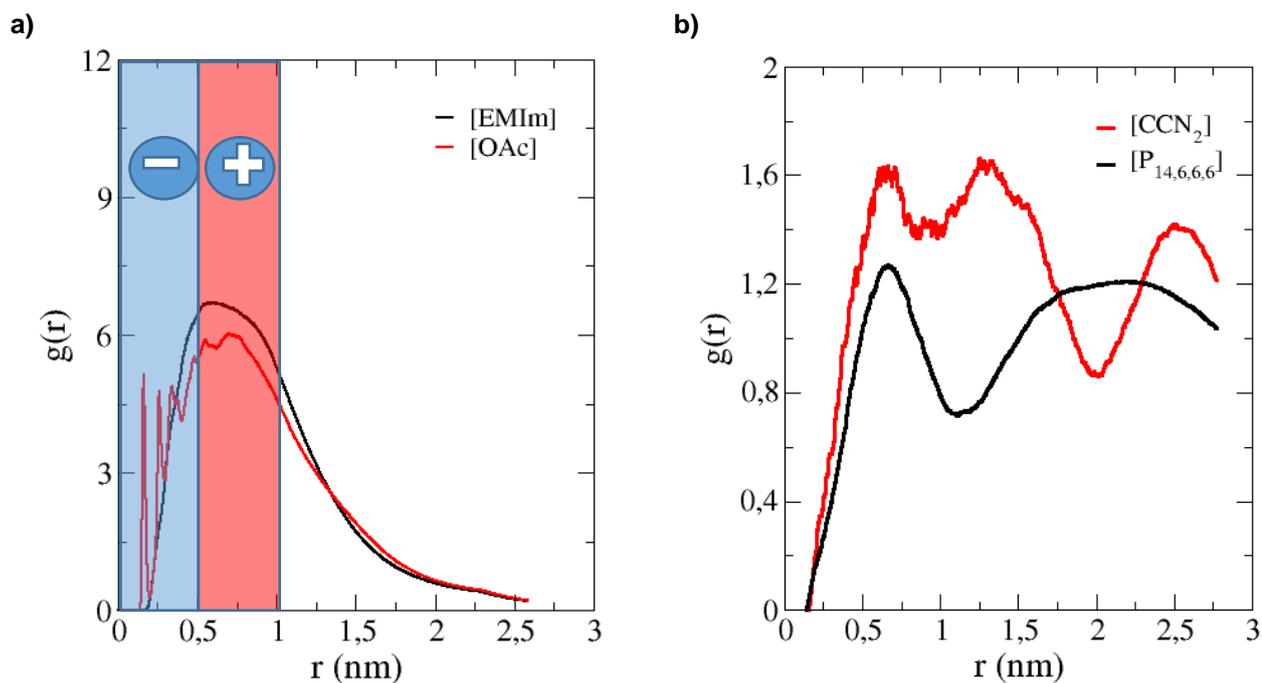
Finalmente, a partir del ajuste teórico, se han calculado las constantes cinéticas, el valor de la energía de activación,  $E_a$ , y el factor preexponencial de la ecuación de Arrhenius,  $A$ , cuyos datos se encuentran en la Tabla 3.3 Como se puede observar, el factor de energía de activación es relativamente pequeño. Este valor indica que el procedimiento extractivo es más una extracción física que una extracción química, como se verá más adelante en la sección 4.3.

**Tabla 3.15.** Constantes cinéticas, energía de activación y factor preexponencial, para extracción de AN con  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ 

$k_{90^{\circ}C}$ ( $M^{-1}\cdot s^{-1}$ )	$K_{70^{\circ}C}$ ( $M^{-1}\cdot s^{-1}$ )	$E_a$ (J/mol)	$A$ ( $M^{-1}\cdot s^{-1}$ )
0,0039	0,0016	29146	60,7

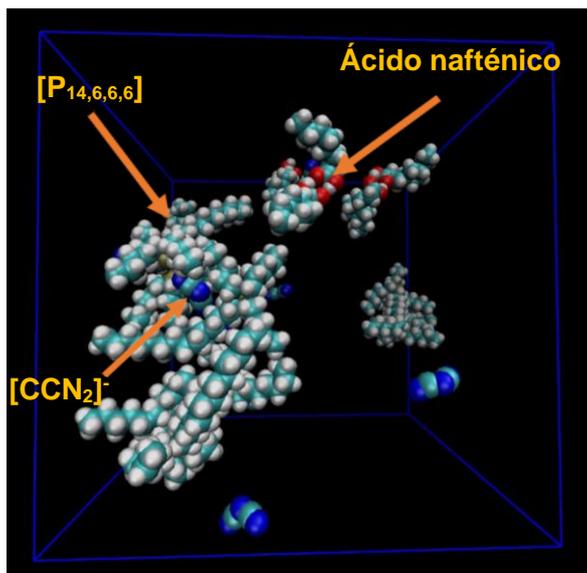
#### 4.2 Resultados de dinámica molecular

Para comprender mejor cómo se desarrolla el mecanismo de extracción del AN, la simulación de DM del  $[EMIm][OAc]$  y el  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  se realizó con duración de 20 ns a diferentes temperaturas. De acuerdo con la bibliografía, se han propuesto diferentes mecanismos de extracción de AN con LIs como son la interacción  $\pi - \pi$  entre el ácido y la especie catiónica (que no es posible para  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ ), la formación de un clatrato con estructura de caja con las moléculas de LI colocadas alrededor del ácido [27], y la extracción del ácido conducida por la interacción con las especies aniónicas [9]. Previamente en el capítulo 2 ya habíamos estudiado este tipo de agregación y se propuso que el mecanismo que da lugar a la extracción consiste en una acumulación de moléculas de LI sobre las cuales se depositan las moléculas de AN [10]. Además, en ese capítulo se había predicho que el principal impulsor de la agregación es el anión, que se deposita más cerca del ácido nafténico, como se ve con el estudio de la función de distribución radial (FDR) de las simulaciones de DM. En la Figura 3.2a, se puede observar cómo se forma una doble capa donde primero se encuentra el anión y luego el catión [10]. Este estudio se había hecho en el capítulo anterior para seis líquidos iónicos con estructuras más o menos similares. Si estudiamos la FDR para  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  (Figura 3.2b), podemos ver qué, para esta molécula, el anión no está más cerca que el catión de las moléculas de AN; ambos se encuentran en promedio más o menos a la misma distancia. En esta ocasión, a pesar de jugar un papel fundamental, el anión no consigue esta predisposición frente al catión, afectado sin duda por el enorme tamaño de la especie  $[P_{14,6,6,6}]^+$ . Sin embargo, la segunda fila de aniones se puede encontrar más cerca que el segundo pico del catión.



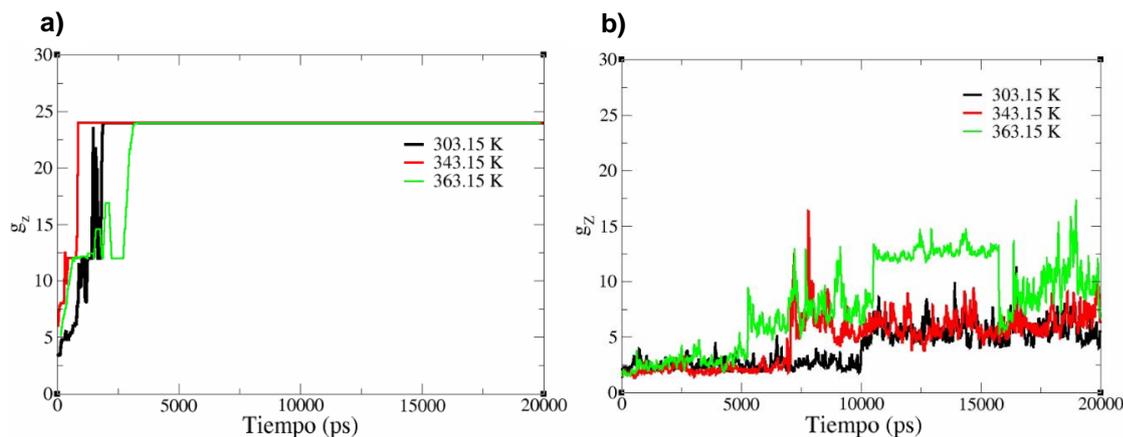
**Figura 3.2.** a) Función de distribución radial del líquido iónico [EMIm][OAc]. b) Función de distribución radial para el líquido iónico [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>]. El ácido nafténico se utiliza como átomo central en ambos casos.

Para ilustrar de una mejor forma el proceso de extracción del [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>], la Figura 3.3 muestra un momento intermedio de la simulación, donde se produce un gran grupo de moléculas de LI y las moléculas de AN son atraídas a su superficie. En el capítulo 2 se veía como el anión dentro de ese coágulo de LI se ponía preferentemente en el exterior con dirección al AN. Sin embargo, en esta fotografía del proceso de simulación, se puede ver como la molécula de [P<sub>14,6,6,6</sub>]<sup>+</sup> al ser tan grande, apantalla un poco al anión e impide que este se coloque preferentemente hacia el AN.



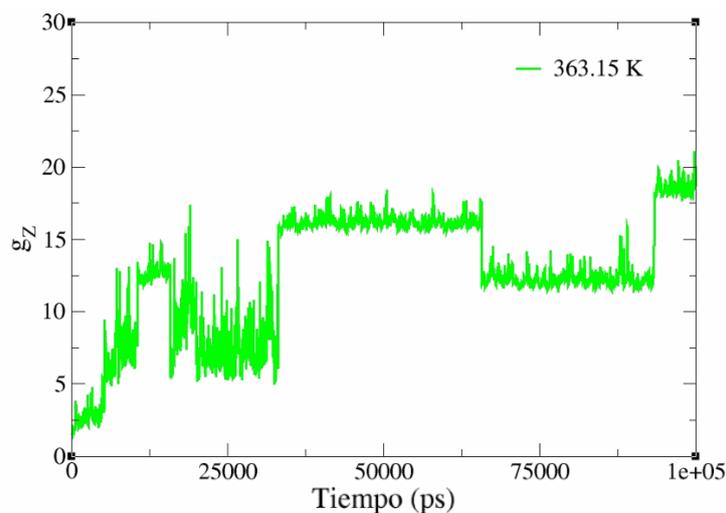
**Figura 3.32.** Captura de pantalla del proceso de simulación de DM del  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ . Situación de las moléculas a mitad de la simulación (10000 ps).

Experimentalmente se ha visto que la velocidad de extracción del  $[EMIm][OAc]$  era muy superior a la obtenida para el  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ ; el primero necesitó solo una hora para alcanzar más del 95% de extracción, mientras que el otro necesitó más de cinco horas. Por DM podemos predecir este hecho experimental analizando el número de moléculas agregadas por unidad de tiempo. La Figura 3.4 muestra el número máximo de agregados para cada LI a lo largo de la simulación a tres temperaturas. Como en la simulación había un total de 8 moléculas de AN, 8 de  $[P_{14,6,6,6}]^+$ , y 8 de  $[CCN_2]^-$ , el número máximo de agregados que se pueden formar después de la distribución aleatoria inicial es de 24 agregados, cuando todo el AN ha sido extraído por el LI. Como se mostró en el capítulo 2 para el  $[EMIm][OAc]$ , los 24 agregados se alcanzan rápidamente cuando han pasado aproximadamente 2,5 ns de la simulación. Esta velocidad de agregación se ve ligeramente afectada por la temperatura, alcanzando su máximo a 343,15 K. Sin embargo, en la Figura 3.4b podemos ver como la velocidad de agregación de  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  es mucho más lenta, no llegando a 24 agregados al final de 20 ns de simulación. Para el  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ , tal y como ocurrió experimentalmente, la mayor velocidad de agregación ocurre a la temperatura más alta (363,15 K) y disminuye a medida que se reduce la temperatura. Se puede observar, que las agregaciones promedio son mucho mayores a 363,15 K que a 303,15 K.



**Figura 3.33.** Efecto de la temperatura: a) Número máximo de agregados formados de AN y [EMIm][OAc] y b) Número máximo de agregados formados de AN y [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>].

La Figura 3.5 extiende la simulación del [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] a 363,15 k hasta 100 ns. Podemos ver cómo nos acercamos al equilibrio alargando la simulación, pero para estas simulaciones largas se requieren costes computacionales considerables. Al final de la simulación, se producen un total de 18 agregados, pero el líquido iónico no logra llegar a 24. Esta diferencia en la tasa de agregación se puede analizar estudiando el coeficiente de difusión utilizando el enfoque de Einstein-Helfand. A una temperatura de 30°C, [EMIm][OAc] tiene un coeficiente de difusión para el catión de  $2,486 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  ( $\pm 0,197$ ), mientras que para el anión es de  $2,291 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  ( $\pm 0,204$ ). Por su parte el [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] tiene un coeficiente de difusión mucho más lento para el catión, siendo un orden de magnitud inferior a  $1,453 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  ( $\pm 0,185$ ). Los resultados para el anión también son algo más lentos que para el [OAc]<sup>-</sup>, pero no tanto como los del catión,  $9,462 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  ( $\pm 0,433$ ). El anión [CCN<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, al ser más pequeño que el catión [P<sub>14,6,6,6</sub>]<sup>+</sup>, tiene mayor movilidad, y su coeficiente de difusión es más elevado, aun así al estar apantallado por el catión, este evita que su movilidad sea tan elevada como el anión del [EMIm][OAc]. Si combinásemos este anión con otro catión más ligero, seguramente su coeficiente de difusión sería mucho mayor. De esa forma el catión y el anión se apantallan mutuamente y el coeficiente de difusión es resultado de la interacción entre ambos y con el medio en el que estén.



**Figura 3.34.** Número máximo de agregados formados para el AN y el  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  a 363,15 K, alargando la simulación hasta 100000 ps

Los resultados experimentales y simulaciones de DM obtenidos apuntan a diferentes mecanismos de extracción dependiendo del LI empleado. Así, si analizamos las estructuras moleculares de los distintos LIs, podríamos creer que en la extracción con  $[EMIm][OAc]$ , se produce una reacción química entre el anión y el AN. En cambio, en la extracción con  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  es más factible que ocurra una extracción física. Esto se analizará más a fondo en la siguiente sección.

### 4.3 Resultados obtenidos por química cuántica

En este apartado, realizaremos cálculos de química cuántica (CQC) para demostrar que se produce una reacción química usando  $[EMIm][OAc]$  y que es menos probable que se de con  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ . Para ello utilizaremos únicamente los aniones de los dos LIs, ya que, si se produce la neutralización, se producirá con el anión. Además, la Figura 3.2a nos muestra que el anión tiende a estar normalmente más cerca del AN que el catión, y que por tanto es el principal conductor del proceso de extracción.

También utilizaremos esta sección para comparar los resultados proporcionados por las simulaciones de DM realizadas con GROMACS 4.5.3. Aunque los CQC son computacionalmente más caros y, por tanto, se pueden considerar explícitamente menos átomos, nos permiten explorar otros procesos que no se pueden estudiar con DM, como la ruptura de enlaces o la obtención de propiedades relacionadas con la distribución de electrones, como las cargas atómicas.

Después de las optimizaciones geométricas (En la Figura 3.6 se pueden ver las estructuras finales en equilibrio), los resultados, que se muestran en la Tabla 3.4, confirman que no hay reacción química entre la dicianamida  $[CCN_2]^-$  y el AN, mientras que esperamos una transferencia de protones desde el AN cuando el acetato  $[OAc]^-$  está presente, obteniéndose  $OAcH$  y  $[NA]^-$ . La  $\Delta H$  de este proceso es negativa como se ve en la Tabla 3.4, indicando esa tendencia a que la reacción se desplace hacia los productos. La similitud entre la  $\Delta H$  y la  $\Delta G$  apunta a que este proceso tiene pequeñas contribuciones

entrópicas. Por lo tanto, estos procesos podrían esperarse que no tengan una dependencia significativa con la temperatura.

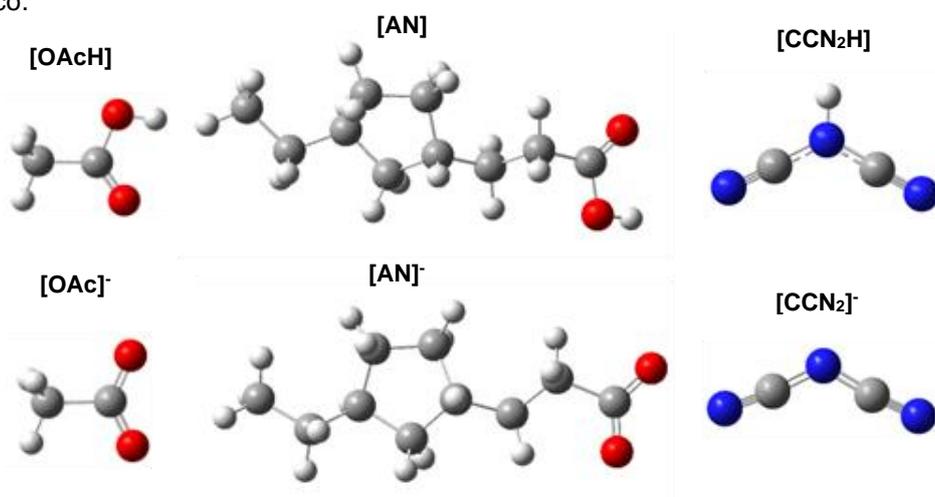
**Tabla 3.16.**  $\Delta H$  y  $\Delta G$  (kJ/mol) de las reacciones químicas consideradas.

Reacción	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)
$NA + [CCN_2]^- \rightarrow [NA]^- + CCN_2H$	180,6	178,6
$NA + [OAc]^- \rightarrow [NA]^- + OAcH$	-20,0	-16,4

La gran diferencia de energía entre ambas reacciones se puede explicar en términos del potencial electrostático entre el  $[AN]^-$  y  $[CCN_2]^-$ . Si bien las tres moléculas consideradas tienen una carga total = -1 en su forma básica, en el caso de los ácidos carboxílicos, el centro básico (oxígeno) tiene una carga Mulliken = -0,64. Por otro lado, en el caso del  $[CCN_2]^-$ , el átomo que puede actuar como base de Lewis (nitrógeno central) tiene una carga de Mulliken = -0,57 debido a la deslocalización de la carga negativa a través de los grupos ciano. Además, los ácidos carboxílicos pueden formar un enlace de hidrógeno intramolecular, lo que aumenta la estabilidad de la forma ácida. Por estas razones, el protón está más estabilizado cuando está unido a un ácido carboxílico en lugar de irse al  $[CCN_2]^-$ . Esto se demuestra calculando la energía en forma ácida de la fase gaseosa del  $CCN_2H$  (1316 kJ/mol), que es mucho más pequeña que en el caso del AN (1497 kJ/mol) y  $OAcH$  (1517 kJ/mol).

Sin embargo, aunque  $[CCN_2]^-$ , no es lo suficientemente básico para capturar el protón del AN, puede formar un complejo con el ácido. La formación de este complejo es favorable ( $\Delta H = -61,5$  kJ/mol), lo que explica el efecto de  $[CCN_2]^-$  como agente extractor de AN. También da respaldo a los resultados proporcionados por GROMACS para el  $[CCN_2]^-$  donde se muestra el poder extractivo de este catión.

Entonces, el mecanismo de extracción es diferente en los dos LIs. Para  $[EMIm][OAc]$ , podemos esperar una reacción química, mientras que para  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]^-$ , se espera una extracción física de AN. Esto es especialmente importante al predecir el rendimiento de extracción que se espera para cada líquido iónico.



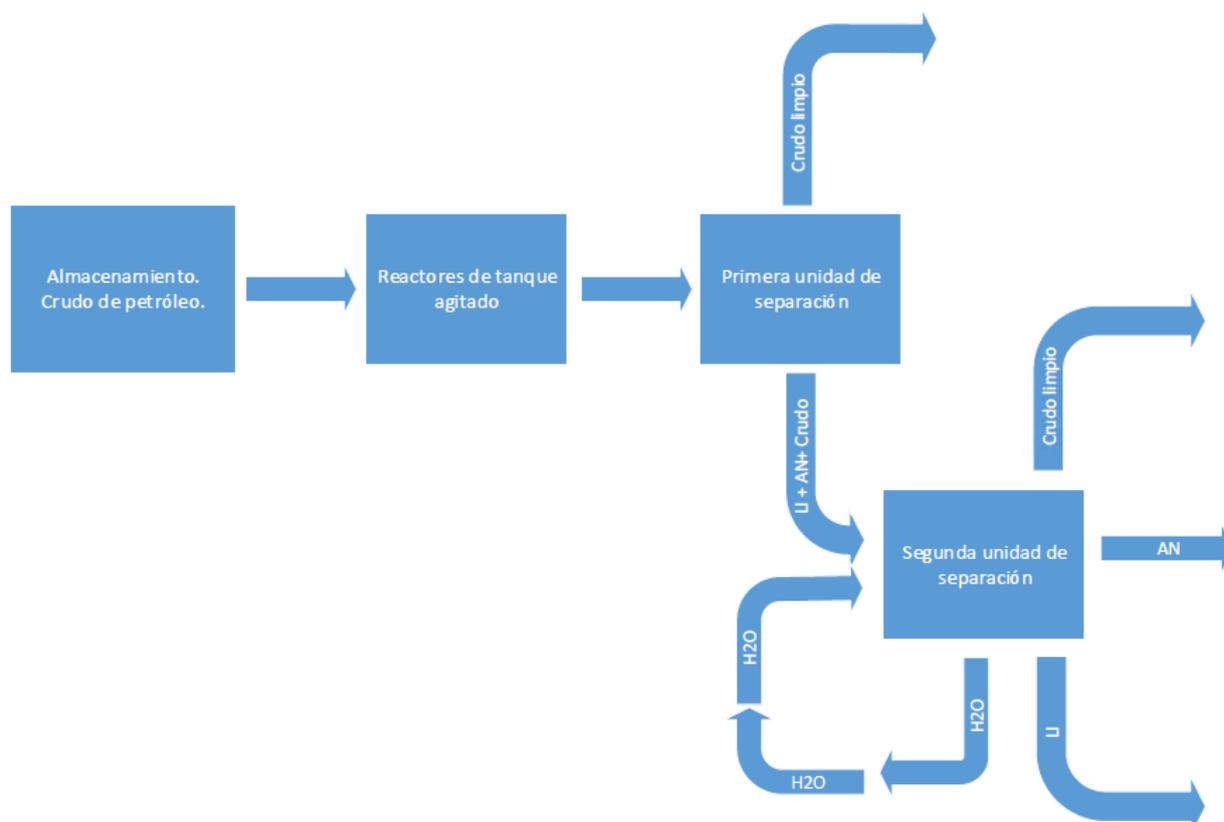
**Figura 3.35.** Estructuras optimizadas de los seis sistemas calculados a nivel de DFT: forma ácida (primera fila) y forma básica (segunda fila).

#### 4.4 Simulación a gran escala del proceso industrial

El fin último de toda investigación en el área de ingeniería química, es su aplicación a un proceso industrial a gran escala, de manera que el proceso sea rentable económicamente y se ajuste a los parámetros ambientales exigidos en el país de implantación. Hay un gran número de investigaciones de laboratorio donde se estudian procesos de extracción líquido-líquido donde se proponen LIs como solventes. A partir de los rendimientos de extracción obtenidos en el laboratorio, en este apartado se va a proponer el desarrollo de un proceso industrial para la extracción de ácidos nafténicos.

Sin embargo, el desarrollo de unidades de purificación y regeneración de LIs todavía representa un desafío. Se propusieron varios trenes de separación efectivos para regenerar los LIs, pero se necesita un vacío extremo para alcanzar los estándares comerciales, lo que exige un consumo adicional de energía y solventes debido a las corrientes de reciclaje.

Utilizando el programa Aspen Plus V11.0, se va a desarrollar una planta industrial para la disminución de la acidez del crudo, con el uso de líquidos iónicos. Para ello se van a utilizar los datos cinéticos obtenidos para el  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ . A partir de los datos obtenidos para la planta se desarrollará un estudio económico financiero para ver la viabilidad de la implantación de este tipo de proyectos. Este proceso tendrá la estructura planteada en el diagrama de bloques de la Figura 3.7.



**Figura 3.36.** Diagrama de bloques propuesto para el proceso de reducción de la acidez mediante el uso de líquidos iónicos.

### CAPÍTULO 3

En el proceso se pueden diferenciar cuatro zonas. Estas cuatro partes tienen las siguientes funciones y su correcta integración es fundamental para el éxito del proceso, y su posible implantación en alguna refinería española.

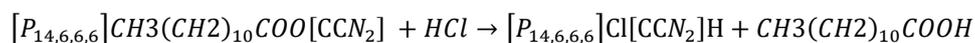
**Almacenamiento:** el crudo de petróleo que proviene de distintos proveedores es recepcionado y almacenado en los distintos depósitos de la refinería. Posteriormente el estudio económico financiero se hará teniendo en cuenta la capacidad promedio de las refinerías españolas, escalándolo a unos 4 millones de metros cúbicos.

**Reactores:** en esta etapa se produce la extracción del ácido nafténico con el líquido iónico. Para ello se utilizarán reactores de tanque agitado, llevándose de la mezcla y limpiando el crudo para hacerlo menos ácido.



**Primera unidad de separación:** esta unidad de separación tiene como finalidad separar el crudo desadificado del ácido nafténico ya en la fase de líquido iónico. El crudo es menos pesado que la mezcla de AN-LI, por tanto, es posible realizar una separación L-L. Esta separación es ayudada con el uso de agua, la cual facilita que se de más rápido y mejor la separación de fases.

**Segunda unidad de separación:** esta unidad tiene el objetivo de separar el ácido nafténico del líquido iónico, con el fin de poder reutilizar el líquido iónico e intentar darle al ácido nafténico un uso comercial. Se empleará ácido clorhídrico para poder separar estos compuestos. El ácido clorhídrico reacciona con el líquido iónico separando al AN de este, pudiendo ser separados a posteriori. Junto a esta unidad de separación habrá destiladoras flash para poder separar el LI del agua y poder reutilizarlo en buenas condiciones.



Para desarrollar la simulación y el escalado de la planta industrial en Aspen Plus, se desarrollará una planta industrial con capacidad para tratar 220.000 barriles/día, que es la capacidad de las refinerías más grandes de España como son la de Bilbao y Cartagena. Por tanto, el proceso tendrá una capacidad de producción de 11 millones de toneladas anuales.

Para comenzar el estudio se definen en Aspen Plus los compuestos que forman el crudo junto con los otros elementos que forman parte del proceso, como son el agua, HCl y el líquido iónico. Para obtener los datos del LI, los cuales no se encuentran en la base de datos de Aspen Plus, previamente se ha utilizado el programa COSMO-RS con el fin de realizar cálculos mecano-cuánticos de la molécula. De esta forma se consiguen los datos para las propiedades que necesitamos introducir en Aspen Plus. Los compuestos que se utilizarán en la simulación y que desconocemos, como son el LI y el 1-metil-naftaleno se introducen como pseudocomponentes tal y como se observa en la Figura 3.8.

Component ID	Type	Component name	Alias
P14666	Pseudocomponent	HYDROGEN-CHLORIDE	HCL
DECALINA	Conventional	CIS-DECALIN	C10H18-1
DODECANO	Conventional	N-DODECANE	C12H26
AC.DODEC	Conventional	N-DODECANOIC-ACID	C12H24O2
WATER	Conventional	WATER	H2O
1-METILN	Pseudocomponent	1-METHYLNAPHTHALENE	C11H10-1
LI+ACIDO	Pseudocomponent		
HCL	Conventional	HYDROGEN-CHLORIDE	HCL

Figura 3.37. Compuestos usados en la simulación.

Para los elementos definidos en Aspen Plus como pseudocomponentes es necesario introducir valores como son el punto de ebullición, peso molecular, la densidad o la gravedad específica. Para estos elementos se utilizará el método termodinámico COSMO-SAC. Previamente necesitamos calcular con COSMO-RS los valores de los perfiles sigma y el volumen ocupado por la molécula. COSMO-RS es capaz de procesar la densidad de carga de las moléculas y el perfil sigma (obtenidos con el programa cuántico Turbomole) para determinar el potencial químico de diferentes especies. Tiene la finalidad de obtener datos termodinámicos y calcula las interacciones que se dan entre las moléculas a partir de sus densidades electrónicas según se deduce de la teoría fundamental de la densidad.

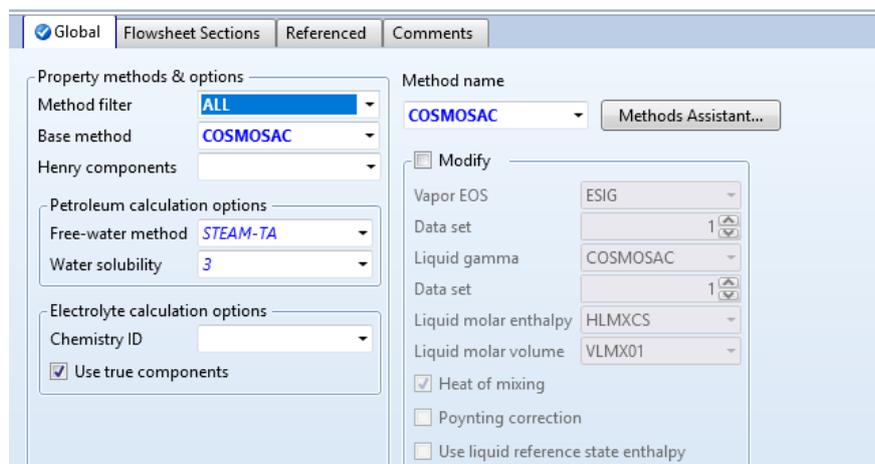


Figura 3.38. Definición del método termodinámico

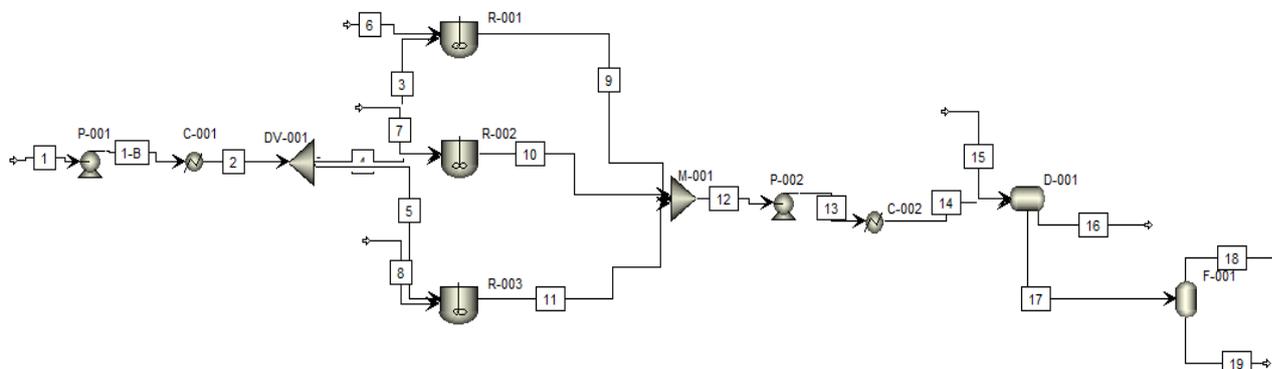
Para mostrar el proceso de simulación en Aspen Plus, se va a dividir en dos partes. La primera parte que incluirá los tres primeros bloques de la Figura 3.7 y la segunda parte que incluirá el último bloque de la Figura 3.7.

- **Primera parte de la simulación:**

En la Figura 3.10 se muestra el diagrama de proceso de la primera parte de la simulación, donde los equipos principales son los reactores R-001, R-002 y R-003, el separador I-I D-001 y la

### CAPÍTULO 3

columna Flash F-001. En esta primera parte de la simulación se produce la separación del AN del resto del crudo, haciendo la extracción con el LI.



**Figura 3.39.** Diagrama de proceso usado en Aspen Plus para la primera parte del proceso de extracción.

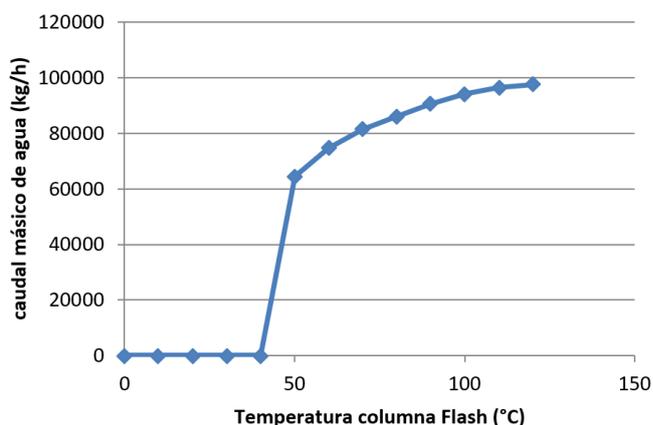
En este apartado, la corriente 2 que trae el crudo de los tanques de almacenamiento se mezcla dentro de los reactores con las corrientes 6, 7 y 8 que portan el LI. Se utiliza la cinética de reacción obtenida para el  $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$  en los tres reactores, los cuales funcionan en paralelo en las mismas condiciones. Tras los reactores, la mezcla de LI, AN y crudo se lleva al decantador donde se mezcla con agua y se separa el crudo desadificado (corriente 16) del AN extraído por el LI y el agua (corriente 17). Finalmente, en la destiladora flash se separa el agua (corriente 18) del LI y AN (corriente 19). El balance de materia resultante de esta sección de la simulación se puede ver en la Figura 3.11.

Corriente	Caudal másico		Propiedades termodinámicas				Fracciones másicas						
	(kg/h)	(T/h)	Tª (°C)	P (bar)	Estado	P14666	DECALINA	DODECANO	AC.DODEC	WATER	1-METILN	LI+ACIDO	HCL
1	1251920	1251,92	15	1,8	LIQ	0	0,296	0,395	0,013	0	0,296	0	0
1-B	1251920	1251,92	15,05	2,4	LIQ	0	0,296	0,395	0,013	0	0,296	0	0
2	1251920	1251,92	120	1,7	LIQ	0	0,296	0,395	0,013	0	0,296	0	0
3	417391	417,391	120	1	LIQ	0	0,296	0,395	0,013	0	0,296	0	0
4	417266	417,266	120	1	LIQ	0	0,296	0,395	0,013	0	0,296	0	0
5	417266	417,266	120	1	LIQ	0	0,296	0,395	0,013	0	0,296	0	0
6	20000	20	120	1	LIQ	1	0	0	0	0	0	0	0
7	20000	20	120	1	LIQ	1	0	0	0	0	0	0	0
8	20000	20	120	1	LIQ	1	0	0	0	0	0	0	0
9	437390	437,39	120	1	LIQ	0,018	0,282	0,377	0,002	0	0,282	0,038	0
10	437265	437,265	120	1	LIQ	0,018	0,282	0,377	0,002	0	0,282	0,038	0
11	437265	437,265	120	1	LIQ	0,018	0,282	0,377	0,002	0	0,282	0,038	0
12	1311919	1311,919	120	0,3	LIQ	0,018	0,282	0,377	0,002	0	0,282	0,038	0
13	1311920	1311,92	120,0953	1,7	LIQ	0,018	0,282	0,377	0,002	0	0,282	0,038	0
14	1311920	1311,92	20	1	LIQ	0,018	0,282	0,377	0,002	0	0,282	0,038	0
15	100000	100	20	1	LIQ	0	0	0	0	1	0	0	0
16	1236820	1236,82	20	1	LIQ	1,99E-05	0,300	0,400	0,002	2,36E-05	0,299	4,71E-12	0
17	175099	175,099	20	1	LIQ	0,138	0,000	9,80E-06	8,71E-05	0,571	0,006	0,285	0
18	82014	82,0135931	70	0,02	VAPOR	1,48E-11	0,0003	2,13E-05	4,03E-07	0,992	0,007	0,000	0
19	92789	92,7888757	70	0,02	LIQ	0,268	5,77E-07	5,55E-08	0,000	0,200	0,005	0,526	0

**Figura 3.40.** Balance de materia de la primera parte de la simulación.

Se puede observar como la corriente número 16 de salida del decantador, tiene una concentración de AN muy inferior a la del crudo de entrada a los reactores (corriente 2). Consiguiendo transformar el crudo de alta acidez en un crudo de baja acidez.

Las condiciones de funcionamiento de cada uno de los equipos fueron optimizadas previamente a la simulación global. Por ejemplo, para el destilador flash F-001 se comprobó que las mejores condiciones de funcionamiento eran 70 °C y 0,02 bares de presión. Esto puede verse en el estudio de sensibilidad de la Figura 3.12. Se comprueba como solo a partir de los 40 °C se empieza a obtener caudal de agua en cabeza de la destiladora. Según se aumenta la temperatura el caudal obtenido también aumenta, pero al subir a 80°C grados empieza a disminuir la fracción másica del agua en la corriente de cabeza, pues otros elementos de la corriente 17 como el AN extraído empiezan a evaporarse.



**Figura 3.41.** Análisis de sensibilidad para el funcionamiento de la destiladora Flash-001

- **Segunda parte de la simulación:**

En la Figura 3.13 se resumen las distintas partes de este proceso. Utilizando la corriente de salida número 19 de la columna F-001, esta corriente se introduce en un reactor donde se mezcla con una disolución de HCl (11,5% en peso). De esta forma el H<sup>+</sup>, reemplaza al AN y lo sustituye. Esta mezcla se llevará a un separador (corriente 30) donde se podrá separar el AN (corriente 31) de la mezcla de HCl con agua y crudo (corriente 32). Este AN de la corriente 31 podrá estudiarse en función de su pureza para fines comerciales como el mercado del caucho. Finalmente, para recircular todos los componentes del proceso, la corriente 32 se llevará a un destilador flash donde se separará el LI para poder recircularlo (factor fundamental para la viabilidad del proceso) del HCl.

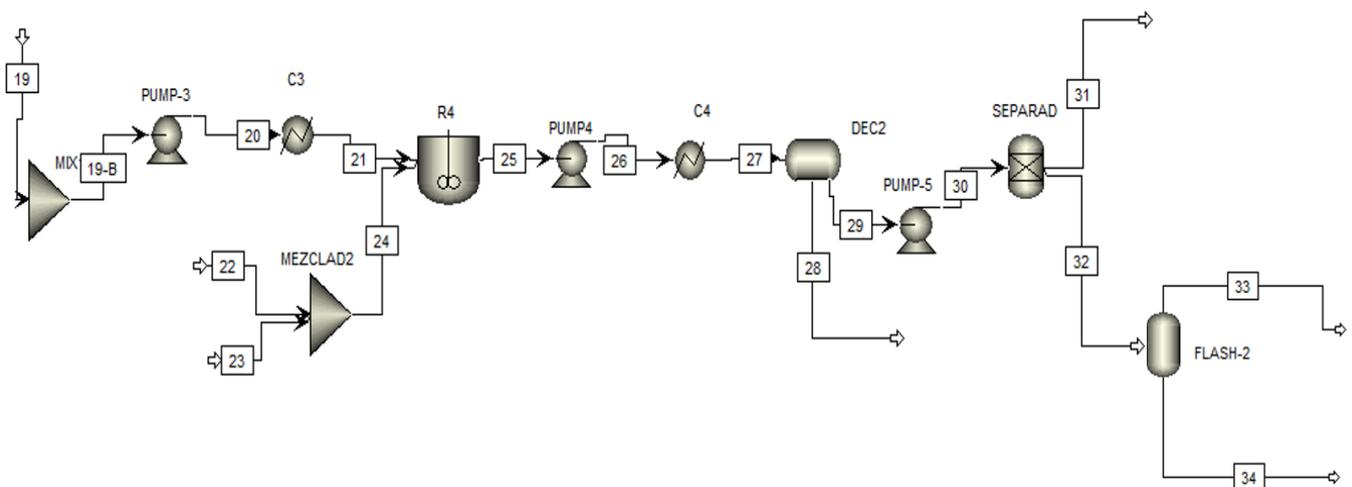


Figura 3.42. segunda parte de la simulación del proceso en Aspen Plus

Especialmente críticas de esta parte del proceso son las unidades de separación. Los resultados obtenidos para el balance de materia correspondiente a esta sección se pueden ver en la Figura 3.14.

Corriente	Caudal másico		Propiedades termodinámicas			Fracciones másicas							
	(kg/h)	(T/h)	Tª (°C)	P (bar)	Estado	P144666	HCL	AC.DODEC	WATER	HCL+LI	1-METILN	DECALINA	DODECANO
19	92789	92,7888757	70	0,02		0,646	0	0,148	0,200	0	0,005	5,77E-07	5,55E-08
19-B	92789	247,021016	308,3	1	LIQ	0,646	0	0,148	0,200	0	0,005	5,77E-07	5,55E-08
20	92789	258,894911	331,8	1,7	LIQ	0,646	0	0,148	0,200	0	0,005	5,77E-07	5,55E-08
21	92789	92,79	20,0	1	LIQ	0,646	0	0,148	0,200	0	0,005	5,77E-07	5,55E-08
22	4274	4,27	20,0	1,7	LIQ	0	1	0	0	0	0	0	0
23	32734	32,73	20,0	1,7	LIQ	0	0	0	1	0	0	0	0
24	37008	37,01	32,7	1	LIQ	0	0,115	0	0,885	0	0	0	0
25	129797	129,80	120,0	1	LIQ	0,000	2,55E-05	0,106	0,395	0,495	3,82E-03	4,12E-07	3,96E-08
26	129797	129,80	120,0	1,7	LIQ	0,000	2,55E-05	0,106	0,395	0,495	3,82E-03	4,12E-07	3,96E-08
27	129797	129,80	20,0	1	LIQ	0,000	2,55E-05	0,106	0,395	0,495	3,82E-03	4,12E-07	3,96E-08
29	78527	78,53	20,0	1	LIQ	0,000	4,22E-05	0,175	0,000	0,818	0,00630625	6,82E-07	6,55E-08
28	51270	51,27	20,0	1	LIQ	0	0	0	1	0	0	0	0
30	78527	78,53	20,0	1,7	LIQ	0,000	4,22E-05	0,17518146	0,000	0,818	0,006	6,82E-07	6,55E-08
31	13756	13,76	20,0	1	LIQ	0	0	1	0	0	0	0	0
32	64770	64,77	20,0	1	LIQ	0,000	5,12E-05	0	0,001	0,991	0,008	8,26E-07	7,94E-08

Figura 3.43. Balance de materia de la sección 2.

Como puede verse en la corriente 25, todo el LI reacciona con el HCl desplazando al AN. La cinética de esta reacción es muy rápida y por ello el tiempo de residencia estimado para ese reactor es de apenas 10 minutos. Separamos en la Figura 3.15 los datos para el último destilador flash por ser de vital importancia. En esta Figura 3.15 se aprecia como en las corrientes 33 y 34, las fracciones másicas de HCl y LI son de 0,98 y 0,96 respectivamente, consiguiendo una separación satisfactoria de los compuestos. Hay ciertos elementos en los que no se ha conseguido una separación del 100% a lo largo de la simulación. En la corriente 33 de HCl el contaminante más importante es el agua, lo cual no nos afecta al desarrollo del proceso en la recirculación, y en la corriente 34 del LI el contaminante en su recirculación más importante es el 1-metil-naftaleno, el cual al ir directamente a la corriente de entrada y volver a mezclarse con el crudo tampoco supone un problema.

Corriente	Caudal másico		Propiedades termodinámicas				Fracciones másicas					
	(kg/h)	(T/h)	Tª (°C)	P (bar)	Estado	HCL	AC-DODEC	WATER	1-METNAF	DECALINA	DODECANO	P14666
33	2576	2,576	20	0,004	VAPOR	0,985	0	0,014	0,001	3,13E-06	1,27E-07	9,74E-08
32	65314	65,314	20	1	LIQ	0,066	0	0,001	0,008	8,20E-07	7,88E-08	0,926
34	62738	62,738	20	0,004	LIQ	0,028	0	1,72E-07	0,008	7,25E-07	7,68E-08	0,964

Figura 3.44. Balance de materia en el destilador FLASH-002 de final de proceso.

#### 4.5 Estudio económico financiero

Con el objetivo de ver si la implantación de este tipo de proyectos sería económicamente viable para la industria, se realizó un estudio económico-financiero de esta. Para ello inicialmente se hizo un diseño aproximado del tamaño de todos los equipos y mediante el método de Williams (Ecuaciones 7 y 8) se hizo una estimación de los costes de estos

$$I = a \cdot Q^b \quad (7)$$

$$I_2 = I_1 \cdot \left(\frac{Q_2}{Q_1}\right)^b \quad (8)$$

En los anexos de este capítulo se pueden encontrar la Tabla A3.2 los diferentes exponentes utilizados para algunos de los equipos (bombas centrífugas, reactores, etc.). Una vez realizado la estimación de costes de todos los equipos, el total del capital físico que se necesita para la suma de todos ellos, asciende a unos **5,1 millones de €**. Añadiendo al capital físico, los costes de obra, equipos auxiliares, electricidad, tuberías etc. Los costes del capital inmovilizado son de unos **17,6 millones de €**. Además del capital físico, en este proyecto tiene especial interés el capital circulante. Se considera capital circulante el conjunto de bienes que pueden ser materiales o no, y los cuales son necesarios para mantener la producción. Al tener el LI un precio tan elevado, la cantidad de capital circulante resulta un factor esencial en el balance. Para los cálculos se ha tenido en cuenta una recirculación del 90% del LI y un abaratamiento del coste por pedir grandes cantidades del mismo, resultando en 40 €/kg. La cantidad de LI que se deberá comprar al año será de 24.000.000 (kg/año), teniendo un coste de 960.000.000 €. Los aspectos fundamentales de este estudio económico-financiero se basan en que para realizar el proyecto se pide un préstamo del 30% del capital inmovilizado total. Otro dato de interés es la amortización de los equipos. En una refinería normal pondríamos que la amortización de los equipos es del 10%, pues tras 10 años de uso se oxidan debido al AN y hay que cambiarlos. Este proyecto básicamente se implanta para conseguir mejorar la amortización de los equipos. Por ello supondremos una amortización de los equipos del 4%, esperando que tengan una vida útil de 25 años. Como beneficio de la explotación se ha supuesto la venta de AN, junto la amortización por el refinado de todo el crudo ácido. El precio de venta de AN se ha fijado en 10 €/kg y la cantidad producida en la planta alcanza los 13020 (kg/h).

En la Tabla A3.3 de los anexos se puede observar el cálculo de resultados a 10 años para la explotación. Se observa como durante varios años se obtiene un fondo de beneficio negativo, debido al alto peso que tiene el valor de las materias primas y el pago de los gastos financieros. Finalmente, a continuación, mostramos los resultados obtenidos para el Valor actual neto (VAN), y para la tasa interna

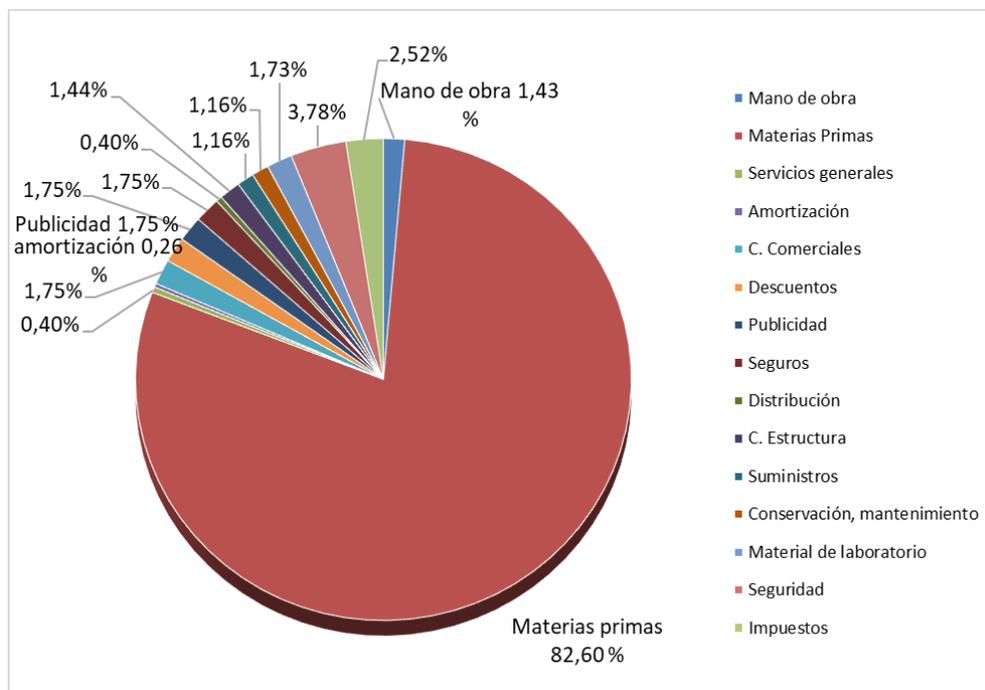
### CAPÍTULO 3

de retorno (TIR) a 10 años. Se obtiene un TIR del 13,7%, por tanto, se comprueba que la actividad tiene un beneficio económico a largo plazo para la empresa. Por el contrario, si se compara este valor de TIR usando LI con el valor de TIR obtenido usando NaOH, se obtiene un resultado más alto de más de 10 puntos del 24,4 %. Un kg de NaOH apenas cuesta unos 7€, unido a unos equipos más sencillos y baratos utilizando NaOH, hace que utilizando esta base el resultado económico siga siendo mucho mejor alternativa que los LIs.

En la Figura 3.16 se puede ver un análisis de sensibilidad para las distintas partidas de gasto que conforman el proceso productivo. Como se puede ver, los LIs (materias primas) conforman más del 80% del análisis de gasto. Por tanto se vuelve esencial conseguir que el precio medio de los LIs baje notablemente para asegurar el éxito de distintos proyectos industriales.

**Tabla 3.5.** Valor actual neto y tasa interna de retorno a 10 años.

Partida, €	T.I.R.										
	Año 0	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
Capital fijo	-17.609.471,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Capital circulante	-4.277.556,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Amortización	0,00	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40
Intereses financieros	0,00	6.188.548,85	5.635.030,72	5.635.030,72	4.930.651,88	4.226.273,04	3.521.894,20	2.817.515,36	2.113.136,52	1.408.757,68	915.692,49
Beneficio después de impuestos	0,00	586.960,22	-2.765.919,67	-2.736.454,62	-2.213.187,76	-1.689.165,86	-1.164.370,04	-638.780,95	-112.378,77	414.856,84	795.027,15
Valor residual	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	16.634.456,96
<b>TOTAL</b>	<b>-21.887.027,00</b>	<b>6.873.010,47</b>	<b>2.966.612,46</b>	<b>2.996.077,50</b>	<b>2.814.965,52</b>	<b>2.634.608,59</b>	<b>2.455.025,57</b>	<b>2.276.235,81</b>	<b>2.098.259,15</b>	<b>1.921.115,92</b>	<b>18.442.678,01</b>
T.I.R. =	13,79%										
VAN	23591562,01										



**Figura 3.16.** Análisis de sensibilidad del proceso.

### 5. Conclusiones

Se utilizaron dos LIs de diferente naturaleza para comparar la extracción de AN de un CS. El líquido iónico [EMIm][OAc] es bastante efectivo en la desacidificación del crudo cuando se utiliza una relación LI/CS relativamente pequeña. Los resultados para el [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] no fueron muy buenos al principio usando las mismas condiciones que para el [EMIm][OAc], pero se encontró que su cinética es más lenta y toma más tiempo que el usado inicialmente (1 hora de agitación) para alcanzar el equilibrio. Este LI también produjo buenos resultados para una relación LI/CS pequeña después de 5 horas de agitación. Además, se analizó su cinética y se intentó ajustarla a un modelo teórico. Los resultados muestran un buen ajuste entre los datos experimentales y el modelo teórico con un orden de reacción 1:1 entre el LI y el AN.

El mecanismo de extracción se estudió mediante DM, y los resultados también mostraron el menor porcentaje de extracción alcanzado por el [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] tras 20 ns de simulación con respecto a [EMIm][OAc]. Este resultado está respaldado por los menores coeficientes de difusión obtenidos para [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>]. Durante la extracción de AN, la visualización de la simulación nos permite ver que primero se crea un coágulo de moléculas de LI unidas entre ellas y después se depositan moléculas de AN en su superficie. Para [EMIm][OAc], el anión tiende a estar más cerca del AN, siendo el principal impulsor de la extracción, mientras que para el [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>], el anión y el catión están en promedio a la misma distancia, por lo que no hay un conductor principal claro.

Se ha estudiado el mecanismo de extracción mediante cálculos cuánticos. Se comprueba que el mecanismo de extracción de ambos LIs es completamente diferente. Los resultados cuánticos respaldan que cuando usamos [EMIm][OAc], se produce una reacción de neutralización química entre el anión y la molécula de AN extrayendo un átomo de hidrógeno. Sin embargo, esta reacción no puede ocurrir entre el anión del [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] y la molécula de AN, por lo que cuando usamos este LI, se lleva a cabo una extracción física.

Finalmente, el estudio de escalado del proceso muestra un balance económico favorable y la posibilidad de implantar este tipo de extracción a escala industrial. Sin embargo, la TIR aún está muy por debajo de la obtenida por métodos convencionales como el lavado con sosa que dan un fondo de beneficio mucho mayor.

## Bibliography

- [1] L. Kilian, X. Zhou, The impact of rising oil prices on U.S. inflation and inflation expectations in 2020–23, *Energy Econ.* 113 (2022) 106228. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2022.106228>.
- [2] K. Khan, C.W. Su, M. Umar, X.G. Yue, Do crude oil price bubbles occur?, *Resour. Policy.* 71 (2021) 101936. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2020.101936>.
- [3] I.A. Onour, M.M. Abdo, Sensitivity of Crude Oil Price Change to Major Global Factors and to Russian – Ukraine War Crisis, *J. Sustain. Bus. Econ.* 05 (2022) 69–75.
- [4] M.D. King, J.E. Elliott, T.D. Williams, Effects of petroleum exposure on birds: A review, *Sci. Total Environ.* 755 (2021) 142834. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142834>.
- [5] V.K. Gaur, S. Gupta, A. Pandey, Evolution in mitigation approaches for petroleum oil-polluted environment: recent advances and future directions, *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2021). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16047-y>.
- [6] P.P. Alvisi, V.F.C. Lins, An overview of naphthenic acid corrosion in a vacuum distillation plant, *Eng. Fail. Anal.* 18 (2011) 1403–1406. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2011.03.019>.
- [7] R. Barrera, D. Molina, Reducción de la acidez de un crudo de petróleo con una solución alcohólica de líquido iónico 2-metilimidazol, 13 (2015) 47–55.
- [8] E. V. Barros, P.R. Filgueiras, V. Lacerda, R.P. Rodgers, W. Romão, Characterization of naphthenic acids in crude oil samples – A literature review, *Fuel.* 319 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.123775>.
- [9] S.N. Shah, M. Ismail, M.I.A. Mutalib, R.B.M. Pilus, L.K. Chellappan, Extraction and recovery of toxic acidic components from highly acidic oil using ionic liquids, *Fuel.* 181 (2016) 579–586. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.041>.
- [10] P. Arenas, I. Suárez, B. Coto, Combination of molecular dynamics simulation, COSMO-RS, and experimental study to understand extraction of naphthenic acid, *Sep. Purif. Technol.* 280 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119810>.
- [11] R. Facanali, N.D.A. Porto, J. Crucello, R.M. Carvalho, B.G. Vaz, L.W. Hantao, Naphthenic Acids: Formation, Role in Emulsion Stability, and Recent Advances in Mass Spectrometry-Based Analytical Methods, *J. Anal. Methods Chem.* 2021 (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/6078084>.
- [12] K. Ghanbari, K. Razmkhah, M. Tajerian, Design of Caustic Wash System for Light Hydrocarbons such as LPG , NGL and Naphtha, (2014).
- [13] Y. Wang, X. Sun, Y. Liu, C. Liu, Erratum: Removal of naphthenic acids from a diesel fuel by esterification (*Energy and Fuels* (2007) vol. 21 (941-943)), *Energy and Fuels.* 21 (2007) 1826. <https://doi.org/10.1021/ef070177f>.
- [14] Y.Z. Wang, J.Y. Li, X.Y. Sun, H.L. Duan, C.M. Song, M.M. Zhang, Y.P. Liu, Removal of naphthenic acids from crude oils by fixed-bed catalytic esterification, *Fuel.* 116 (2014) 723–728. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.08.047>.
- [15] A. Zhang, Q. Ma, K. Wang, X. Liu, P. Shuler, Y. Tang, Naphthenic acid removal from crude oil through catalytic decarboxylation on magnesium oxide, *Appl. Catal. A Gen.* 303 (2006) 103–109. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.01.038>.
- [16] L. Ding, P. Rahimi, R. Hawkins, S. Bhatt, Y. Shi, Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 371 (2009) 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.040>.
- [17] K.A.P. Colati, G.P. Dalmaschio, E.V.R. De Castro, A.O. Gomes, B.G. Vaz, W. Romão, Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS), *Fuel.* 108 (2013) 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.007>.
- [18] S. Hoeiland, T. Barth, A.M. Blokhus, A. Skauge, The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles, *J. Pet. Sci. Eng.* 30 (2001) 91–103. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00106-1](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00106-1).
- [19] K.R.S. R.D. Rogers, Ionic liquids: Industrial applications for green chemistry, *ACS Symp. Ser.* (2002).
- [20] D.R. Macfarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G.D. Elliott, J.H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C.A. Angell, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 232–250. <https://doi.org/10.1039/c3ee42099j>.
- [21] T.S. C. Rao, K. Venkatesan, K. Nagarajan, Dissolution of uranium oxides and electrochemical behavior of U (VI) in task specific ionic liquid, *Radiochim. Acta.* 96 (2008) 403–409.

- [22] T. Welton, Ionic liquids in catalysis, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2459–2477. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.04.015>.
- [23] H. Kamarudin, M.I.A. Mutalib, Z. Man, Extraction of Carboxylic Acids from Hydrocarbon Mixture Using Imidazolium Ionic Liquids, *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinforma.* 2 (2012) 243–247. <https://doi.org/10.7763/ijbbb.2012.v2.109>.
- [24] S.N. Shah, M. Pranesh, J.J. Raj, M.I.A. Mutalib, K.C. Lethesh, O. Ben Ghanem, Z. Ullah, Deacidification of crude oil using supported ionic liquids phases, *Sep. Purif. Technol.* 196 (2018) 96–105. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.056>.
- [25] B. Coto, I. Suárez, M.J. Tenorio, S. Nieto, N. Alvarez, J.L. Peña, Oil acidity reduction by extraction with imidazolium ionic liquids: Experimental, COSMO description and reutilization study, *Sep. Purif. Technol.* 254 (2021) 117529. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117529>.
- [26] S. Nasir Shah, M.I.A. Mutalib, R.B.M. Pilus, K.C. Lethesh, Extraction of naphthenic acid from highly acidic oil using hydroxide-based ionic liquids, *Energy and Fuels.* 29 (2015) 106–111. <https://doi.org/10.1021/ef502169q>.
- [27] Y. Sun, L. Shi, Basic ionic liquids with imidazole anion: New reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number, *Fuel.* 99 (2012) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.014>.
- [28] W. Zhang, Z. Chen, Y. Shen, G. Li, Y. Dai, J. Qi, Y. Ma, S. Yang, Y. Wang, Molecular Mechanism and Extraction Performance Evaluation for Separation of Methanol and n-Hexane via Ionic Liquids as Extractant, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 8700–8712. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02234>.
- [29] Z. Zhu, H. Li, Y. Xu, W. Zhang, Y. Shen, J. Gao, L. Wang, Y. Wang, Quantum chemical calculation, molecular dynamics simulation and process design for separation of heptane - butanol using ionic liquids extraction, *J. Mol. Liq.* 316 (2020) 113851. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113851>.
- [30] H. Li, G. Sun, D. Li, L. Xi, P. Zhou, X. Li, J. Zhang, X. Gao, Molecular interaction mechanism in the separation of a binary azeotropic system by extractive distillation with ionic liquid, *Green Energy Environ.* 6 (2021) 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.11.025>.
- [31] J.R.D. Copley, A. Rahman, Density fluctuations in molten salts. II. Molecular dynamics study of liquid RbBr, *Phys. Rev. A.* 13 (1976) 2276–2286. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.13.2276>.
- [32] J. De Andrade, E.S. Böes, H. Stassen, Computational study of room temperature molten salts composed by 1-alkyl-3-methylimidazolium cations - Force-field proposal and validation, *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 13344–13351. <https://doi.org/10.1021/jp0216629>.
- [33] M. Mu, J. Cheng, C. Dai, N. Liu, Z. Lei, Y. Ding, J. Lu, Removal of gaseous acetic acid using ionic liquid [EMIM][BF<sub>4</sub>], *Green Energy Environ.* 4 (2019) 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2019.01.004>.
- [34] M.R. Shah, G.D. Yadav, Prediction of liquid-liquid equilibria of (aromatic + aliphatic + ionic liquid) systems using the Cosmo-SAC model, *J. Chem. Thermodyn.* 49 (2012) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.01.012>.
- [35] A. Parrinello, M. and Rahman, Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 7182–7190. <https://doi.org/10.1063/1.328693>.
- [36] A.F. et al Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratch, Gaussian 16, Revision B.01, Inc., Wallingford CT GaussView 5.0. Wallingford, E.U.A. (2016).
- [37] A.D. Becke, Density-Functional Thermochemistry. III. The Role of Exact Exchange., *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.464913>.
- [38] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density Chengteh – Published 15 January 1988, *Phys. Rev. B.* 37 (2011) 785.
- [39] D.G. Piekarski, R. Delaunay, S. Maclot, L. Adoui, F. Martín, M. Alcamí, B.A. Huber, P. Rousseau, A. Domaracka, S. Díaz-Tendero, Unusual hydroxyl migration in the fragmentation of  $\beta$ -alanine dication in the gas phase, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 16767–16778. <https://doi.org/10.1039/c5cp01628b>.
- [40] N.G. Kling, S. Díaz-Tendero, R. Obaid, M.R. Disla, H. Xiong, M. Sundberg, S.D. Khosravi, M. Davino, P. Drach, A.M. Carroll, T. Osipov, F. Martín, N. Berrah, Time-resolved molecular dynamics of single and double hydrogen migration in ethanol, *Nat. Commun.* 10 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10571-9>.

- [41] R. Abouaf and S. Díaz-Tendero, Electron energy loss spectroscopy and anion formation in gas phase coronene, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11 (2009) 5686–5694.
- [42] R.D.I.I. Dennington, T.A. Keith, J.M. Millam., GaussView, version 6.0. 16, Semichem Inc Shawnee Mission KS. (2016).
- [43] S.F. Boys, A General Method of Calculation for the Stationary States of Any Molecular System, *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.* 200 (1950) 542–554.
- [44] C.H. Chu, C.W. Leung, The convolution equation of Choquet and Deny on [IN]-groups, *Integr. Equations Oper. Theory.* 40 (2001) 391–402. <https://doi.org/10.1007/BF01198136>.
- [45] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (n.d.) A1133–A1138.
- [46] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [47] Y. Zhao, D.G. Truhlar, A new local density functional for main-group thermochemistry, transition metal bonding, thermochemical kinetics, and noncovalent interactions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 19, p. 194101, 2006., *J. Chem. Phys.* 125 (2006). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.2370993>.
- [48] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [49] N.A. B. Coto, I. Suárez, M. Chirita, J. Conde, R. Giménez, N. Rodríguez, J.L. Peña, Oil acidity reduction by extraction with [EMIM][EtSO<sub>4</sub>]: experimental and model description, *Sep. Purif. Technol.* 223 (2019) 234–242.
- [50] J. Duan, Y. Sun, L. Shi, Three different types of heterocycle of nitrogen-containing alkaline ionic liquids treatment of acid oil to remove naphthenic acids, *Catal. Today.* 212 (2013) 180–185. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.023>.
- [51] M. Ismail, B.R. Bakaruddin, K.C. Lethesh, M.I.A. Mutalib, S.N. Shah, Experimental and theoretical study on extraction and recovery of naphthenic acid using dicyanamide-based ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.* 213 (2019) 199–212. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.12.033>.
- [52] Y. Bai, R. Yan, F. Huo, J. Qian, X. Zhang, S. Zhang, Recovery of methacrylic acid from dilute aqueous solutions by ionic liquids through hydrogen bonding interaction, *Sep. Purif. Technol.* 184 (2017) 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.05.013>.
- [53] R.H. Perry, *Manual del ingeniero químico (Sexta edición)*, 1994.

**Anexos:**

**Tabla A3.1.** La densidad experimental obtenida para el hexano, [EMIm][OAc] y [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] comparada con la obtenida por simulación de dinámica molecular a 30 °C y 50 °C.

Compuesto\Densidad	Temperatura (K)	Densidad experimental (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad de la Simulación (g/cm <sup>3</sup> )
Hexano	303,15	0,6508 ± 0,0005	0,6571 ± 0,0086
	333,15	0,6219 ± 0,0005	0,6287 ± 0,0083
[EMIm][OAc]	303,15	1,0903 ± 0,0005	1,1094 ± 0,0100
	333,15	1,0704 ± 0,0005	1,0653 ± 0,0091
[P <sub>14,6,6,6</sub> ][CCN <sub>2</sub> ]	303,15	0,8969 ± 0,0005	0,9010 ± 0,0087
	333,15	0,8846 ± 0,0005	0,8867 ± 0,0080

**Tabla A3.2.** Coeficientes de Williams para algunos de los equipos utilizados [53].

Equipo	Tamaño	Unidades	Coste aproximado, \$000	Rango de tamaño	Exponente
Bomba centrífuga, C/S, FOB	100(74,6)	hp (kW)	4,4	40-400(30-300)	0,67
Reactor agitado, C/S, FOB, incluye motor	1000(3,8)	U.S. gal (m <sup>3</sup> )	12,3	100-2000(0,4-76)	0,50
Columna flash horizontal (150 psig)	1000(3,8)	U.S. gal(m <sup>3</sup> )	6,3	100-80000 (0,4-302)	0,62

Tabla A3.3. Cuenta de resultados a 10 años del estudio económico financiero.

Partidas, €	CUENTA DE RESULTADOS									
	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5	Año 6	Año 7	Año 8	Año 9	Año 10
<b>INGRESOS</b>	<b>41.824.412,80</b>	<b>37.351.000,00</b>	<b>38.284.775,00</b>	<b>39.241.894,38</b>	<b>40.222.941,73</b>	<b>41.228.515,28</b>	<b>42.259.228,16</b>	<b>43.315.708,86</b>	<b>44.398.601,59</b>	<b>45.508.566,62</b>
VENTAS brutas	36.440.000,00	37.351.000,00	38.284.775,00	39.241.894,38	40.222.941,73	41.228.515,28	42.259.228,16	43.315.708,86	44.398.601,59	45.508.566,62
Stock M.P.	5.170.535,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Stock P.T.	213.877,80	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>GASTOS</b>	<b>34.797.349,35</b>	<b>35.667.283,09</b>	<b>36.558.965,17</b>	<b>37.472.939,29</b>	<b>38.409.762,78</b>	<b>39.370.006,85</b>	<b>40.354.257,02</b>	<b>41.363.113,44</b>	<b>42.397.191,28</b>	<b>43.457.121,06</b>
<b>Costes fabricación</b>	<b>26.373.048,31</b>	<b>27.029.936,99</b>	<b>27.703.247,87</b>	<b>28.393.391,54</b>	<b>29.100.788,79</b>	<b>29.825.870,97</b>	<b>30.569.080,21</b>	<b>31.330.869,68</b>	<b>32.111.703,89</b>	<b>32.912.058,95</b>
Mano de obra	436.300,00	447.207,50	458.387,69	469.847,38	481.593,56	493.633,40	505.974,24	518.623,59	531.589,18	544.878,91
Materias primas	25.170.535,00	25.799.798,38	26.444.793,33	27.105.913,17	27.783.561,00	28.478.150,02	29.190.103,77	29.919.856,37	30.667.852,78	31.434.549,10
Servicios	120.427,78	123.438,47	126.524,43	129.687,55	132.929,73	136.252,98	139.659,30	143.150,78	146.729,55	150.397,79
Amortización	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40	97.501,40
Electricidad	528.284,13 €	541.491,23 €	555.028,51 €	568.904,23 €	583.126,83 €	597.705,00 €	612.647,63 €	627.963,82 €	643.662,91 €	659.754,49 €
Basuras	20.000,00 €	20.500,00 €	21.012,50 €	21.537,81 €	22.076,26 €	22.628,16 €	23.193,87 €	23.773,72 €	24.368,06 €	24.977,26 €
<b>Costes comerciales</b>	<b>1.457.600,00</b>	<b>1.494.040,00</b>	<b>1.531.391,00</b>	<b>1.569.675,78</b>	<b>1.608.917,67</b>	<b>1.649.140,61</b>	<b>1.690.369,13</b>	<b>1.732.628,35</b>	<b>1.775.944,06</b>	<b>1.820.342,66</b>
<b>Costes estructura</b>	<b>1.796.166,04</b>	<b>1.841.070,19</b>	<b>1.887.096,95</b>	<b>1.934.274,37</b>	<b>1.982.631,23</b>	<b>2.032.197,01</b>	<b>2.083.001,94</b>	<b>2.135.076,99</b>	<b>2.188.453,91</b>	<b>2.243.165,26</b>
Volumen existencias	5.170.535,00	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Ingresos-Gastos</b>	<b>7.027.063,45</b>	<b>1.683.716,91</b>	<b>1.725.809,83</b>	<b>1.768.955,08</b>	<b>1.813.178,96</b>	<b>1.858.508,43</b>	<b>1.904.971,14</b>	<b>1.952.595,42</b>	<b>2.001.410,31</b>	<b>2.051.445,56</b>
<b>Gastos financieros</b>	<b>6.188.548,85</b>	<b>5.635.030,72</b>	<b>5.635.030,72</b>	<b>4.930.651,88</b>	<b>4.226.273,04</b>	<b>3.521.894,20</b>	<b>2.817.515,36</b>	<b>2.113.136,52</b>	<b>1.408.757,68</b>	<b>915.692,49</b>
Largo plazo	5.846.344,37	5.635.030,72	5.635.030,72	4.930.651,88	4.226.273,04	3.521.894,20	2.817.515,36	2.113.136,52	1.408.757,68	915.692,49
Corto plazo	342.204,48	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Balance antes de impuestos</b>	<b>838.514,59</b>	<b>-3.951.313,81</b>	<b>-3.909.220,89</b>	<b>-3.161.696,80</b>	<b>-2.413.094,08</b>	<b>-1.663.385,77</b>	<b>-912.544,22</b>	<b>-160.541,10</b>	<b>592.652,63</b>	<b>1.135.753,07</b>
<b>Impuestos</b>	<b>251.554,38</b>	<b>-1.185.394,14</b>	<b>-1.172.766,27</b>	<b>-948.509,04</b>	<b>-723.928,22</b>	<b>-499.015,73</b>	<b>-273.763,27</b>	<b>-48.162,33</b>	<b>177.795,79</b>	<b>340.725,92</b>
<b>Balance después de impuestos</b>	<b>586.960,22</b>	<b>-2.765.919,67</b>	<b>-2.736.454,62</b>	<b>-2.213.187,76</b>	<b>-1.689.165,86</b>	<b>-1.164.370,04</b>	<b>-638.780,95</b>	<b>-112.378,77</b>	<b>414.856,84</b>	<b>795.027,15</b>
<b>Fondo de beneficio</b>	<b>586.960,22</b>	<b>-2.178.959,45</b>	<b>-4.915.414,07</b>	<b>-7.128.601,83</b>	<b>-8.817.767,69</b>	<b>-9.982.137,73</b>	<b>-10.620.918,68</b>	<b>-10.733.297,45</b>	<b>-10.318.440,61</b>	<b>-9.523.413,46</b>

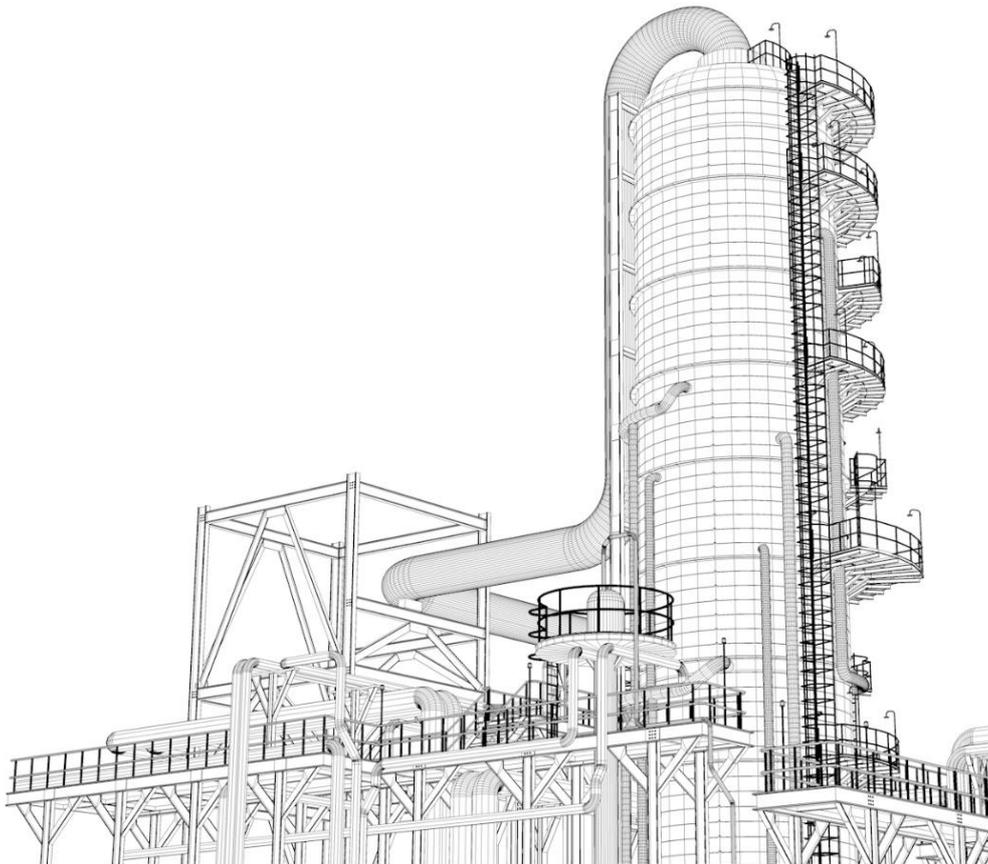


# Capítulo 4

---

**Extracción líquido-líquido de compuestos poliaromáticos con líquidos iónicos. Una aproximación teórica y experimental.**

---



## Índice

Resumen .....	188
1. Introducción .....	189
1.1 Bases lubricantes y aceites extensores DAE (Distillated Aromatic Extract) .....	189
1.2 Obtención de bases lubricantes y aceites TDAE .....	189
1.3 Análisis del mercado de los aceites TDAE .....	191
1.4 Empleo de líquidos iónicos en la extracción de aromáticos .....	192
1.5 Métodos teóricos .....	194
2. Metodología experimental .....	195
2.1 Materiales .....	195
2.2 Experimentos de extracción líquido-líquido .....	196
3. Metodología computacional .....	198
3.1 Modelo COSMO-SAC.....	198
3.2 Modelo UNIFAC .....	199
3.3 Modelo NRTL .....	202
3.4 Simulación de dinámica molecular .....	205
4. Resultados y análisis.....	207
4.1 Resultados experimentales .....	207
4.2 Resultados del modelo termodinámico.....	213
4.3 Ampliación de datos para el [BMPy][TF <sub>2</sub> N] .....	215
4.4 Resultados de dinámica molecular .....	219
4.5 Aplicación a bases lubricantes reales .....	224
5. Conclusiones .....	227

Bibliografía..... 229

Anexos:..... 234

### Resumen

Recientemente, se han desarrollado nuevas legislaciones a nivel mundial, que tienen como objetivo reducir los niveles de compuestos poliaromáticos en las bases lubricantes debido a su efecto nocivo para la salud. Los líquidos iónicos han obtenido un amplio interés como agentes extractores de compuestos poliaromáticos, reciclables y verdes. En este capítulo se presentan nuevos datos experimentales de extracción líquido-líquido con la implementación de líquidos iónicos para la extracción de compuestos poliaromáticos de un crudo sintético. Estos experimentos se hicieron para una relación masa/masa de 1:1 y a unas temperaturas desde 303,15 a 293,15 K. La relación masa/masa fue variada para los líquidos iónicos que presentaron un mayor interés. Se obtuvieron y compararon datos de constantes de distribución y selectividad para conocer el potencial extractivo de cada líquido iónico.

Con el fin de respaldar los resultados experimentales, se han realizado varios cálculos computacionales. En primer lugar, se han aplicado dos modelos termodinámicos predictivos, COSMO-SAC y UNIFAC, y se ha comparado la fiabilidad de ambos modelos con los resultados experimentales. Los resultados muestran que usar UNIFAC es más preciso que usar COSMO para predecir el comportamiento de extracción. En segundo lugar, el proceso extractivo se ha estudiado mediante dinámica molecular. Mediante esta herramienta se ha conseguido comprender mejor cómo tiene lugar el proceso de extracción y la situación espacial de las moléculas cuando alcanzan el equilibrio. Se muestra que el catión del líquido iónico es el principal impulsor de la extracción líquido-líquido. Además, la dinámica molecular permitirá una comparación cualitativa entre el rendimiento de los líquidos iónicos y los resultados experimentales, mostrándose como una herramienta útil para ahorrar tiempo y recursos materiales antes de iniciar la experimentación en el laboratorio. Finalmente, se harán experimentos de extracción con una base lubricante real, y se hará la comparativa entre el rendimiento que da el líquido iónico y el que da el furfural.

## 1. Introducción

### 1.1 Bases lubricantes y aceites extensores DAE (Distillated Aromatic Extract)

La mayoría de las bases lubricantes son obtenidas a partir del petróleo, durante el proceso de refinado. Sus características fisicoquímicas (viscosidad, índice de viscosidad, punto de congelación, volatilidad...) deseadas, deben cumplir una serie de especificaciones en función del uso final del aceite lubricante. El proceso de refino requiere reducir el contenido aromático de estos lubricantes para mejorar sus propiedades [1–4]. El solvente comúnmente utilizado para este proceso es el furfural, el cual tiene una alta selectividad hacia los compuestos aromáticos [5]. Se obtiene así un producto refinado rico en parafina y un extracto rico en compuestos aromáticos con gran cantidad de solvente. Este extracto altamente aromático se llama DAE (Distillated Aromatic Extract) [4,6,7]. Sus aplicaciones son diversas: formulaciones de tintas industriales, fabricación de cables y compuestos aislantes o industria del calzado. Sin embargo, su uso más extendido es como aditivo en la industria del caucho, concretamente en la fabricación de neumáticos.

Para obtener las bases lubricantes deben utilizarse crudos de naturaleza parafínica, al estar estas constituidas por hidrocarburos en el intervalo  $C_{20}$ — $C_{70}$ . Las bases lubricantes obtenidas son productos de gran importancia para la disminución del coeficiente de fricción entre superficies en contacto y para proteger, sellar, refrigerar y limpiar los equipos, por lo que tienen que poseer unas determinadas características para que, al mezclarlas con distintos aditivos, se obtengan los aceites lubricantes comerciales. Las propiedades que necesitan se pueden abreviar en las siguientes: estabilidad química y a la oxidación, su viscosidad debe cambiar poco con la temperatura y ser la adecuada para cada aplicación, no deben formar barro ni degradarse en las condiciones de utilización y no deben contener impurezas ni solidificar a bajas temperaturas.

Las bases lubricantes están formadas por parafinas, naftenos y aromáticos, cada uno de los cuales causa un efecto diferente sobre las características. La proporción de aromáticos que están contenidos en las bases muestran una alta densidad, tendencia a la oxidación, inestabilidad química y bajo punto de inflamación, por lo que tienen que ser eliminados. Lo ideal es que permanezcan como compuestos mayoritarios las parafinas ramificadas junto a los naftenos saturados, siendo preciso separar el resto de compuestos [8]. Dependiendo de la cantidad de aromáticos se emplean tres técnicas diferentes para la separación: extracción líquido-líquido (20-65% m/m), destilación extractiva (65-90% m/m) y destilación azeotrópica (>90% m/m) [9].

### 1.2 Obtención de bases lubricantes y aceites TDAE

Cuando el petróleo llega a la refinería pasa por una serie de procesos antes de obtener los productos que van a ser comercializados. Inicialmente, se separa en diferentes fracciones en una unidad de destilación atmosférica. Los residuos obtenidos por cola pasan a una columna de destilación a vacío, completada con una unidad de desasfaltado. Es en esta destilación a vacío

## CAPÍTULO 4

donde empieza la etapa de elaboración de bases lubricantes. En esta etapa, y dependiendo de las características del petróleo utilizado, se puede obtener la materia prima para fabricar los aceites lubricantes a partir de diferentes cortes según el rango de destilación (light neutral, medium neutral y heavy neutral). Estas fracciones se someten a una serie de tratamientos como se ve en la Figura 4.1, para conseguir las propiedades deseadas: desparafinado, desaromatizado, hidrogenación a alta presión (opcional) e hidroacabado (reduce y estabiliza el color y elimina impurezas) [8].

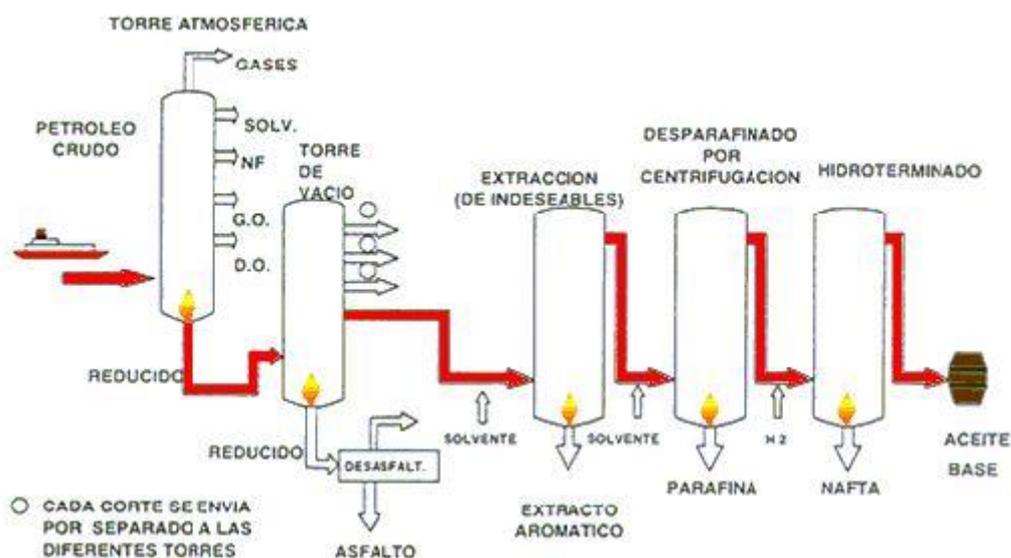


Figura 4.46. Proceso de obtención de bases lubricantes [10].

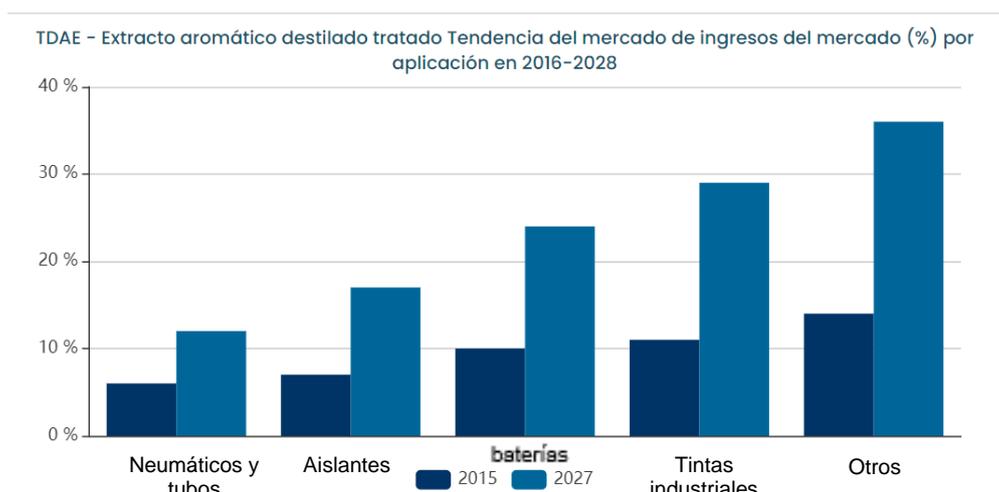
En este capítulo de tesis nos interesa estudiar la etapa de desaromatizado, en la que se eliminan los compuestos aromáticos mediante extracción líquido-líquido para conseguir un índice de viscosidad apropiado. Este proceso abarca varias etapas y en él se pueden distinguir tres fases: extracción, recuperación de los productos extraídos y regeneración del solvente. La etapa de desaromatizado incrementa el índice de viscosidad de la base hasta valores de 90-110, reduce la cantidad de azufre y disminuye el punto de congelación. Como producto del proceso se consigue un refino apropiado para la obtención de aceites lubricantes y se genera un subproducto con alto contenido de aromáticos, ese es el aceite DAE comentado. Tras una segunda extracción en el aceite DAE, se obtiene como producto final de interés, bajo en compuestos poliaromáticos, una corriente denominada aceite TDAE (Treated Distillate Aromatic Extract) que como se explicó anteriormente puede ser comercializado de diversas maneras, principalmente en la industria del caucho. También se utiliza en la fabricación de otros componentes de la industria del automóvil como correas, mangueras, contenedores de baterías y otros productos extruidos. El TDAE se utiliza para mezclar con combustibles pesados y tiene un importante uso comercial en plantas químicas y transporte marítimo [11].

Por otro lado, algunos de los PCA (polycyclic aromatic compounds) incluidos en los aceites DAE han sido clasificados como cancerígenos, mutagénicos y tóxicos, demostrando que

pueden dañar la salud y el medio ambiente [12–14]. Debido a esto y al crecimiento del mercado de este aceite, surge la normativa 2005/69/CE del Consejo del Parlamento Europeo del 16 de noviembre de 2005, con el objetivo de reducir la contaminación por PCAs para proteger la salud y el medio ambiente, exigiendo que la cantidad contenida en los aceites de proceso DAE sea inferior al 3% de su masa a partir del 1 de enero de 2010 en adelante. Como referencia se utiliza la concentración de benzo( $\alpha$ )pireno, siendo el valor máximo alcanzable de 1 ng/m<sup>3</sup> en un tiempo de exposición de un año [15]. Por las razones anteriormente descritas, en los últimos años se han estudiado múltiples vías para reducir el contenido de estos compuestos en los aceites DAE y, por tanto, no provocar daños irreversibles en la salud humana [16]. La forma más común de hacerlo es con extracción líquido-líquido, con solventes comunes como son propano, acetona, n-hexano, dimetil éter y furfural [4,7,17]. Así, los aceites DAE se transforman en TDAE. A pesar de obtener resultados satisfactorios con los solventes mencionados, el uso de estos solventes en grandes volúmenes se ha convertido en una preocupación importante para la salud y el medio ambiente, pues son altamente volátiles y tóxicos. Es por ello que se han buscado solventes alternativos que cumplan en términos de eficiencia, coste y toxicidad [18].

### 1.3 Análisis del mercado de los aceites TDAE

A pesar del efecto del COVID-19 en los mercados mundiales, el mercado de aceites TDAE está en auge (ver Figura 4.2 y Figura 4.3). Un informe de mercado realizado por Cognitive Market Research muestra como desde 2016 hasta 2021 hubo un gran aumento en el mercado de estos aceites, y realizó una estimación para el periodo comprendido entre 2022-2029 incluyendo el efecto negativo que provocaría la pandemia en el desarrollo económico del producto. En el informe se han estudiado los distintos sectores donde el aceite se utiliza y se ha analizado su evolución como se observa en la Figura 4.2 [11].



**Figura 4.47.** Evolución del mercado de aceites TDAE en sus distintos sectores de aplicación [11].

## CAPÍTULO 4

Como se observa, las aplicaciones de los aceites TDAE son diversas como pueden ser tuberías y neumáticos (industria del caucho), contenedores de baterías, productos extruidos etc. Los principales factores a analizar, en el mercado de los aceites TDAE, son, por un lado, el avance tecnológico en la mejora de los procesos de extracción y por otro el avance de la legislación. La legislación cada vez se vuelve más restrictiva y esto empuja a las empresas a un mejor tratado de los aceites lubricantes y a la necesidad de tratar la fracción DAE obtenida, y posteriormente comercializar la fracción TDAE.

En el campo empresarial, son varias las empresas que compiten por alcanzar un mayor puesto en el mercado de los aceites TDAE. Algunas de ellas son:

- Corporación CPC
- Grupo H&R
- Repsol
- Grupo Suzhou Jiutai

En cuanto a la geografía mundial, las zonas con más influencia han sido también analizadas por el estudio de Cognitive Market Research. Para realizar el estudio se han tenido en cuenta varios factores como son el precio del petróleo en cada región, la oferta y la demanda, la normativa legal vigente dependiendo de la sección geográfica, la producción de este tipo de aceites, etc. Los principales responsables de la venta de TDAE son Norteamérica y Europa como se ve en la Figura 4.3. En esta figura se muestra cómo será el crecimiento mundial del mercado de los aceites TDAE hasta 2029, obteniendo un aumento de más del 100% en 10 años [11].



Figura 4.48. Valor de mercado de los aceites TDAE, por continentes [11].

### 1.4 Empleo de líquidos iónicos en la extracción de aromáticos

En los últimos años, los líquidos iónicos (LIs) han despertado un gran interés en la extracción de aromáticos debido a sus excelentes propiedades y múltiples aplicaciones en diferentes campos de la química. Como se ha visto a lo largo de esta tesis, estos compuestos son sales en estado líquido por debajo de los 100 °C, permaneciendo algunos en esta fase incluso a temperatura ambiente, formados por aniones y cationes de diferentes tamaños [19].

Tienen una ligera presión de vapor, lo que soluciona el problema ambiental provocado con los solventes convencionales de volatilidad, también permite la posibilidad de aplicar técnicas de separación sencillas para este proceso, como la destilación flash, con la finalidad de recuperar los LIs de la corriente de extracción [20]. Hay algunos procesos industriales que ya usan LI en procesos de extracción líquido-líquido [21] por sus beneficios económicos y rendimientos de extracción, como el BASIL (Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids) [22], que emplea LIs en la fabricación de alcoxi fenil fosfinas. En esta línea, varias publicaciones han estudiado la selectividad y capacidad extractiva de diferentes líquidos iónicos durante la última década de compuestos aromáticos [23–26]. Cabe señalar que los LIs basados en el catión imidazolio y piridinio son los más utilizados en la extracción de hidrocarburos aromáticos, demostrando su viabilidad en el tratamiento de corrientes que contienen estos compuestos cuando su concentración es inferior al 20% en peso [27]. No obstante, es indudable que una vez que este proceso se implemente en la industria, los LIs se filtrarán al medio ambiente de una forma u otra a través de la producción o el transporte. Debido a sus propiedades, los LIs podrían convertirse en contaminantes permanentes en los sistemas acuáticos, por lo que es fundamental evaluar los efectos de toxicidad de los LIs sobre los organismos vivos y el medio ambiente [28–30]. Se han estudiado la toxicidad de los LIs con bases cationicas imidazolio y piridinio, los cuales podrían presentar una amenaza para los organismos y microorganismos marinos. De esta manera, algunos investigadores ahora se centran en LIs verdes, como los LIs basados en aminoácidos con menos toxicidad [31].

En la bibliografía, algunos aniones implementados en este trabajo, como el  $[\text{TF}_2\text{N}]^-$  y el  $[\text{BF}_4]^-$  son ya definidos como agentes extractores de hidrocarburos aromáticos [19,20,25]; en estos estudios, el uso de estos LIs condujo a una recuperación de aromáticos con alta eficiencia. Por lo que ambos aniones, serán estudiados en este capítulo. Además, la viscosidad es relativamente baja en comparación con otros líquidos iónicos (por ejemplo,  $[\text{Emim}][\text{BF}_4]$ , 0,06 Pa·s). Además el anión  $[\text{TF}_2\text{N}]^-$  tiene la ventaja de que no se descompone para dar HF en las condiciones que normalmente se aplican a las extracciones líquido-líquido, como lo hacen algunos otros aniones típicos en la química de LIs [30]. El anión  $[\text{EtSO}_4]^-$  es uno de los más conocidos y más baratos [32,33], por lo que siempre es interesante estudiar su rendimiento y también será utilizado en este capítulo.

La solubilidad de los LIs en hidrocarburos es varios órdenes de magnitud menor que la de los hidrocarburos en LIs. La solubilidad de los aromáticos en los LIs es significativamente mayor que la de los alifáticos [20]. Esta característica implica que las tasas de selectividad y extracción pueden ser superiores a las de los solventes orgánicos convencionales [34].

Para identificar los LIs con el potencial más significativo para extraer PCAs, es necesario conocer sus propiedades termofísicas y comprender el comportamiento de la fase de equilibrio líquido-líquido durante la extracción. Debido a las muchas combinaciones posibles que ofrecen los LIs, un estudio experimental completo no es fácil. Por este motivo, se hace cada vez más necesario desarrollar un modelo que prediga la capacidad extractiva de un LI en función de sus

## CAPÍTULO 4

características moleculares (como la polaridad, la longitud de las cadenas alifáticas o la aromaticidad).

### 1.5 Métodos teóricos

En este trabajo, se han utilizado diferentes modelos termodinámicos para determinar las propiedades físicas y termodinámicas del sistema, parecido a como han hecho otros autores [35]; usando modelos clásicos como NRTL [36], UNIQUAC [37], y UNIFAC [38] se han utilizado con éxito.

El modelo NRTL (non-random two-liquid model) correlaciona los coeficientes de actividad de un compuesto con sus fracciones molares en fase líquida y permite calcular el equilibrio de fase de la mezcla. Este modelo se basa en la hipótesis de Wilson de composición local, que postula que la concentración local alrededor de una molécula es diferente de la concentración másica debido a la diferencia de energía de interacción de la molécula central con una molécula igual a ella y otra de otro tipo [39]. El modelo UNIQUAC también se basa en esta hipótesis, con la diferencia de que los parámetros de este modelo son relativamente insensibles a la variación de temperatura en comparación con el modelo anterior [40]. UNIFAC es un modelo más predictivo basado en los parámetros de interacción entre los grupos que componen las moléculas [41]. Sin embargo, aunque el modelo de UNIFAC obtiene buenas predicciones en el uso de LIs, gran parte de la información necesaria para simular estos LIs, no está disponible. Por tanto, el análisis posible utilizando este modelo se limita a los iones disponibles.

El modelo Conductor-like Screening Model for Real Solvents (COSMO-RS) es totalmente predictivo. COSMO-RS no necesita parámetros experimentales; por lo tanto, es apropiado analizar todos los líquidos iónicos posibles y el poder extractivo que estos tienen sobre los PCAs [34,42]. Este método determina las propiedades termodinámicas de los fluidos (por ejemplo, el coeficiente de actividad) a partir de la mecánica cuántica y ayuda a conocer la selectividad y capacidad de los LIs como solventes [43]. Basándose en el contexto de COSMO-RS, Lin y Sandler [44] propusieron una modificación, el modelo COSMO-SAC (donde SAC significa "segment activity coefficient"), implementando los coeficientes de actividad como criterio de consistencia termodinámica necesario [45]. Aunque existen algunas diferencias, COSMO-RS y COSMO-SAC comparten muchas similitudes en el cálculo de la energía libre de solvatación y las propiedades termodinámicas. El modelo COSMO-SAC ya se ha utilizado con éxito para detectar que LIs tienen mayor potencial de ser utilizados en el proceso de extracción [46,47].

Un método alternativo para estudiar estos sistemas de forma cualitativa es la dinámica molecular (DM). Como se ha visto en los capítulos anteriores la DM ya ha sido propuesto para estudiar LIs [47–49] y se basa en la solución numérica de la ecuación de movimiento de Newton [50]. De los diferentes campos de fuerza que se han desarrollado para estudiar los LIs [48,51–53] se pueden obtener valores experimentales como viscosidades de cizallamiento, calores de vaporización, densidades, coeficientes de difusión, de traslación, etc.

Este capítulo tiene como objetivo evaluar la aplicabilidad de diferentes LIs en el proceso de extracción de PCAs; investigaremos 5 LIs. Este estudio se realizará de forma teórica y de forma experimental en el laboratorio utilizando un crudo sintético (CS) diseñado para este fin. De esta forma, los datos experimentales estarán respaldados por cálculos teóricos obtenidos con modelos cuánticos como COSMO-SAC y modelos más tradicionales como UNIFAC. Se prefirió el modelo UNIFAC a otros modelos (NRTL, UNIQUAC) porque el número de parámetros desconocidos era mucho menor y la comparación con el modelo predictivo COSMO-SAC parece más razonable. Además, intentaremos relacionar estos resultados con los datos obtenidos de forma cualitativa por DM. Finalmente, se harán experimentos de extracción con LI de base lubricante real denominada EXH, comparando los resultados a los obtenidos empleando furfural. Los resultados del furfural se usarán para obtener los parámetros de interacción binaria usando el modelo NRTL.

## 2. Metodología experimental

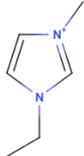
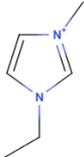
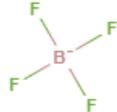
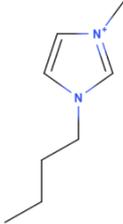
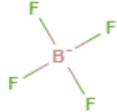
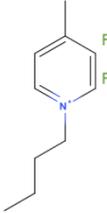
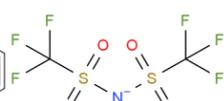
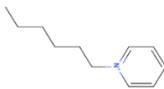
### 2.1 Materiales

El CS (crudo sintético) fue preparado con la siguiente composición en peso, 64% de n-dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich), 22% de p-xileno ( $C_8H_{10}$ , 99%, Alfa Aesar), 12% de 1-metilnaftaleno ( $C_{11}H_{10}$ , 97%, Acros organics), y 2% de pireno ( $C_{16}H_{10}$ , 99%, Acros Organics). Además del CS, parte de la investigación se hizo con una base lubricante real denominada EXH, cuyo RMN característico se puede ver en la Figura A4.5 de los anexos.

Se utilizaron cinco LIs, 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] ( $C_8H_{16} N_2O_4S$  >95%, Aldrich), 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato [EMIm][BF<sub>4</sub>] ( $C_5H_8N_2F_4B$  >95%, Alfa Aesar), 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato [BMIm][BF<sub>4</sub>] ( $C_7H_{12}N_2F_4B$  >97%, Aldrich), 1-butil-3-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida [BMPy][TF<sub>2</sub>N] ( $C_{11}H_{20}N_2F_6S_2O_4$  >97%, lolitec) y 1-hexilpiridinio bromuro [C<sub>6</sub>Py][Br] ( $C_{11}H_{18}BrN$ , 99%, lolitec).

La Tabla 4.1 enumera las estructuras, propiedades y características moleculares, así como, la temperatura de descomposición medida por análisis termogravimétrico (TGA) y el peso molecular de los LIs utilizados en este trabajo.

**Tabla 4.18.** Propiedades de los líquidos iónicos utilizados en este trabajo

Nombre	Abreviatura	Catión	Anión	Masa molecular (g/mol)	T <sub>descomposición</sub> (°C) <sup>a</sup>	Pureza	Proveedor	% H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>
1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato	[EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]			236,29	393,5	> 95%	Aldrich	0,05
1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]			197,98	413	> 98%	Alfa	0,08
1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]			226,02	397	≥ 97%	Aldrich	0,29
1-butil-3-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil)imida	[BMPy][TF <sub>2</sub> N]			430,39	429	99%	Iolitec	0,59
1-hexilpiridinio bromuro	[C <sub>6</sub> Py][Br]			244,17	405	99%	Iolitec	0,32

a Temperatura de descomposición medida por TGA.

b % H<sub>2</sub>O medido por Karl Fisher Titration.

## 2.2 Experimentos de extracción líquido-líquido

Para reducir la aromaticidad del CS con el uso de LIs, se realizaron los siguientes pasos experimentales:

- Se preparó una mezcla de CS y LI en un vial de 40 mL utilizando una relación de masa LI/CS de 1:1 para cada experimento. Se probaron además otras relaciones másicas para el [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] y el [BMPy][TF<sub>2</sub>N].
- Un agitador de teflón agitó la mezcla del CS con el LI a 500 rpm durante un tiempo establecido de una hora a una temperatura específica. La temperatura de trabajo se controló utilizando una placa calefactora.

- Se apagó la agitación y se mantuvo el vial a temperatura constante durante una hora más hasta que el LI y la fase orgánica se separaron por completo. Tras este tiempo, se logra alcanzar el equilibrio líquido-líquido.
- La mayor densidad de los LIs facilita la separación de la fase orgánica. Se usó una jeringa para separar ambas fases y evitar la contaminación. Se transfirieron 0,25 mL de cada fase a un vial de resonancia magnética nuclear (RMN) con 0,7 mL de diclorometano como solvente deuterado.
- Tanto la fase de extracto como la de refinado se analizaron mediante espectroscopía de  $^1\text{H}$ -RMN, según [2]. La determinación de  $^1\text{H}$ -RMN se ha realizado mediante la asignación de las diferentes señales de cada componente de la muestra. La integración de señales se ha realizado mediante el software Mestre-Nova, con un error asociado del 1%, y se considera el pireno como referencia para la integración. Se determina una relación lineal entre las áreas relativas y la composición durante el procedimiento de calibración y, por lo tanto, se determinan las fracciones molares.

El equilibrio líquido-líquido y el rendimiento de extracción están muy influenciados por la temperatura. Las temperaturas utilizadas en este trabajo fueron: 30, 50, 70, 80 y 100 °C, menos para  $[\text{C}_6\text{Py}][\text{Br}]$ , por tener un punto de fusión está entre 60 y 70 °C; los experimentos se realizaron a temperaturas de 70, 80, 100 y 120 °C. El LI se precalentó a 90 °C durante 5 min para garantizar el estado líquido. Después de eso se mezcló con el CS. Al final, la mezcla se enfrió a 70 °C para iniciar la extracción líquido-líquido.

Tras la experimentación con el LI, se realizaron experimentos de extracción pero con una base lubricante real denominada EXH. En estos experimentos únicamente se utilizó el LI  $[\text{BMPy}][\text{TF}_2\text{N}]$ , y se comparó con los resultados obtenidos por el furfural, como solvente de extracción típico de compuestos poliaromáticos. Se realizaron diferentes experimentos a 60, 80, 100 y 120 °C, utilizando como solventes extractores tanto con furfural y como LIs puros. Además, se realizó un tercer tipo de experimento utilizando como solvente extractor una mezcla de furfural y LI 1:1 m/m. Todos los experimentos tuvieron una relación carga/solvente correspondiente 1:1. No se realizaron extracciones a temperaturas de 30 °C como con el CS porque la base lubricante era demasiado viscosa a esa temperatura y no se conseguía una buena agitación. El procedimiento experimental fue parecido al realizado con el CS, pero con alguna modificación:

- Se preparó una mezcla de base lubricante y furfural-LI en un vial de 40 mL utilizando una relación de masa furfural-LI/base lubricante de 1:1 para cada experimento.
- Un agitador de teflón a 500 rpm agitó la mezcla formada por la base lubricante con el LI durante una hora a una temperatura específica. La temperatura de trabajo se controló utilizando una placa calefactora.
- Se apagó la agitación y se mantuvo el vial a temperatura constante durante 24 horas hasta que el solvente extractor y la fase orgánica se separaron por completo. La base lubricante al ser mucho más viscosa que el CS, hacía que la separación de fases fuese mucho más lenta, y tras una hora sin agitación se comprobó por RMN, que la separación no había sido suficiente.

## CAPÍTULO 4

- Se usó una jeringa para separar ambas fases y evitar la contaminación. Se transfirieron 0,25 mL de cada fase a un tubo de resonancia magnética nuclear (RMN) limpio con 0,7 mL de diclorometano como solvente deuterado.
- Tanto la fase de extracto como la de refinado se analizaron mediante  $^1\text{H}$ -RMN.

### 3. Metodología computacional

Los sistemas estudiados en este trabajo exhiben una separación en dos fases, donde se obtiene un equilibrio líquido-líquido, el cual se representa por:

$$\gamma_i^{CS-r} x_i^{CS-r} = \gamma_i^{LI-e} x_i^{LI-e} \quad (1)$$

Donde  $\gamma_i$  y  $x_i$  son el coeficiente de actividad y la fracción molar del componente  $i$ , los superíndices CS-r e LI-e se refieren a las fases líquidas orgánica e iónica, respectivamente.

Considerando las ventajas y desventajas de los modelos explicados en la introducción, este capítulo considera dos modelos termodinámicos, COSMO-SAC y UNIFAC, para la determinación del coeficiente de actividad.

#### 3.1 Modelo COSMO-SAC

En este trabajo se utilizó el modelo COSMO-SAC para determinar el equilibrio líquido-líquido. Para empezar, se desarrollaron los cálculos cuánticos y la optimización de la geometría de los LIs utilizando el programa Turbomole. El modelo COSMO-RS describe energías de interacción entre moléculas que se calculan a partir de densidades electrónicas calculadas a través de la teoría de la función de densidades “density functional theory” (DFT).

Una vez optimizada la estructura del LI se introduce como pseudocomponente en el programa Aspen Plus V11, donde se realizarán los cálculos de equilibrio. Para ello se deben introducir especificaciones del LI como la temperatura de ebullición promedio, masa molar y densidad que es solicitada como gravedad específica, en el proceso de simulación. Además, es necesario incluir la presión de vapor ya que es una de las propiedades características de este tipo de compuestos. Se introduce un valor de  $-1 \times 10^8$  para el coeficiente de Antoine en el primer dato del parámetro PLXANT [54] para representar que la mezcla no es volátil. El resto de los compuestos que estuvieron presentes en la experimentación se introducen como compuestos convencionales. Además, para cada pseudocomponente, es necesario especificar el parámetro de volumen molar en Armstrong cúbico (CSACVL) y el perfil sigma (perfil  $\sigma$ ). En el modelo COSMO-SAC, las interacciones moleculares se calculan a partir de las interacciones entre las distribuciones de carga superficial de las moléculas en contacto. Existen tres formas de tratar los LIs introducidos en el programa de simulación Turbomole. Estas fueron numeradas por Lee y Lin [55], y cada una conduce a diferencias en el cálculo de los equilibrios alcanzados:

1. Modelo de iones: se tratan el catión y el anión del LI como dos especies iónicas individuales en el modelo de cálculo COSMO y el modelo COSMO-SAC.

2. Modelo C+A: se tratan como especies individuales para el cálculo en Turbomole, pero seguidamente los perfiles  $\sigma$  se combinan en el cálculo de COSMO-SAC, haciendo sumatoria de ambos y tratándolo como una única molécula.
3. Modelo de moléculas: se tratan como moléculas neutras en los cálculos de Turbomole poniendo el catión y el anión a una distancia de equilibrio. De la misma forma se tratarán como una única molécula en COSMO y COSMO-SAC

El modelo C+A es el método empleado en este trabajo debido a que fue bastante exitoso y se encontró que es superior al modelo molecular para LIs en sistemas mixtos, como en este caso [55,56]. Los datos del perfil- $\sigma$  utilizados para la simulación COSMO-SAC se encuentran en la Figura A4.3 de los anexos.

### 3.2 Modelo UNIFAC

UNIFAC es un modelo termodinámico predictivo utilizado para calcular las actividades de no electrolitos en mezclas no ideales. Este modelo se basa en información experimental y los parámetros de interacción de los LIs podrían tratarse como un método de contribución de grupos, tratando al catión y el anión como moléculas independientes.

En 1975, Fredenslund y sus colaboradores [57] [58] desarrollaron este modelo UNIFAC “Universal Functional Activity Coefficients”, este modelo termodinámico está basado en una extensión del modelo UNIQUAC [59] (Universal Quasichemical). El modelo UNIQUAC es un modelo empírico que obtiene los cálculos de coeficientes de actividad, teniendo en cuenta los efectos que produce la entalpía y la entropía del sistema. El modelo UNIFAC utilizó este modelo y lo unió con la noción de la contribución de grupos para calcular el coeficiente de actividad sin necesidad de hacer experimentos, una vez estuvieran disponibles para los investigadores los parámetros de interacción binaria.

Según el modelo UNIFAC [60], el coeficiente de actividad  $\gamma_i$  del componente  $i$  en la fase líquida se calcula por:

$$\ln(\gamma_i) = \ln(\gamma_i)^C + \ln(\gamma_i)^R \quad (2)$$

El factor con el superíndice C, es la parte combinatorial que incluye el volumen del componente  $i$  y su fracción superficial, tiene en cuenta los efectos entrópicos, a través de la geometría de los grupos y las diferencias en tamaño y forma de las moléculas en el sistema. Mientras que el superíndice R es la parte residual que se obtiene a partir del coeficiente de actividad de cada grupo. Esta parte tiene en cuenta los efectos de las interacciones entálpicas, a través de la energía procedente de las interacciones entre los grupos. Así, el cálculo de los coeficientes de actividad con el método UNIFAC, se realiza a partir de la parte combinatorial y residual. La sumatoria de los logaritmos neperianos de ambas permite obtener el logaritmo neperiano del coeficiente de actividad final, como se puede observar en la Ecuación (2).

## CAPÍTULO 4

La parte combinatorial se obtiene utilizando la misma ecuación que empleó Staverman en 1950 [61], según la Ecuación (3).

$$\ln \gamma_i^C = 1 - V_i + \ln V_i - 5q_i \left[ 1 - \frac{V_i}{F_i} + \ln \left( \frac{V_i}{F_i} \right) \right] \quad (3)$$

Donde  $V_i$  es la fracción volumétrica del compuesto y  $F_i$  es su fracción en área, del componente  $i$ . Estos dos datos se pueden obtener usando el volumen relativo de Van der Waals ( $r_i$ ) y el área superficial de Van der Waals ( $q_i$ ), con las Ecuaciones (4) y (5).

$$V_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4)$$

$$F_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (5)$$

Donde  $x_j$  es la fracción molar de un compuesto  $J$  que está dentro del sistema químico donde está  $i$ , que es el compuesto de estudio.

El volumen relativo de Van der Waals ( $r_i$ ) y el área superficial de Van der Waals ( $q_i$ ) de los componentes  $i$  que se pretenden estudiar, se pueden calcular mediante las Ecuaciones (6) y (7).

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (6)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (7)$$

Donde,  $v_k^{(i)}$  es el número de grupos funcionales del tipo  $k$ , que hay en el compuesto  $i$ ,  $R_k$  son los volúmenes de grupos relativos de Van der Waals,  $Q_k$  las áreas superficiales de grupos de Van der Waals y. Los parámetros  $Q_k$  y  $R_k$  se pueden calcular de los resultados de Van der Waals publicadas por Bondi [62].

Para obtener el valor del término residual del coeficiente de actividad se hace a partir de la derivada de la energía de Gibbs de exceso, obteniendo la Ecuación (8):

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} \left( \ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (8)$$

Donde  $\Gamma_k$  son los coeficientes de actividad grupales de la mezcla y  $\Gamma_k^{(i)}$  los coeficientes de actividad en el compuesto  $i$  puro. Estos coeficientes de actividad grupales se obtienen a partir de la Ecuación (9).

$$\Gamma_k = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (8)$$

Donde  $\theta_m$  es la fracción del área superficial y  $X_m$  la fracción molar para el grupo  $m$ , las cuales se obtienen con la Ecuación (10) y Ecuación (11) respectivamente.

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (10)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (11)$$

El parámetro de interacción de grupo que depende de la temperatura también es necesario y está definido por la Ecuación 12:

$$\Psi_{nm} = \exp \left( -\frac{a_{nm}}{T} \right) \quad (12)$$

Donde  $a_{nm}$  son parámetros de interacción binaria del grupo UNIFAC entre los grupos  $n$  y  $m$ . Todos los datos necesarios para la simulación (volúmenes de Van der Waals, áreas de superficie molecular y parámetros de interacción binaria) se obtuvieron de Lei [41,60].

El parámetro de interacción de  $[C_6Py][Br]$  no estaba disponible y fue determinado en este trabajo. Los valores estructurales de  $R_k$  y  $Q_k$  para el grupo  $[Py][Br]$  se determinaron mediante la suma de grupos a partir de los valores para los grupos de piridina y el bromo. Los parámetros de interacción se obtuvieron minimizando la desviación estándar entre las fracciones molares experimentales y las calculadas por el modelo UNIFAC. Por lo tanto, para el modelo UNIFAC, existe la posibilidad de cambiar los parámetros de interacción para que el modelo se acerque lo más posible a los resultados experimentales. Los parámetros bibliográficos utilizados [41,60] que se muestran en la Tabla 4.2 se obtuvieron para mezclas binarias alifáticas/monoaromáticas sin presencia de compuestos poliaromáticos, por lo que los parámetros que se modifican son los correspondientes a las interacciones de LIs con los anillos aromáticos y viceversa (por ejemplo PYBTI-AC, PYBTI-ACH, AC-PYBTI y ACH-PYBTI). Estos valores se modifican individualmente, con el objetivo de minimizar la desviación relativa de las composiciones, según la Ecuación (13). Los valores del grupo  $[-Py][Br]$  se determinaron a partir de los datos experimentales.

$$\%DRAT = \frac{100}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{|x_{i,exp}^j - x_{i,UNIFAC}^j|}{x_{i,exp}^j} \quad (13)$$

Donde  $x_{i,exp}^j$  es el valor experimental de la composición, y  $x_{i,UNIFAC}^j$  es el valor calculado por la simulación utilizando el modelo UNIFAC. La mayoría de los parámetros de grupo  $R_k$  y  $Q_k$

## CAPÍTULO 4

presentados en la Tabla 4.3 también se encontraron en la bibliografía [41,60], y fueron estimados en este trabajo para el grupo [-Py][Br].

**Tabla 4.19.** Parámetros bibliográficos y de interacción grupal experimental para el modelo UNIFAC.

Grupo i	Grupo j CH <sub>2</sub>	Grupo j ACH	Grupo j ACCH <sub>2</sub>	Grupo j [-Py][TF <sub>2</sub> N]	Grupo j [-MIm][BF <sub>4</sub> ]	Grupo j [-MIm][-SO <sub>4</sub> ]	Grupo j [-Py][Br]
CH <sub>2</sub>	-	61,13	76,5	327,3	1108,51	384,22	1500 <sup>a</sup>
ACH	-11,12	-	167	998,04	1494,39	1165,01	1200 <sup>a</sup>
ACCH <sub>2</sub>	-69,7	-146,8	-	-139,79	55,96	-117,73	1400 <sup>a</sup>
[-Py][TF <sub>2</sub> N]	301,96	-131,54	644,47	-	-	-	-
[-MIm][BF <sub>4</sub> ]	588,74	85,64	1834,88	-	-	-	-
[-MIm][-SO <sub>4</sub> ]	394,94	28,01	881,53	-	-	-	-
[-Py][Br]	120 <sup>a</sup>	180 <sup>a</sup>	220 <sup>a</sup>	-	-	-	-

<sup>a</sup> Valores calculados en este trabajo.

**Tabla 4.20.** Parámetros de grupo de volumen R<sub>k</sub> y superficie Q<sub>k</sub>.

Parámetro	[-Py][TF <sub>2</sub> N]	[-MIm][BF <sub>4</sub> ]	[-MIm][-SO <sub>4</sub> ]	[-Py][Br]
R	5,8237	6,5669	9,2723	3,9486 <sup>a</sup>
Q	4,7313	4,005	6,3238	2,945 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Valores calculados en este trabajo.

### 3.3 Modelo NRTL

La selección de un modelo termodinámico adecuado, que obtenga datos ajustados a los experimentales, es de gran importancia. Para la simulación con bases lubricantes reales, se ha elegido el modelo termodinámico NRTL (Non Random Two Liquids). Debido a que este modelo es termodinámicamente consistente para un modelo de fluido de una mezcla real.

El modelo termodinámico NRTL es aplicable a sistemas que no sean ideales y tengan como base una serie de datos experimentales. Su aplicación es correcta en mezclas multicomponentes como la que se da en este proceso la base lubricante, junto con el furfural y el líquido iónico como solventes extractores.

Para la implementación del modelo termodinámico NRTL, se ha utilizado el simulador Aspen Plus V11 donde, variando los parámetros de interacción binaria, se pretende conseguir un ajuste certero entre los datos teóricos y los experimentales. Para ello, se han optimizado los parámetros típicos del modelo NRTL como son  $\tau_{ji}$ ,  $\tau_{ij}$  y  $\alpha$  de las distintas sustancias que intervienen en el proceso, las cuales se corresponden con compuestos poliaromáticos, alifáticos y aromáticos presentes en la base lubricante y furfural (FURF) como compuesto referido al solvente. Inicialmente, vamos a ver las ecuaciones del modelo de Wilson [63] y como estas han

derivado en el modelo NRTL. Primero, se supone que la energía libre de la mezcla es similar a la ecuación de Flory-Huggins:

$$\frac{g^M}{RT} = \sum_i x_i \ln \zeta_i \quad (14)$$

donde  $\zeta_i$  es la fracción de volumen "local" del componente i alrededor de una molécula central del mismo tipo.

En segundo lugar, se supone que la distribución de moléculas alrededor de una molécula central cumple con la siguiente regla:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{x_j \exp\left(-\frac{g_{ji}}{RT}\right)}{x_k \exp\left(-\frac{g_{ki}}{RT}\right)} \quad (15)$$

donde  $x_{ij}$  es la fracción molar "local" del componente j alrededor de i y  $g_{ji}$  es la energía de interacción entre las moléculas j e i. La energía libre de la mezcla puede derivarse en función de la fracción molar  $x_i$  y la energía de interacción  $g_{ji}$ . De forma que el exceso de energía de mezcla se expresa como:

$$\frac{x_{ij}}{x_{ki}} = - \sum_i x_i \ln \left(1 - \sum_j x_j A_{ji}\right) \quad (16)$$

donde  $A_{ji}$  es definida como:

$$A_{ji} = 1 - \left(\frac{V_j}{V_i}\right) \exp\left(-\frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}\right) \quad (17)$$

donde  $V_j$  es el volumen molar del componente j,  $A_{ji} \neq A_{ij}$  y  $g_{ji} = g_{ij}$ .

El coeficiente de actividad del componente i se puede obtener de la siguiente manera por derivación de la ecuación 16:

$$\ln \gamma_i = - \ln \left(1 - \sum_j x_j A_{ji}\right) + 1 - \sum_j [x_j (1 - A_{ji}) / (1 - \sum_k x_k A_{ki})] \quad (18)$$

Estas son las ecuaciones desarrolladas en el modelo de Wilson. Este modelo tiene dos parámetros de interacción binaria para cada par de componentes y es capaz de predecir propiedades de componentes múltiples a partir de datos binarios. Sin embargo, la representación de sistemas con desviaciones negativas de la idealidad no es tan buena como la de sistemas con desviaciones positivas. Más importante aún, el modelo de Wilson no puede predecir la miscibilidad límite, por lo que solo debe usarse para sistemas completamente miscibles donde está presente una sola fase líquida. Este inconveniente limita significativamente su uso en la extracción por solventes.

Para mejorar, estos inconvenientes mostrados por el modelo de Wilson, el modelo NRTL [64] adapta el concepto de "composición local" [65] y deriva la ecuación del exceso de energía de Gibbs de una manera rigurosa. En este modelo, la no aleatoriedad de la mezcla es tenida en

## CAPÍTULO 4

cuenta y la relación entre las fracciones molares locales es dado por la modificación de la Ecuación 14 para una mezcla binaria:

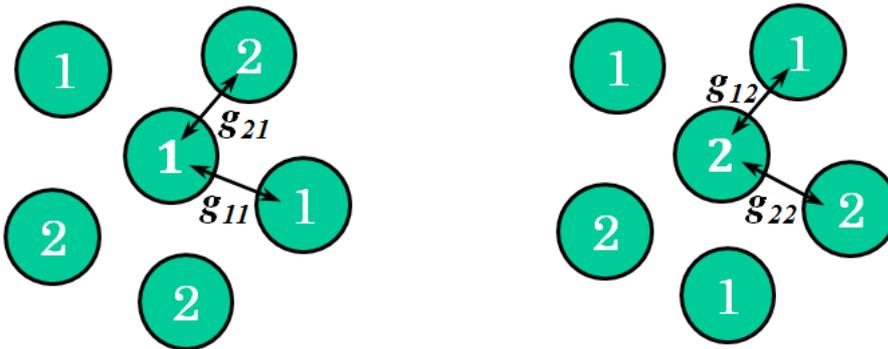
$$\frac{x_{ij}}{x_j} = \frac{x_j \exp\left(-\frac{\alpha_{ij}g_{ji}}{RT}\right)}{x_i \exp\left(-\frac{\alpha_{ij}g_{ii}}{RT}\right)} \quad (19)$$

donde  $x_{ij}$  es la fracción molar "local" del componente  $j$  alrededor de  $i$  y  $g_{ji}$  es la energía de interacción entre las moléculas  $j$  e  $i$ .  $\alpha_{12}$  es un parámetro de repartición no aleatorio para la mezcla binaria  $i$ - $j$ .

La teoría de dos líquidos de Scott, supone que hay dos tipos de celdas en una mezcla binaria: una para la molécula 1 en el centro y otra para la molécula 2 en el centro (como se muestra en la Figura 4.4. La energía libre de Gibbs residual para las celdas que contienen las moléculas 1 y 2 en sus centros están dadas respectivamente por

$$g^{(1)} = x_{11}g_{11} + x_{21}g_{21} \quad (20)$$

$$g^{(2)} = x_{12}g_{12} + x_{22}g_{22} \quad (21)$$



**Figura 4.49.** Dos tipos de celdas, con la molécula 1 en el centro y con la molécula 2 en el centro [66].

La energía libre de Gibbs de transferir una molécula  $x_1$  de una celda donde solo hay líquido puro 1 a una celda 1 donde está en solución y la de transferir una molécula  $x_2$  de una celda que contiene líquido puro 2 a una celda con el líquido en disolución son contribuciones exceso de energía de Gibbs [66]. Que se pueden cuantificar como:

$$g^E = x_1(g^1 - g_{11}) + x_2(g^2 - g_{22}) \quad (22)$$

Sustituyendo las Ecuaciones 18-20 en la Ecuación 22 se obtiene el exceso molar de energía libre de Gibbs de una mezcla binaria, que se generaliza fácilmente a las soluciones que contienen múltiples componentes, de la siguiente manera:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^N x_i \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{i=1}^N G_{ki} x_k} \quad (23)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji} - g_{ii})}{RT} \quad (24)$$

$$G_{ji} = \exp\left(\frac{-\alpha_{ji} \tau_{ji}}{RT}\right) \quad (25)$$

donde N es el número de componentes del sistema,  $\tau_{ji} \neq \tau_{ij}$  y  $\alpha_{ji} = \alpha_{ij}$ . El coeficiente de actividad se obtiene mediante la derivación de la Ecuación 23.

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_{j=1}^N \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_{i=1}^N G_{ki} x_k} + \sum_{j=1}^N \frac{G_{ji} x_j}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \left( \tau_{ji} - \frac{\sum_{l=1}^N \tau_{lj} G_{lj} x_l}{\sum_{k=1}^N G_{kj} x_k} \right) \quad (27)$$

En este modelo, cada par de moléculas tiene dos parámetros de energía ajustables ( $\tau_{ij}$  y  $\tau_{ji}$ ) y un parámetro de no aleatoriedad ( $\alpha_{ji}$ ) que puede ser ajustable o fijo para caracterizar la no idealidad de las disoluciones. El modelo es capaz de correlacionar datos de equilibrio líquido-vapor y líquido-líquido con precisión satisfactoria y tiene la capacidad de predecir equilibrios de sistemas ternarios a partir de datos binarios, también mezclas fuertemente no ideales, especialmente sistemas parcialmente inmiscibles. Incluso, la extracción líquido-líquido de sistemas cuaternarios y quinarios se han predicho con éxito con parámetros ajustados a partir de datos LLE ternarios [66,67].

### 3.4 Simulación de dinámica molecular

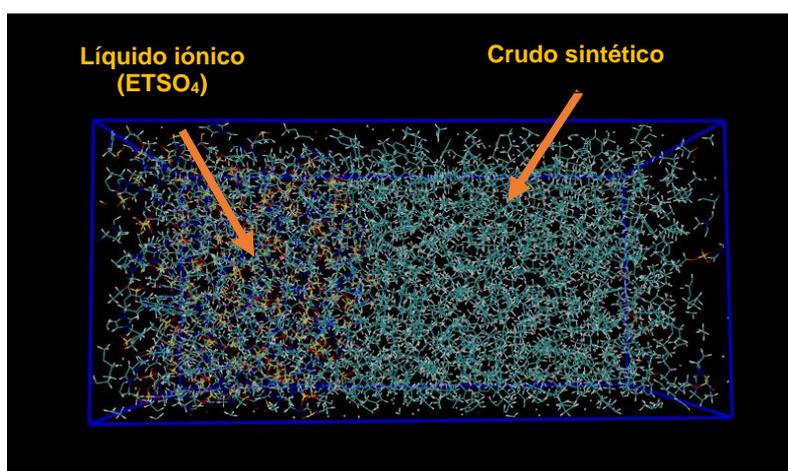
El presente trabajo estudió el equilibrio LI-CS por simulación usando el paquete de dinámica molecular GROMACS 4.5.3 [68]. Para empezar, las moléculas de CS y LI se crearon utilizando el software Avogadro. Posteriormente se obtuvo la predicción de la topología haciendo uso del programa CGENFF. CHARMM General Force Field ha demostrado ser la opción más adecuada respecto otros campos de fuerzas como OPLS-AA o Amber para estudiar LIs [69–72]. El análisis de estas fuerzas se ha mostrado en los capítulos anteriores. Una vez optimizado el campo de fuerza para cada compuesto, se establecieron las condiciones de simulación de DM, siguiendo este procedimiento:

- Al principio, se simuló una caja que contenía solo el CS. Esta caja tenía un tamaño de 5 nm × 5 nm × 5 nm, y para mantener la relación de peso del CS experimental respecto al LI (1:1 masa/masa), la caja contenía 4 moléculas de pireno, 84 de p-xileno, 32 de 1-metilnaftaleno y 300 de n-hexano que se utilizó en lugar de n-dodecano con el objetivo de disminuir el número de grados de libertad, acelerando la simulación. Esta decisión está avalada por otros estudios donde se demostró que no existe gran diferencia entre el hexano y el n-dodecano en DM ya que ambos son apolares y tienen una cadena larga [72].

## CAPÍTULO 4

- La configuración inicial de la caja que contenía el CS se minimizó su energía utilizando el “steepest decent method” durante 10.000 ps.
- El equilibrio de la temperatura a volumen constante (NVT) se realizó a tres temperaturas diferentes (30, 50 y 70 °C). A continuación, se equilibró la presión de la caja a temperatura constante (NPT) haciendo uso de la dinámica de Langevin con un paso de tiempo de 0,1 fs, la duración total fue de 10.000 ps ajustando la presión a 1 atm. La temperatura se mantuvo constante utilizando el logaritmo de Nosé – Hoover [73] mientras la presión se mantuvo constante con el algoritmo de Parrinello – Rahman [74].
- Finalmente, se realizó una simulación de DM con una duración de 5 ns para la caja de CS.

Todo este procedimiento se realizó de la misma forma para cada LI, donde se creó una caja con un tamaño de 5 nm × 5 nm × 5 nm y se llenó solo con moléculas de LI. La validación de la simulación DM se realizó estudiando las densidades tanto del CS como de los distintos LIs. La densidad de algunos LI a 30, 50 y 70 °C se tomó del banco de datos [ilthermo.boulder.nist.gov](http://ilthermo.boulder.nist.gov), en aquellos casos donde este dato no estaba disponible se determinó empleando un viscosímetro Anton Paar SVM 3000. Este viscosímetro también fue usado para medir la densidad del CS. Esta densidad se comparó con la obtenida por DM. Esta comparativa se puede encontrar en la Figura A4.1 de los anexos. Como se puede observar el error obtenido fue inferior al 2,5 % lo cual es una buena aproximación. Al final, las cajas de CS y LI se unieron creando una caja de 5 nm × 10 nm × 5 nm de tamaño como se puede ver en la Figura 4.5. A continuación, se realizó otro equilibrado NPT con el objetivo de equilibrar las dos capas en contacto. Finalmente, la simulación de DM se ejecutó con una duración 20 ns. Esta escala de tiempo de simulación ha demostrado en estudios previos que es apropiada y que logra una alta eficiencia [72,75].



**Figura 4.50.** Condiciones iniciales de simulación. Las dos capas formadas por el líquido iónico y el crudo sintético están en contacto.

## 4. Resultados y análisis

### 4.1 Resultados experimentales

Como se ha comentado anteriormente, las extracciones líquido-líquido se realizan entre el LI y el CS. Una vez que se alcanzó el equilibrio, las capas superior e inferior se analizaron mediante  $^1\text{H}$ -RMN. Los datos experimentales de composición alcanzada para las fases en equilibrio líquido-líquido se recogen en la Tabla 4.4, que enumera los valores de temperatura para cada LI y la fracción molar para los cinco compuestos en la extracción tanto en la fase de refinado como en la de extracto. Todos los experimentos se realizaron a presión atmosférica. La Figura A4.2 del material complementario muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN típico del CS y de LI, [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. Los análisis muestran que la separación entre los LIs y el crudo sintético supera el 99% ya que no se encuentra rastro de LIs en el RMN de la capa superior. Además, la cantidad de dodecano obtenida en la fase formada por el LI (capa inferior) también fue despreciable respecto al 82-86% de fracción molar que presenta en el refinado, como se observa en la Tabla 4.4. El error sistemático de los resultados de  $^1\text{H}$ -RMN es del 1% de su valor absoluto.

## CAPÍTULO 4

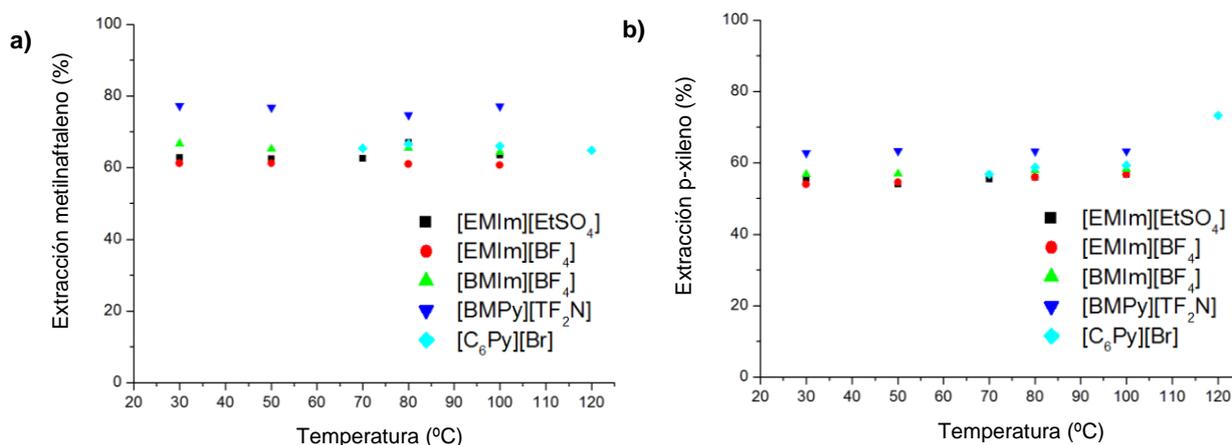
**Tabla 4.21.** Datos experimentales de extracción líquido-líquido en fracciones molares para cada LI a diferentes temperaturas y presión atmosférica. Los componentes del sistema son n-dodecano(1), metilnaftaleno(2), p-xileno(3), pireno(4) y el LI(5)

	T (°C)	Extracto					Refinado				
		X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	X <sub>5</sub>
[EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]	30	0,0619	0,0394	0,0401	0,0118	0,8468	0,8217	0,0471	0,1179	0,0114	-
	50	0,0117	0,0331	0,0314	0,0109	0,9129	0,8167	0,0476	0,1223	0,0115	-
	70	0,013	0,0345	0,0339	0,011	0,9077	0,8203	0,0474	0,1187	0,0117	-
	80	0,0109	0,024	0,0222	0,01	0,946	0,8295	0,0418	0,1172	0,0116	-
	100	0,0089	0,0278	0,0262	0,0091	0,9279	0,8252	0,0463	0,1152	0,0114	-
[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	30	0,0192	0,0228	0,0245	0,0065	0,927	0,8136	0,0492	0,1224	0,013	-
	50	0,0103	0,0221	0,0227	0,0064	0,9385	0,8152	0,0491	0,1209	0,0129	-
	80	0,0059	0,0227	0,0255	0,007	0,939	0,8185	0,0495	0,1171	0,013	-
	100	0,0058	0,0216	0,0235	0,0068	0,9423	0,8203	0,0498	0,1151	0,0129	-
[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	30	0,0245	0,0334	0,0389	0,0101	0,8931	0,8306	0,0422	0,1149	0,0104	-
	50	0,0426	0,0366	0,0431	0,0107	0,8669	0,8285	0,0441	0,1146	0,011	-
	80	0,0136	0,037	0,0425	0,0107	0,8963	0,8317	0,0437	0,1118	0,0109	-
	100	0,0117	0,0343	0,0393	0,0079	0,9068	0,8305	0,0452	0,1111	0,0113	-
[BMPy][TF <sub>2</sub> N]	30	0,0275	0,0922	0,0889	0,0051	0,7863	0,8636	0,0289	0,0991	0,0066	-
	50	0,0275	0,0999	0,0791	0,0167	0,7768	0,8645	0,0295	0,0974	0,0067	-
	80	0,0255	0,0706	0,0675	0,0167	0,8198	0,8608	0,0321	0,0977	0,0075	-
	100	0,0311	0,0681	0,0667	0,0163	0,8178	0,8656	0,029	0,0977	0,006	-
[C <sub>6</sub> Py][Br]	70	0,019	0,0298	0,0346	0,0086	0,9251	0,8293	0,0439	0,115	0,0099	-
	80	0,019	0,0299	0,0278	0,0093	0,9312	0,8363	0,0424	0,1098	0,0097	-
	100	0,0177	0,0313	0,031	0,0093	0,9266	0,8368	0,043	0,1083	0,01	-
	120	0,0256	0,0267	0,0257	0,0085	0,9373	0,8722	0,0446	0,0711	0,0103	-

Los experimentos se realizaron con temperaturas que oscilaron entre 30 y 120 °C; La Figura 4.6 muestra los datos de porcentaje de extracción de metilnaftaleno y p-xileno para cada temperatura. Es posible comprobar que el metilnaftaleno se extrae un poco más en porcentaje que el p-xileno. Esto puede ser debido a varios factores; por un lado, los dos anillos aromáticos del metilnaftaleno pueden afectar generando una interacción más significativa entre estas moléculas y el líquido iónico. Por otro lado, el p-xileno es completamente apolar, lo que puede disminuir la fuerza extractiva del líquido iónico. No obstante, la proporción de metilnaftaleno en el CS es sólo del 12% en peso, mientras que la de p-xileno es del 22%. Por lo tanto, es lógico obtener un menor porcentaje total extraído porque a medida que aumenta la cantidad neta de un componente, se vuelve más difícil reducir su fracción molar en la muestra. A esto se le dará mejor explicación en la Figura 4.9, donde se muestran las constantes de reparto, y el metilnaftaleno muestra una constante de reparto muy superior al p-xileno. A través de la DM se analizará la

interacción de ambas moléculas con los LIs. Si observamos la capacidad extractiva de cada líquido iónico, en ambos casos, el [BMPy][TF<sub>2</sub>N] es el que presenta un mayor rendimiento; la única excepción es en el [C<sub>6</sub>Py][Br] que a 120 °C para el p-xileno aumenta bastante. Sin embargo, la variación con el resto de LIs no es demasiado significativa (en torno al 10% en rendimiento). Varios estudios ya han demostrado que el catión [BMIm]<sup>+</sup> tiene una mayor capacidad extractiva que el catión [EMIm]<sup>+</sup> [72,76], especialmente con compuestos aromáticos, aquí [BMIm][BF<sub>4</sub>] tiene aproximadamente la misma capacidad que [C<sub>6</sub>Py][Br] y es ligeramente mejor que [EMIm][BF<sub>4</sub>]. La cadena alifática del butil es más grande que la de etil e infiere una mayor polaridad a la molécula y un mayor rendimiento. Finalmente, el [EMIm][BF<sub>4</sub>] y el [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] son los que tienen peor capacidad extractivas, presentando un rendimiento un 15% inferior al [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. En cuanto a la temperatura, los valores de extracción no se ven muy afectados por ella. Para el metilnaftaleno, tienen una tendencia ligeramente decreciente pero inferior al 5%; para el p-xileno, en su mayoría tienen una tendencia al alza, pero tampoco es muy significativa. Como veremos en la sección de simulación, la temperatura afecta un poco la fracción molar de cada fase, y en menor medida el porcentaje total de aromáticos extraídos.

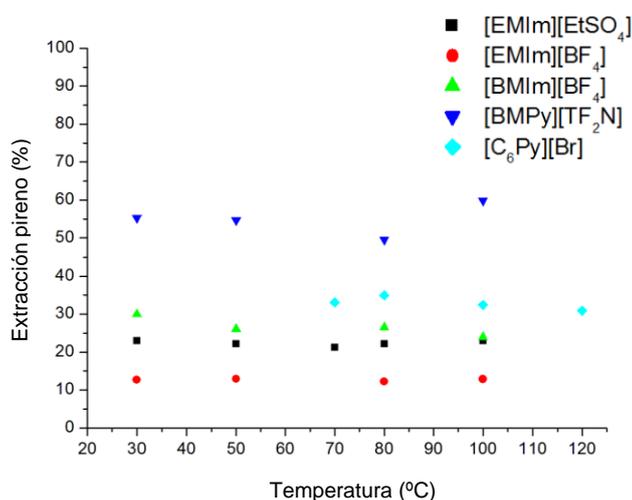
La Figura 4.7 muestra la capacidad de extraer pireno por parte de los LIs. Como se puede comprobar, el poder extractivo medio de los LIs es mucho menor en un compuesto poliaromático como el pireno respecto a compuestos diaromáticos o monoaromáticos como el metilnaftaleno y el p-xileno. Aunque el porcentaje de pireno en el CS es bajo, solo el [BMPy][TF<sub>2</sub>N] consigue superar el 50% de extracción. Esto puede ser debido a la baja polaridad que presenta la molécula de pireno, lo que la hace estable en n-dodecano. Las extracciones se realizan gracias a las interacciones π-π entre los anillos de pireno y los anillos de los LIs.



**Figura 4.6.** a) Porcentaje de extracción de metilnaftaleno para cada líquido iónico a diferentes temperaturas b) Porcentaje de extracción de p-xileno para cada líquido iónico a diferentes temperaturas

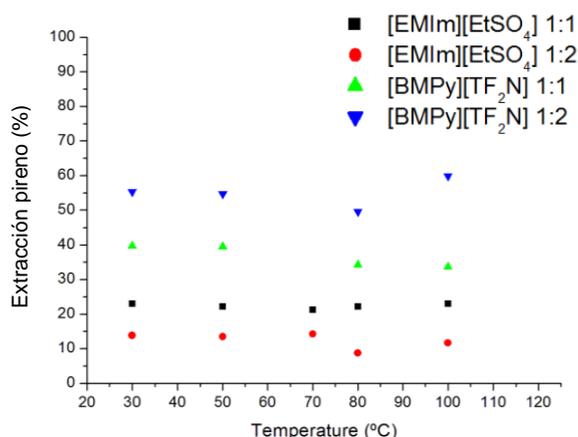
## CAPÍTULO 4

Como se ve en la Figura 4.7 el [BMPy][TF<sub>2</sub>N] es el que presenta mejor tendencia a extraer compuestos poliaromáticos. Previamente en otros trabajos, el anión [TF<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> fue un excelente solvente para procesos de extracción líquido-líquido para separar compuestos aromáticos y poliaromáticos [20,54]. Después del [BMPy][TF<sub>2</sub>N], el [C<sub>6</sub>Py][Br] es el LI que muestra un mejor rendimiento en la extracción de pireno, descendiendo este un poco con la temperatura. El siguiente es el [BMIm][BF<sub>4</sub>], cuyo rendimiento también baja un poco con la temperatura, y a 100 °C, es prácticamente el mismo que el del [EMIm][EtSO<sub>4</sub>], cuyo rendimiento apenas se ve afectado a diferentes temperaturas. Finalmente, encontramos el [EMIm][BF<sub>4</sub>] como el líquido iónico que presenta peor capacidad extractiva. Podemos concluir que entre los cationes [BMIm]<sup>+</sup> y [EMIm]<sup>+</sup>, es el [BMIm]<sup>+</sup>, el que funciona mejor, y entre [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y los aniones [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, es el [EtSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, el que funciona mejor. El LI [BMIm][EtSO<sub>4</sub>] debe sintetizarse y probarse ya que previsiblemente dará un mayor rendimiento.



**Figura 4.52.** Porcentaje de extracción de pireno para cada líquido iónico a diferentes temperaturas.

Queríamos ver cómo la relación masa/masa influye en el rendimiento de extracción. Para los LIs [EMIm][EtSO<sub>4</sub>], y [BMPy][TF<sub>2</sub>N] que son los que dieron mejor resultado, además de una relación 1:1 LI/CS, también se realizó una relación 1:2. Como se ve en la Figura 4.8, el rendimiento extractivo alcanza el 30% cuando la cantidad de LI se reduce a la mitad. Esta información será útil para optimizar las cantidades requeridas de LI en la alimentación al ampliar el proceso a nivel industrial.



**Figura 4.53.** Porcentaje de extracción de pireno para [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] y [BMPy][TF<sub>2</sub>N] en una relación masa/masa LI/CS de 1:1 y 1:2

Se evalúa la factibilidad de utilizar el LI como extractor poliaromático calculando la constante de distribución ( $K_i$ ) y la selectividad ( $\alpha_i$ ) dadas por las siguientes ecuaciones:

$$K_i = \frac{x_i^e}{x_i^r} \quad (6)$$

$$\alpha_i = \frac{K_i}{K_D} \quad (7)$$

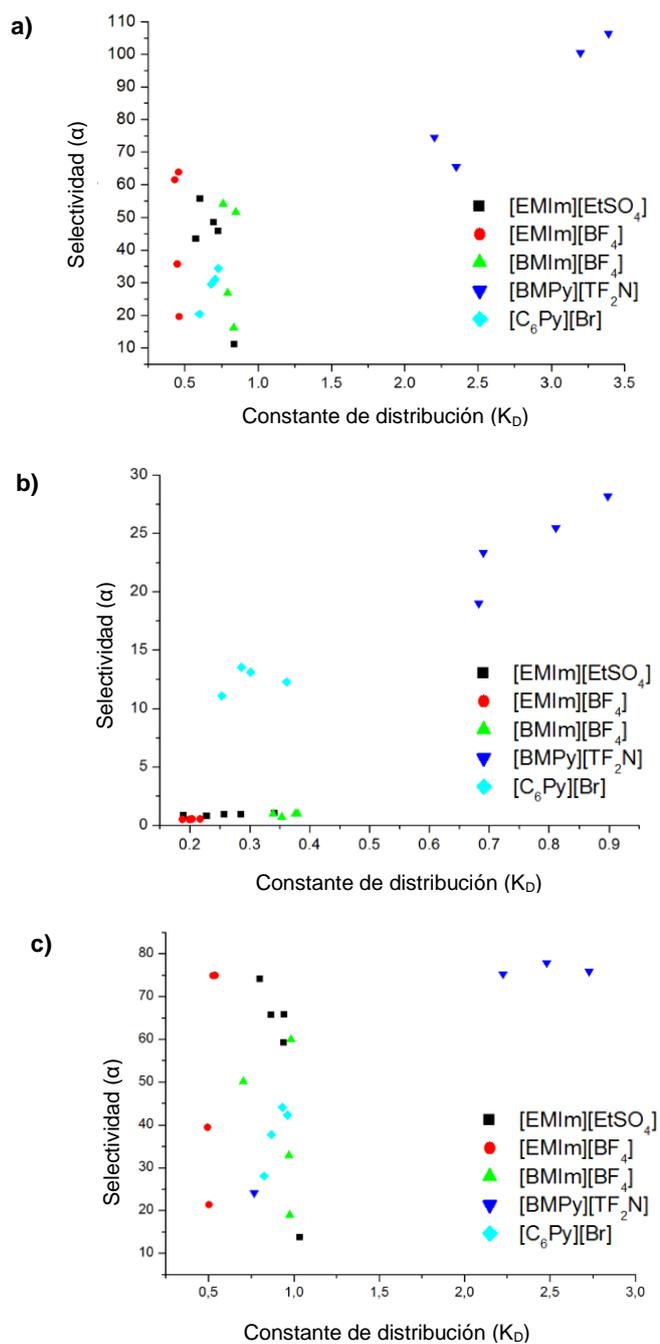
Donde el subíndice  $i$  se refiere a cada uno de los componentes del crudo sintético,  $x_i^e$  es la fracción molar de cada compuesto en el extracto, y  $x_i^r$  es la fracción molar de cada compuesto en el refinado.  $K_D$  es la constante de distribución del compuesto alifático (n-dodecano) y se usa como referencia para calcular la selectividad del compuesto aromático.

Para evaluar la calidad extractora de cada LI, se deben analizar los valores actuales de  $\alpha$  y  $K$ . La Figura 4.9a representa los valores de  $\alpha$  frente a  $K$  para el metilnaftaleno en cada LI. La Figura 4.9b y la Figura 4.9c hacen lo mismo para el p-xileno y el pireno. Los valores  $\alpha$  para los tres compuestos oscilan entre 10 y 110 para el metilnaftaleno, entre 5-30 para el p-xileno y finalmente entre 13-78 para el pireno. De igual forma, para los valores de  $K$ , el metilnaftaleno presenta el rango más amplio (0,4-3,2), el p-xileno el más pequeño (0,2-0,9), seguido del pireno (0,5-2,7); por lo tanto, se esperan mayores eficiencias de extracción para el metilnaftaleno, como se ha mostrado en la Figura 4.6a.

De entre todos los LIs, el que ha presentado mayores valores de  $\alpha$  y  $K$  es el [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. Por lo tanto el [BMPy][TF<sub>2</sub>N] tiene buenas propiedades como solvente para

## CAPÍTULO 4

procesos de extracción líquido-líquido para separar compuestos aromáticos y poliaromáticos. La relación de distribución de solutos y los valores de selectividad son suficientemente buenos, siendo mejores que los del furfural, que es la referencia común estándar para estos fines [2,17]. Entre el resto de los LIs es como se esperaba el [EMIm][BF<sub>4</sub>], es el que tiene la constante de distribución más baja. El [BMIm][BF<sub>4</sub>], [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] y el [C<sub>6</sub>Py][Br] tiene resultados análogos, por lo que se espera un comportamiento similar en ellos.



**Figura 4.9.** Selectividad vs. constante de distribución obtenida con cada líquido iónico para a) metilnaftaleno, b) p-xileno y c) pireno.

#### 4.2 Resultados del modelo termodinámico

Se realizó una comparativa entre los resultados obtenidos por un método predictivo como COSMO-SAC y los obtenidos por UNIFAC. Como se mencionó anteriormente, es necesario realizar una etapa previa de validación. Tras la simulación se obtiene un extracto y un refinado,

## CAPÍTULO 4

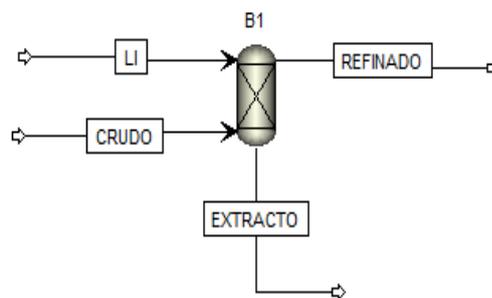
cuyos resultados en fracción molar se comparan con los obtenidos experimentalmente. Estos datos presentan una pequeña desviación respecto a los datos experimentales, como se refleja en la Tabla A4.6 incluida en los anexos, obteniendo mejores resultados para el modelo UNIFAC.

Una vez habían sido definidos todos los componentes de la mezcla tanto en COSMO-SAC como en UNIFAC, se pasa al fichero de Aspen Plus *Simulation* para realizar la operación de extracción como se ve en la Figura 4.10. En la columna que aparece, se establecen dos corrientes de entrada. Una por la parte superior de la columna de extracción que contiene por separado cada uno de los LIs que estamos estudiando. Otra por la parte inferior, donde se introduce la corriente con el crudo.

La columna de extracción se simula como adiabática, operando a presión atmosférica y con 5 etapas. Ambas corrientes de entrada se simulan con un flujo másico de 10 kg/s, y se desarrollan distintas simulaciones con variación de temperatura con el fin de obtener unos resultados por ambos métodos que se puedan comparar con los experimentales.

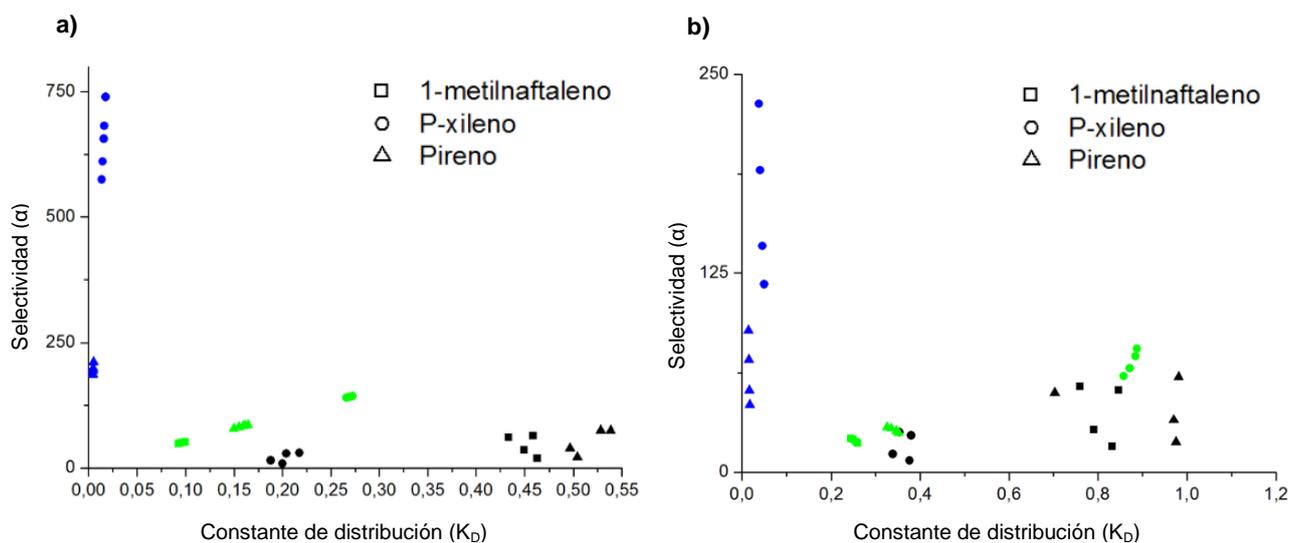
En la Tabla A4.6 de los anexos podemos encontrar todos los resultados experimentales y computacionales para una temperatura de 80 °C en cada LI. En esta tabla se comparan las fracciones molares de cada componente del CS tanto en el extracto como en el refinado. Se puede además hacer otra comparación entre los resultados obtenidos en el refinado experimentalmente y los obtenidos en el refinado usando UNIFAC y COSMO-SAC. Si nos fijamos bien, se puede ver, que los resultados de UNIFAC son mucho más similares a los experimentales que los obtenidos por COSMO-SAC. Los datos obtenidos con COSMO-SAC tienen de media un 18% más de error. Tal y como otros autores analizan en sus obras [17,45], COSMO-SAC debe tomarse como un buen punto de partida, pero aún debe mejorarse, y siempre debe compararse con los datos experimentales.

Esta comparativa entre los dos métodos termodinámicos y los datos experimentales se puede ver más visualmente en la Figura 4.11, donde se representan los datos de selectividad de los diferentes compuestos frente a la constante de distribución para el [EMIm][BF<sub>4</sub>] y el [BMIm][BF<sub>4</sub>] obtenidos tanto de forma experimental como computacional. Se puede ver como los valores obtenidos mediante UNIFAC (verde) se parecen mucho más a los experimentales (negro) que a los obtenidos por COSMO-SAC (azul). Los datos de metilnaftaleno en COSMO-SAC no aparecen en ambos gráficos porque la selectividad era demasiado alta (alrededor de 1000) y dificultaba la visualización del gráfico. La selectividad prescrita por COSMO-SAC está sobredimensionada y es demasiado grande. Gráficamente se puede ver como las constantes de distribución del metilnaftaleno y el pireno son ligeramente superiores a las del p-xileno. Su selectividad también es bastante similar, pero parece haber una tendencia a que los LIs extraigan



**Figura 4.10.** Columna de extracción simulada en Aspen Plus

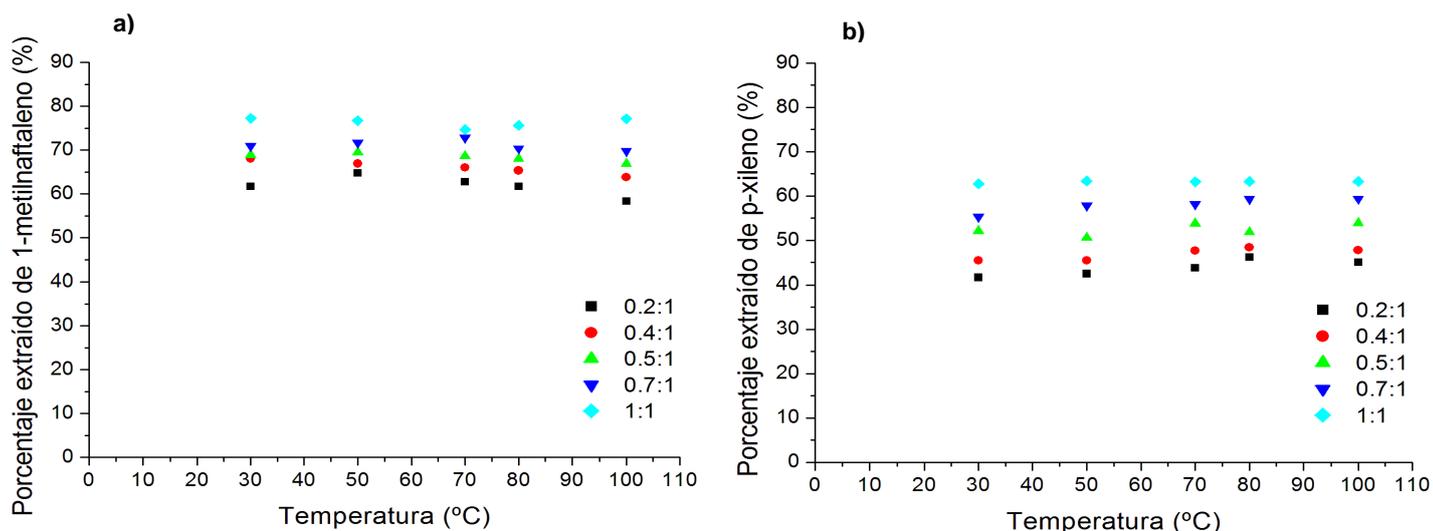
más fácilmente compuestos con mayor aromaticidad. La constante de distribución de los LIs representados en la Figura 4.11 está ordenada de mayor a menor de la siguiente forma pireno > metilnaftaleno > p-xileno, de igual forma varía la aromaticidad de mayor a menor en estos compuestos. Para el resto de LIs, dependiendo del LI utilizado, la constante de distribución será mayor para el pireno o para el m-naftaleno, y en todos los casos, el p-xileno tendrá el menor valor.



**Figura 4.11.** Comparación de selectividad versus coeficiente de distribución de valores obtenidos experimentalmente (negro), mediante COSMO-SAC (azul) y mediante UNIFAC (verde). A) Para el líquido iónico [EMIm][BF<sub>4</sub>]. B) Para el líquido iónico [BMIm][BF<sub>4</sub>].

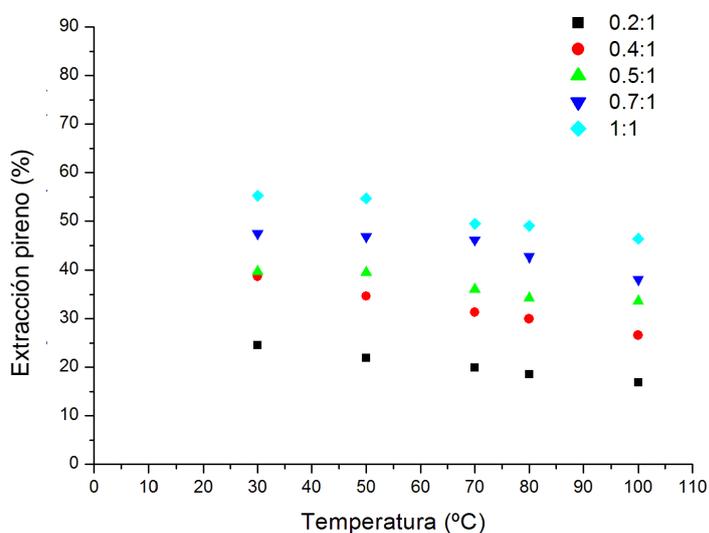
Dado que el [BMPy][TF<sub>2</sub>N], es el líquido iónico que mejores propiedades extractivas ha presentado, y su precio está más o menos a la par que el resto, se han querido mejorar un poco sus parámetros de interacción binaria para UNIFAC, de cara a un intento de escalado del proceso con este líquido iónico. Para ello, se han repetido los experimentos, a diferentes relaciones másicas, a cinco temperaturas distintas (30, 50, 70, 80 y 100 °C). Las condiciones experimentales usadas fueron las mismas que las ya referidas en el apartado de metodología, y las cinco relaciones másicas comparadas LI:CS son 1:1, 0,7:1, 0,5:1, 0,4:1 y 0,2:1, disminuyendo progresivamente la cantidad de líquido iónico que utilizamos para la extracción.

## CAPÍTULO 4



**Figura 4.12.** A) Porcentaje de extracción del 1-metilnaftaleno con [BMPy][TF<sub>2</sub>N] a diferentes relaciones másicas B) A) Porcentaje de extracción del p-xileno con [BMPy][TF<sub>2</sub>N] a diferentes relaciones másicas

La Figura 4.12 muestra los porcentajes de extracción para el metilnaftaleno y el p-xileno, mientras que la Figura 4.13 hace lo mismo para los datos del pireno. Como es lógico en todas las figuras, a medida que se reduce la relación másica LI:CS disminuye el porcentaje extraído. Sin embargo a cada componente le afecta de forma distinta la reducción de la relación másica. El metilnaftaleno es el compuesto al que menos le disminuye el rendimiento. Cuando se modifica la relación de 1:1 a 0,2:1, su rendimiento cae un 18,45% de media. Por otra parte, el rendimiento del p-xileno cae un 30,7% de media cuando pasamos de 1:1 a 0,2:1. Finalmente, el pireno es la molécula a la que más le afecta esta variación. Al pasar a una relación 0,2:1 su rendimiento de extracción cae en promedio el 60,41%. Por tanto, las moléculas poliaromáticas y por tanto las más grandes, se verán más afectadas en relaciones másicas menores, respecto a moléculas monoaromáticas y diaromáticas.



**Figura 4.13.** A) Porcentaje de extracción del pireno con [BMPy][TF<sub>2</sub>N] a diferentes relaciones másicas

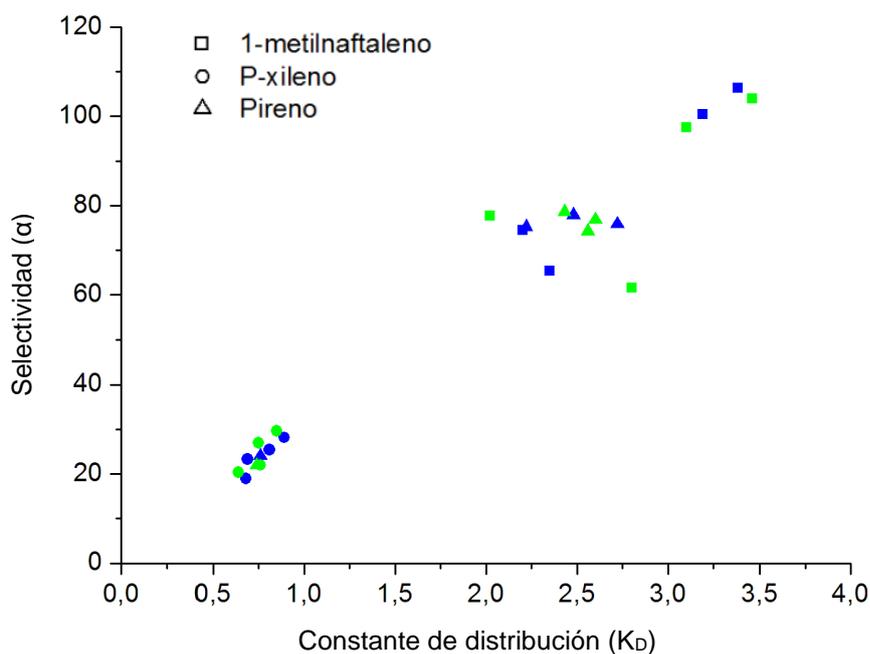
Respecto a la temperatura, parece que tampoco afecta por igual a todas las moléculas. El metilnaftaleno parece conseguir su máximo de extracción entre 50 y 70°C. A partir de esta temperatura empieza a disminuir levemente el rendimiento extractivo. El p-xileno consigue sus valores más altos a 80°C, teniendo una tendencia claramente creciente entre 30 y 80°C. Los valores a 100°C son levemente inferiores, por lo que parece que ha alcanzado su máximo rendimiento entre estas temperaturas. Por su parte, el pireno tiene una tendencia claramente decreciente en todo el rango de temperaturas, siendo 30°C la temperatura a la que consigue una mayor extracción.

Todos estos datos, han sido utilizados para obtener los parámetros de interacción primaria del [BMPy][TF<sub>2</sub>N] en Aspen Plus. Consiguiendo como resultados una desviación menor del 5% respecto a los datos experimentales con el modelo UNIFAC. Estos datos se recogen en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.22.** Parámetros de interacción binaria recalculados para [BMPy][TF<sub>2</sub>N]

Grupo i	Grupo j CH3	Grupo j CH2	Grupo j AC	Grupo j ACH	Grupo j ACCH2	Grupo j ACCH2	Grupo j [-Py][TF <sub>2</sub> N]
CH3	-	-	61,13	61,13	76,5	76,5	327,3
CH2	-	-	61,13	61,13	76,5	76,5	327,3
AC	-11,12	-11,12	-	-	167	167	600
ACH	-11,12	-11,12	-	-	167	167	600
ACCH3	-69,7	-69,7	-146,8	-146,8	-	-	-139,79
ACCH2	-69,7	-69,7	-146,8	-146,8	-	-	-139,79
[-Py][TF <sub>2</sub> N]	301,96	301,96	-100	-100	644,47	644,47	-

En la Figura 4.14, se muestran la comparativa de datos experimentales (azul) con datos computacionales (verde) para el [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. Los datos computacionales son calculados usando los parámetros de interacción binaria de la Tabla 4.5. Como se observan ambos datos son muy parecidos y la aproximación entre ellos es bastante buena.

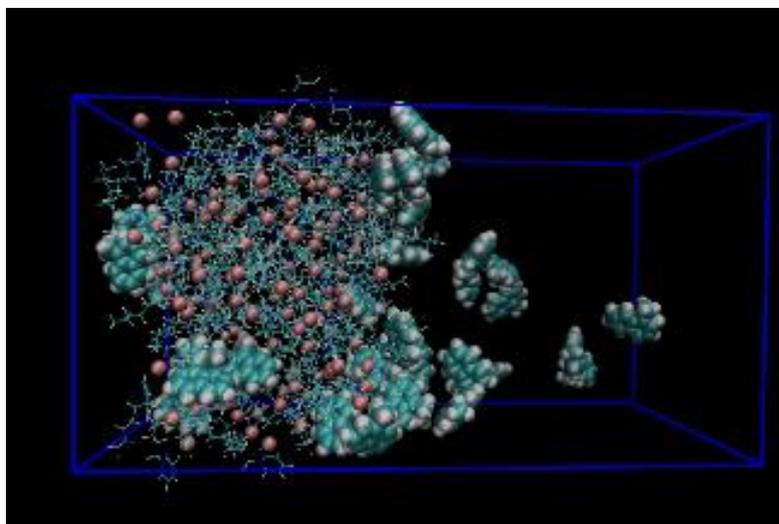


**Figura 4.14.** Selectividad frente a la constante de distribución usando [BMPy][TF<sub>2</sub>N] como agente extractor. En azul los datos experimentales en verde los datos con UNIFAC.

#### 4.4 Resultados de dinámica molecular

Se utilizó el software GROMACS para estudiar el comportamiento de los LIs cuando entran en contacto con el CS. Las simulaciones se desarrollaron con una escala de tiempo lo suficientemente larga como para alcanzar el equilibrio entre las dos fases. De los resultados obtenidos de las simulaciones de DM se podrá obtener un análisis cualitativo que muestre las tendencias de cada LI para extraer componentes poliaromáticos. Como se comentó anteriormente, las simulaciones de DM se realizaron con una escala de tiempo de 20 ns a 30, 50 y 70 °C. Las proporciones de LI y CS utilizadas han sido las mismas utilizadas experimentalmente, relación en masa 1:1. Para ello se ha calculado el número de moléculas necesarias de cada compuesto.

Como se muestra en la Figura 4.5, el LI y el CS se introdujeron por separado al comienzo de la simulación, formando dos fases diferentes. Al final del experimento se pudo observar como los componentes aromáticos presentes en el CS se habían difundido hacia la fase formada por el LI hasta alcanzar el equilibrio de fase. Esto se puede ver en la Figura 4.15, donde tenemos una instantánea del punto final de simulación del  $[C_6Py][Br]$ . Todos los componentes del CS, excepto el metilnaftaleno, se han eliminado de la imagen. Se puede ver como este compuesto diaromático se ha difundido en gran medida en la fase formada por el líquido iónico. Otro pequeño porcentaje se ha quedado en la fase donde está el CS, que es la zona derecha de la foto que se observa más vacío por haber eliminado el resto de componentes del CS.

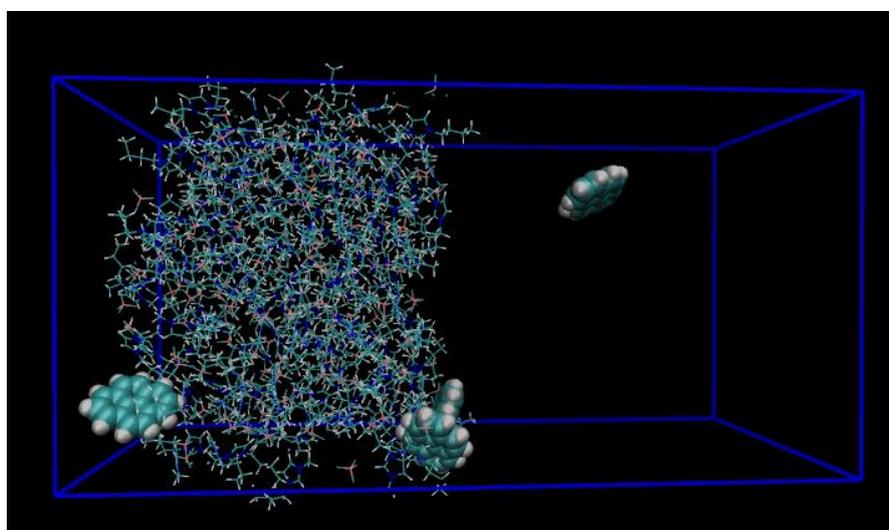


**Figura 4.15.** Resultado final de la simulación de dinámica molecular. Equilibrio de fases en la extracción de metilnaftaleno usando  $[C_6Py][Br]$ . Se han eliminado de la figura el resto de componentes del CS.

Del mismo modo, esta observación se ha hecho para el resto de componentes del CS, donde se ha visto que el n-hexano no difunde hacia el LI en ningún caso, tal y como ocurre

## CAPÍTULO 4

experimentalmente con el n-dodecano. La Figura 4.13 muestra el punto final de la simulación del [EMIm][BF<sub>4</sub>], donde solo se muestran el LI junto a las moléculas de pireno. 3 de las cuatro moléculas de pireno fueron extraídas por el LI después de que la simulación alcanzase el equilibrio. Una apreciación para esta molécula es su dificultad para difundirse dentro del LI, permaneciendo principalmente en la superficie que forman las dos fases entre el LI y el CS. Esto se debe al mayor tamaño y al menor coeficiente de difusión respecto al p-xileno y el metilnaftaleno. Por esta razón, en los fenómenos de extracción poliaromática, la superficie de extracción puede jugar un papel crucial para lograr alcanzar el equilibrio de fase. Otro factor que afecta la difusión de aromáticos puede ser la tensión superficial y el coeficiente de difusión de los LIs. En general, cuanto mayor es su coeficiente de difusión, mayor es la difusión de poliaromáticos dentro del LI.



**Figura 4.60.** Fotografía del punto final de la simulación. Mostrando el equilibrio de fases para el pireno, en la extracción con [EMIm][BF<sub>4</sub>]. El pireno son las moléculas representadas con esferas y el [EMIm][BF<sub>4</sub>] son las moléculas más finas. El resto de componentes presentes en la simulación han sido borrados de la imagen.

Otro análisis que se puede hacer es el porcentaje de aromáticos que extraen los LIs. En la Tabla 4.6 se muestra el porcentaje de metilnaftaleno, p-xileno y pireno que cada uno de los LIs ha extraído en promedio a cada temperatura. Estos resultados se han obtenido gracias a la herramienta clustsize de GROMACS, obteniendo datos de agregación promedio a lo largo de la simulación. Los datos de error de la DM se obtuvieron a partir de calcular el desplazamiento cuadrático medio y con la función “Analyze”. Con ello se ha podido obtener el número de moléculas poliaromáticas de media en cada fase, y con este dato se ha calculado el porcentaje total extraído. Se puede observar como el [BMPy][TF<sub>2</sub>N] es el LI que, en promedio, extrae mayor porcentaje de aromáticos, seguido de [C<sub>6</sub>Py][Br]. Con el [EMIm][BF<sub>4</sub>] y [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] se obtienen los dos peores resultados. Se puede hacer una comparación cualitativa con los

resultados experimentales donde se obtuvo este mismo orden en los rendimientos de extracción. Estos porcentajes de extracción son ligeramente superiores a los obtenidos experimentalmente, pero el objetivo de esta tesis al usar la DM no es conseguir resultados netos de equilibrio, sino usar la DM para predecir el comportamiento de cada uno de los LIs, a partir de un análisis cualitativo. De esa forma se conseguirá ahorrar experimentación en laboratorio, pero nunca será un sustituto de los resultados experimentales.

Analizando el efecto de la temperatura en la extracción, el porcentaje de aromáticos extraídos generalmente disminuye a medida que aumenta la temperatura. Experimentalmente se observó que los LIs disminuyeron su extracción muy levemente con la temperatura, excepto [C<sub>6</sub>Py][Br], donde la eficiencia aumentó en el rango de temperaturas estudiado. Aquí la disminución es mucho más pronunciada y las partículas se ven más afectadas por el cambio de temperatura.

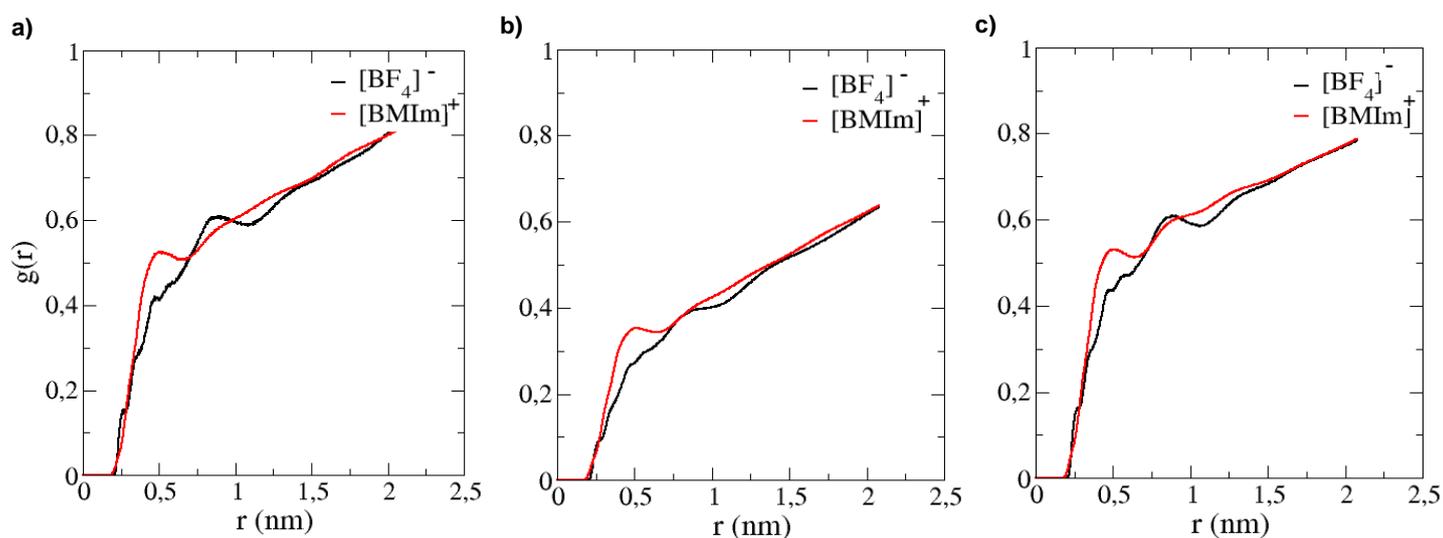
**Tabla 4.23.** Porcentaje de extracción de metilnaftaleno, p-xileno y pireno a tres temperaturas diferentes con cada líquido iónico obtenidos por DM.

	Metilnaftaleno			P-xileno			Pireno		
	303,15 K	323,15 K	343,15 K	303,15 K	323,15 K	343,15 K	303,15 K	323,15 K	343,15 K
[EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]	54,69 (±1,42)	56,44 (±1,75)	45,53 (±1,23)	72,02 (±1,88)	69,00 (±2,14)	57,17 (±1,55)	58,25 (±1,52)	50,08 (±1,55)	47,75 (±1,29)
[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	63,16 (±2,05)	44,53 (±1,44)	44,84 (±1,45)	70,15 (±2,28)	58,31 (±1,89)	56,71 (±1,84)	64,50 (±2,10)	41,50 (±1,35)	52,75 (±1,71)
[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	64,16 (±1,96)	48,69 (±1,48)	48,41 (±1,48)	73,44 (±2,24)	60,65 (±1,85)	57,39 (±1,75)	79,75 (±2,43)	60,50 (±1,85)	64,25 (±1,96)
[BMPy][TF <sub>2</sub> N]	70,69 (±2,91)	62,38 (±2,57)	60,44 (±2,49)	78,73 (±3,24)	74,10 (±3,05)	71,98 (±2,96)	89,00 (±3,66)	75,50 (±3,11)	76,50 (±3,15)
[C <sub>6</sub> Py][Br]	67,22 (±2,58)	52,81 (±2,03)	54,69 (±2,10)	75,21 (±2,89)	69,39 (±2,66)	65,83 (±2,53)	74,25 (±2,85)	69,00 (±2,65)	57,75 (±2,22)

Uno de los propósitos principales de estudiar los procesos de extracción por DM es comprender cómo ocurre el mecanismo de extracción [72]. En la Figura 4.17, se puede ver la función de distribución radial de [BMIm][BF<sub>4</sub>] con respecto a A) metilnaftaleno, B) p-xileno y C) pireno. Las líneas negras muestran que la distribución radial respecto el catión y las líneas rojas representan el anión. En todos los casos, las líneas rojas presentan un pico antes que las negras, indicando una mayor probabilidad de encontrar el catión y luego el anión. Esto es de vital importancia a la hora de entender el proceso de extracción de aromáticos. Dado que los LIs utilizados tienen estructuras aromáticas cíclicas, tiene sentido encontrar primero el catión y luego el anión. El proceso de extracción de aromáticos podría ocurrir a través de la interacción  $\pi$ - $\pi$  entre anillos aromáticos. De esa manera, si analizamos las estructuras del [C<sub>6</sub>Py][Br] y

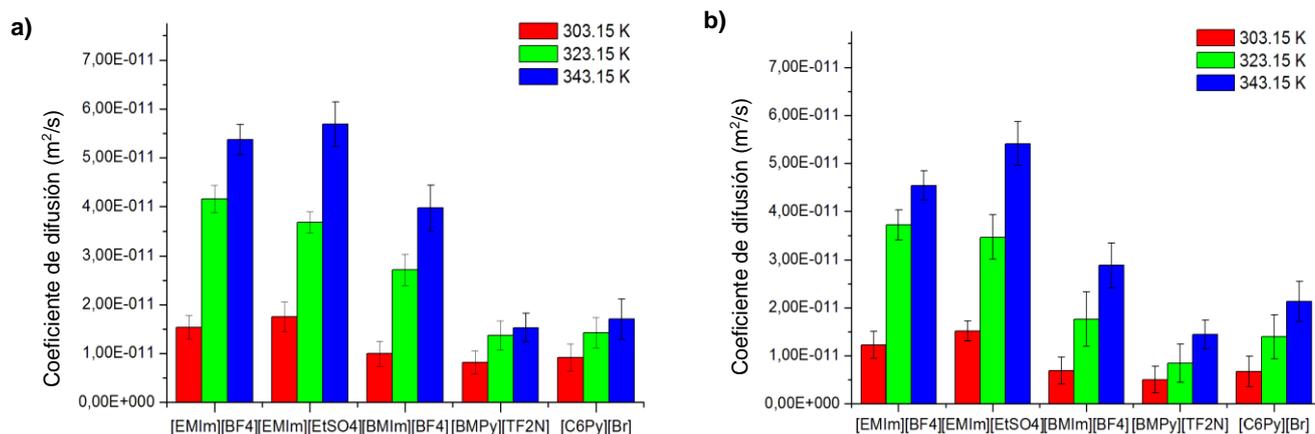
## CAPÍTULO 4

[BMPy][TF<sub>2</sub>N], su ciclo presenta tres dobles enlaces, mientras que [EMIm]<sup>+</sup> y [BMIm]<sup>+</sup> tienen solo dos; esta interacción  $\pi$ - $\pi$  ocurrirá con mayor fuerza en [C<sub>6</sub>Py][Br] y [BMPy][TF<sub>2</sub>N], por lo que concuerda con un mayor rendimiento en el proceso de extracción experimental. Por lo tanto, también tiene sentido que la selectividad mejore progresivamente de p-xileno a metilnaftaleno a medida que aumenta la aromaticidad. Se cree que el catión es el principal impulsor de este proceso de extracción y afectará su estructura más que el anión.



**Figura 4.17.** a) Función de distribución radial del metilnaftaleno respecto a [BMIm][BF<sub>4</sub>]. b) Función de distribución radial del p-xileno respecto de [BMIm][BF<sub>4</sub>]. c) Función de distribución radial del pireno respecto [BMIm][BF<sub>4</sub>]. En todos los casos se distingue entre el catión [BMIm]<sup>+</sup> (rojo) y el anión [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (negro)

Finalmente, se han estudiado los coeficientes de difusión de los diferentes líquidos iónicos empleando el enfoque de Einstein-Helfand. Al observar los datos bibliográficos, se observan ligeras variaciones en los coeficientes de difusión calculados por las simulaciones de DM, que van desde  $0,1 \times 10^{-12}$  a  $100 \times 10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s [53,77–80]. Este rango está dentro de los datos obtenidos en este trabajo, los cuales se pueden apreciar en la Figura 4.18. Esta figura presenta la variación del coeficiente de difusión de cationes y aniones en función de la temperatura. Los resultados muestran que el coeficiente de difusión es ligeramente mayor para el catión que para el anión. El tamaño del catión es en estos casos superior al del anión. Por tanto, en principio no es esperable que el coeficiente de difusión del anión sea inferior.



**Figura 4.18.** a) Coeficiente de difusión del catión de cada líquido iónico a tres temperaturas diferentes. b) Coeficiente de difusión del anión de cada líquido iónico a tres temperaturas diferentes

Esto podría deberse al poder polarizante del catión, así como que este es el principal conductor del mecanismo de extracción, moviéndose en el espacio y atrayendo tras su movimiento al anión. Cuando se comparan los coeficientes de difusión con los datos obtenidos en la Tabla 4.6, aquellos LIs que presentan una mayor extracción de aromáticos son aquellos LIs que presentan un menor coeficiente de difusión, siendo el [EMIm][EtSO<sub>4</sub>] y [EMIm][BF<sub>4</sub>], los dos que tienen la difusión más grande y el peor rendimiento. Aun así, esta correlación no puede generalizarse ya que las propiedades dinámicas no deben de compararse con las propiedades de equilibrio. A medida que aumenta la temperatura, aumenta el coeficiente de difusión y, disminuye la capacidad de extracción de los LIs, como se muestra en la Tabla 4.6. Las temperaturas más altas permiten coeficientes de difusión más altos y permiten que las moléculas entren en mayor contacto, aumentando la velocidad cinética de la extracción y alcanzándose el equilibrio en menor tiempo. A medida que aumenta la temperatura, el coeficiente de difusión y la selectividad disminuyen, lo que reduce la separación líquido-líquido. El equilibrio LI/poliaromáticos se desplaza hacia la izquierda y, por lo general, se producirá menos extracción a medida que aumente la temperatura. Estamos trabajando con un CS, cuya viscosidad es relativamente baja; en aceites base reales, el tamaño de la superficie de contacto entre las dos fases puede ser un factor crucial para alcanzar antes la constante de equilibrio. Por lo tanto, se espera que la extracción máxima en bases lubricantes reales sea a temperaturas ligeramente más altas por tener estas una viscosidad más alta.

## CAPÍTULO 4

### 4.5 Aplicación a bases lubricantes reales

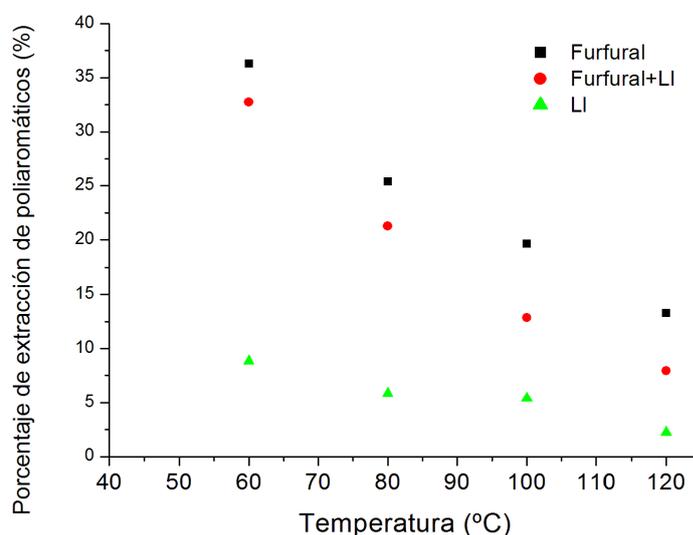
Tras la investigación con el CS, se desarrolló experimentación con una base lubricante real, utilizando el [BMPy][TF<sub>2</sub>N] como LI extractor, y comparando sus rendimientos de extracción con los obtenidos por furfural, que es el solvente típico utilizado para la reducción de aromáticos.

Los valores iniciales de cada componente que constituye la base lubricante fueron determinados mediante <sup>1</sup>H-RMN los cuales podemos encontrar en la Tabla 4.7. Vemos que el porcentaje de PCAs era de entorno al 16,3 % en peso lo cual está por encima de la normativa marcada por la UE. En Figura A4.5 de los anexos encontramos el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del EXH y en la Tabla A4.7 los rangos en los que encontramos cada componente.

**Tabla 4.24.** Fracción másica de los distintos componentes que forman la base lubricante.

		Alifáticos (%)
Poliaromáticos (%)	Aromáticos (%)	
16,34	25,33	58,31

Como se explicó, se realizaron varios experimentos de extracción a diferentes temperaturas. En la figura 4.19 se observan el porcentaje de extracción de poliaromáticos obtenido para los diferentes extractores usados, para el furfural solo, para la mezcla de furfural más [BMPy][TF<sub>2</sub>N] como LI empleado, y el [BMPy][TF<sub>2</sub>N] solo.



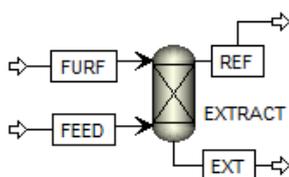
**Figura 4.63.** Rendimientos de extracción de poliaromáticos obtenidos con furfural, mezcla de furfural y [BMPy][TF<sub>2</sub>N], y [BMPy][TF<sub>2</sub>N] solo.

Como se puede observar el porcentaje extraído por el LI es más de un 50% menor que el rendimiento del ofrecido por el furfural, mientras que la mezcla furfural+LI, pierde solo entorno al 10% del rendimiento del furfural. Esto tiene como consecuencia que en un proceso industrial se necesitarían muchas más etapas de extracción usando LI que usando furfural, lo que unido al precio mucho más caro del LI hace por el momento el proceso inviable.

Dado que el furfural sigue teniendo un rendimiento de extracción muy superior a los LI, se ha querido optimizar sus parámetros de interacción binaria usando el método NRTL para la extracción de poliaromáticos en bases lubricantes. Para ello se volvió a usar el programa Aspen Plus, donde inicialmente se introdujeron los tres componentes principales del LI como pseudocomponentes (poliaromáticos, aromáticos y alifáticos). Por otro lado, el furfural es un compuesto conocido y del que no se tienen que introducir datos adicionales y que tiene un uso convencional en Aspen Plus. Se realizó alguna simplificación a la hora de ajustar los parámetros de interacción binaria entre los aromáticos y los poliaromáticos debido a su similitud en cuanto a su estructura molecular:

- La interacción entre compuestos aromáticos y poliaromáticos tiene un valor nulo de sus parámetros de interacción binaria debido a la similitud de las moléculas.
- La interacción entre compuestos poliaromáticos y alifáticos es igual que para compuestos alifáticos y aromáticos por lo tanto los valores de los parámetros de interacción binaria son semejantes.

Para obtener estos parámetros, se ejecuta la simulación en Aspen Plus de un sistema de extracción que consta de 2 etapas, donde se pone a contracorriente el furfural y el EHX, y dispone de dos corrientes de salida con el extracto y el refinado como se observa en la Figura 4.20.



**Figura 4.64.** Torre de extracción en dos etapas usada para la simulación en Aspen Plus.

Tras varios intentos de optimización de los parámetros, se consiguió obtener un error en la simulación menor del 5% respecto a los datos obtenidos experimentalmente. Los parámetros optimizados de este trabajo se recogen en la Tabla 4.8, y en la Figura A4.6 de los anexos se puede observar la calidad del ajuste realizado.

**Tabla 4.25.** Parámetros de interacción binaria optimizados para la extracción de PCAs con furfural.

Componentes		Parámetros binarios		
i	j	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	$\alpha$
FURF	AL	375	119	0,27
FURF	AR	-500	17957	0,23
AL	AR	-1948	-500	0,23
AL	PCA	-1948	-500	0,23
AR	PCA	0	0	0
FURF	PCA	1876	17000	0,37

Una vez optimizados los parámetros de interacción binaria, como se dijo anteriormente la alimentación contiene un 16,34% en PCAs y el objetivo marcado por la UE es disminuir la cantidad de poliaromáticos por debajo del 3% en peso. Para saber cuáles serían las condiciones de operación necesarias para una columna de extracción que usara furfural se ha realizado un análisis en el que se han tenido en cuenta el número de etapas de la columna de extracción y las diferentes temperaturas de entrada de las dos corrientes de entrada. Se ha analizado y estudiado que cuando las corrientes de entrada están a la misma temperatura, el rendimiento obtenido de la columna es mayor, por lo que las dos corrientes deben entrar a igual temperatura. Una vez sabido esto, se ha optimizado el número de etapas necesarias de la columna y la temperatura a usar en ella. Con un número de 5 etapas en la columna de extracción a una temperatura de 70°C se garantiza que la cantidad en peso de PCAs se encuentre por debajo de la marcada por la legislación vigente.

Si se utiliza LI en lugar de furfural, para esta base lubricante, se obtendrían los parámetros de interacción binaria mostrados en la Tabla 4.9. En este caso se necesitarían un total de 19 etapas de extracción para lograr el objetivo marcado por la legislación, lo que aumentaría notablemente los costes de equipos en el proceso productivo. Es necesario la investigación y el diseño de nuevos LI que sean capaces de conseguir un mayor poder extractivo de los compuestos poliaromáticos.

**Tabla 4.26.** Parámetros de interacción binaria optimizados para la extracción de PCAs con [BMPy][TF<sub>2</sub>N]

Componentes		Parámetros binarios		
i	j	$\tau_{ij}$	$\tau_{ji}$	$\alpha$
[BMPy][TF <sub>2</sub> N]	AL	43	10	0,27
[BMPy][TF <sub>2</sub> N]	AR	-56	1680	0,23
AL	AR	-1948	-500	0,23
AL	PCA	-1948	-500	0,23
AR	PCA	0	0	0
[BMPy][TF <sub>2</sub> N]	PCA	190	1900	0,37

## 5. Conclusiones

La eliminación de compuestos poliaromáticos de bases lubricantes es un proceso de separación difícil de conseguir. El solvente más utilizado es el furfural, pero se ha demostrado que los LIs tienen el potencial de eliminar compuestos aromáticos con un alto rendimiento:

- De los diferentes LIs utilizados, el de mayor rendimiento es [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. Este mayor rendimiento se ha relacionado posteriormente con su aromaticidad.
- En el rango de temperaturas estudiado, el rendimiento de extracción se ve ligeramente afectado. Se muestra que la mayoría de los LIs tienen una ligera tendencia a disminuir su eficiencia de extracción a medida que aumenta la temperatura, excepto [C<sub>6</sub>Py][Br], que ha aumentado.
- Cuando se reduce a la mitad la relación masa/masa del LI con el CS, el rendimiento cae alrededor de un 30%, por lo que cantidades menores de LI podrían considerarse oportunas para conseguir reducir los aceites TDAE por debajo de lo que marca la legislación.

Los resultados experimentales obtenidos se han comparado con resultados computacionales, donde se han utilizado dos modelos termodinámicos diferentes, UNIFAC y COSMO-SAC, donde se extraen las siguientes conclusiones:

- El análisis de los datos muestra cómo las predicciones de UNIFAC son más precisas que las de COSMO-SAC.
- El uso de DM nos ha permitido conocer el mecanismo de extracción. El catión del LI se posiciona como el principal impulsor de la extracción física. Cuando se logra el equilibrio, el catión está más cerca de las moléculas aromáticas que el anión.

## CAPÍTULO 4

- El coeficiente de difusión juega un papel crucial en los procesos extractivos. Aún así, en esta ocasión, a pesar de aumentar considerablemente con la temperatura, no puede superar la agitación térmica y el poder extractivo del LI tiende a disminuir al aumentar la temperatura.
- La DM se presenta como una buena herramienta para el análisis cualitativo de cada líquido iónico, ya que los resultados obtenidos están en línea con los experimentales.

Cabe señalar que los compuestos utilizados en este trabajo para sintetizar el CS se han utilizado como compuestos representativos medios y que la composición de aromáticos en bases lubricantes es mucho más variada. El siguiente paso fue experimentar con bases lubricantes reales. Se comprobó que el furfural tiene mayor poder extractivo de poliaromáticos que el [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. Además, se optimizaron los parámetros de interacción binaria de NRTL para este LI y el furfural. Se espera que el porcentaje de aromáticos en la base lubricante esté por debajo del establecido por la ley después de 5 etapas de extracción con el furfural. Con el líquido iónico se requerirían un total de 19 etapas de extracción para lograr ese objetivo, lo que hace el proceso inviable.

## Bibliografía

- [1] F.M.T. Luna, A.N. Oliveira Filho, C.C.B. Araújo, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante, Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Heavy Naphthenic Oil Using Commercial Activated Carbons. 1. Fluid-Particle Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 8176–8183. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b01059>.
- [2] B. Coto, I. Suárez, M.J. Tenorio, I. Huerga, Extraction of aromatic and polyaromatic compounds with NMP: experimental and model description, *Fluid Phase Equilib.* 554 (2022) 113293. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113293>.
- [3] R. van Grieken, B. Coto, J.L. Peña, J.J. Espada, Application of a generalized model to the estimation of physical properties and description of the aromatic extraction from a highly paraffinic lubricating oil, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 711–720. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2007.10.013>.
- [4] B. Coto, R. van Grieken, J.L. Peña, J.J. Espada, A generalized model to predict the liquid-liquid equilibrium in the systems furfural + lubricating oils, *Chem. Eng. Sci.* 61 (2006) 8028–8039. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2006.09.037>.
- [5] B. Coto, I. Huerga, I. Suárez, V. Contreras, P. Pérez, Fast and simplified determination of PCA and aromatic carbon content of treated distilled aromatic extract (TDAE) by NMR, *Anal. Bioanal. Chem.* (2022) 3109–3119. <https://doi.org/10.1007/s00216-022-03941-8>.
- [6] M.A. Schwarz, A. Behnke, M. Brandt, A. Eisenräger, M. Hassauer, F. Kalberlah, A. Seidel, Semipolar polycyclic aromatic compounds: Identification of 15 priority substances and the need for regulatory steps under REACH regulation, *Integr. Environ. Assess. Manag.* 10 (2014) 415–428. <https://doi.org/10.1002/ieam.1526>.
- [7] R. Van Grieken, B. Coto, E. Romero, J.J. Espada, Prediction of liquid-liquid equilibrium in the system furfural + heavy neutral distillate lubricating oil, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8106–8112. <https://doi.org/10.1021/ie050069l>.
- [8] R.M. Mortier, M.F. Fox, S.T. Orszulik, Chemistry and technology of lubricants: Third edition, *Chem. Technol. Lubr.* Third Ed. (2010) 1–560. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8662-5>.
- [9] N.R. RODRIGUEZ, T. GERLACH, D. SCHEEPERS, M.C. KROON, I. SMIRNOVA, Experimental determination of the LLE data of systems consisting of {hexane + benzene + deep eutectic solvent} and prediction using the Conductor-like Screening Model for Real Solvents., *J. Chem. Thermodyn.* 104 (2017) 128–137.
- [10] Reliability web, Lubricación Maquin. (2023). <https://reliabilityweb.com/sp/articles/entry/los-lubricantes>.
- [11] TDAE - Treated Distillate Aromatic Extract Market Report 2022, *Cogn. Mark. Res.* (n.d.).
- [12] M.A. Mallah, L. Changxing, M.A. Mallah, S. Noreen, Y. Liu, M. Saeed, H. Xi, B. Ahmed, F. Feng, A.A. Mirjat, W. Wang, A. Jabar, M. Naveed, J.-H. Li, Q. Zhang, Polycyclic aromatic hydrocarbon and its effects on human health: An overreview, *Chemosphere.* 296 (2022) 133948. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133948>.
- [13] I. Burstyn, H. Kromhout, T. Partanen, O. Svane, S. Langård, W. Ahrens, T. Kauppinen, I. Stücker, J. Shaham, D. Heederik, G. Ferro, P. Heikkila, M. Hooiveld, C. Johansen, B.G. Randem, P. Boffetta, Polycyclic aromatic hydrocarbons and fatal ischemic heart disease, *Epidemiology.* 16 (2005) 744–750. <https://doi.org/10.1097/01.ede.0000181310.65043.2f>.
- [14] R. Tong, X. Yang, H. Su, Y. Pan, Q. Zhang, J. Wang, M. Long, Levels, sources and probabilistic health risks of polycyclic aromatic hydrocarbons in the agricultural soils from sites neighboring suburban industries in Shanghai, *Sci. Total Environ.* 616–617 (2018) 1365–1373. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.179>.
- [15] K. Kuklinska, L. Wolska, J. Namiesnik, Air quality policy in the U.S. and the EU - A review, *Atmos. Pollut. Res.* 6 (2015) 129–137. <https://doi.org/10.5094/APR.2015.015>.
- [16] L.S. Maria-Elizabeth Gómez, N. Tapias, C. Vargas, J. Lizcano, PCA Reduction in Naphthenic Base Oils By HDT Conditions, *Ciencia, Tecnol. y Futur.* 4 (2010) 101–112.
- [17] T. Luo, L. Zhang, C. Zhang, J. Ma, Z. Xu, X. Sun, S. Zhao, Role of water as the co-solvent in eco-friendly processing oil extraction: Optimization from experimental data and theoretical approaches, *Chem. Eng. Sci.* 183 (2018) 275–287. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.03.015>.

- [18] E. Von Lau, S. Gan, H.K. Ng, P.E. Poh, Extraction agents for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from soil in soil washing technologies, *Environ. Pollut.* 184 (2014) 640–649. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.09.010>.
- [19] Y. Tian, W.B. McGill, T.W. Whitcombe, J. Li, Ionic Liquid-Enhanced Solvent Extraction for Oil Recovery from Oily Sludge, *Energy and Fuels*. 33 (2019) 3429–3438. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00224>.
- [20] A. Arce, M.J. Earle, H. Rodríguez, K.R. Seddon, Separation of aromatic hydrocarbons from alkanes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis((trifluoromethyl) sulfonyl)amide, *Green Chem.* 9 (2007) 70–74. <https://doi.org/10.1039/b610207g>.
- [21] P. Werner, S.; Haumann, M.; Wasserscheid, Ionic Liquids in Chemical Engineering., *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 1 (2010) 203–230.
- [22] CHEMISTRY BASF'S SMART IONIC LIQUID, *Chem. Eng. News Arch.* 81 (2003) 9. <https://doi.org/10.1021/cen-v081n013.p009>.
- [23] U. Domańska, A. Wiśniewska, Z. Dąbrowski, Liquid-liquid equilibrium studies on the removal of naphthalene / 2-methylnaphthalene / dibenzothiophene from model oil using ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 556 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2022.113397>.
- [24] P. Navarro, M. Larriba, N. Delgado-Mellado, M. Ayuso, M. Romero, J. García, F. Rodríguez, Experimental screening towards developing ionic liquid-based extractive distillation in the dearomatization of refinery streams, *Sep. Purif. Technol.* 201 (2018) 268–275. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.03.024>.
- [25] G.W. Meindersma, A.R. Hansmeier, A.B. De Haan, Ionic liquids for aromatics extraction. Present status and future outlook, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 7530–7540. <https://doi.org/10.1021/ie100703p>.
- [26] R. Martnez-Palou, P. Flores, Perspectives of Ionic Liquids Applications for Clean Oilfield Technologies, *Ion. Liq. Theory, Prop. New Approaches.* (2011). <https://doi.org/10.5772/14529>.
- [27] K. Wendler, S. Zahn, F. Dommert, R. Berger, C. Holm, B. Kirchner, L. Delle Site, Locality and fluctuations: Trends in imidazolium-based ionic liquids and beyond, *J. Chem. Theory Comput.* 7 (2011) 3040–3044. <https://doi.org/10.1021/ct200375v>.
- [28] C. Zhang, S. V. Malhotra, A.J. Francis, Toxicity of imidazolium- and pyridinium-based ionic liquids and the co-metabolic degradation of N-ethylpyridinium tetrafluoroborate, *Chemosphere.* 82 (2011) 1690–1695. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.085>.
- [29] X. Chen, H. Sun, T. Zhang, H. Shang, Z. Han, Y. Li, Effects of pyridinium-based ionic liquids with different alkyl chain lengths on the growth of maize seedlings, *J. Hazard. Mater.* 427 (2022) 127868. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127868>.
- [30] R.P. Swatoski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Ionic liquids are not always green: Hydrolysis of 1-butyl-3- methylimidazolium hexafluorophosphate, *Green Chem.* 5 (2003) 361–363. <https://doi.org/10.1039/b304400a>.
- [31] K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, A. Hussain, D.W. Rooney, D. Wassell, Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids, *Fuel*. 108 (2013) 715–722. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.02.030>.
- [32] A. Fernández, J.S. Torrecilla, J. García, F. Rodríguez, Thermophysical properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 1979–1983. <https://doi.org/10.1021/je7002786>.
- [33] J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.P. Swatoski, G.A. Broker, W.R. Pitner, K.R. Seddon, R.D. Rogers, Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions, *Green Chem.* 4 (2002) 407–413. <https://doi.org/10.1039/b204469b>.
- [34] A.R. Ferreira, M.G. Freire, J.C. Ribeiro, F.M. Lopes, J.G. Crespo, J.A.P. Coutinho, An overview of the liquid-liquid equilibria of (ionic liquid + hydrocarbon) binary systems and their modeling by the conductor-like screening model for real solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5279–5294. <https://doi.org/10.1021/ie102471b>.
- [35] J. De Riva, V.R. Ferro, D. Moreno, I. Diaz, J. Palomar, Aspen Plus supported conceptual design of the aromatic-aliphatic separation from low aromatic content naphtha using 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate ionic liquid, *Fuel Process. Technol.* 146 (2016) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.02.001>.
- [36] Y.J. Lin, N. Hossain, C.C. Chen, Modeling dissociation of ionic liquids with electrolyte

- NRTL model, *J. Mol. Liq.* 329 (2021) 115524. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115524>.
- [37] Z. Wang, W. Fan, D. Xu, S. He, H. Huang, J. Gao, Y. Wang, Liquid-Liquid-Phase Equilibrium for Quaternary Systems (n-Decane + 1-Tetradecene + 1-Methylnaphthalene + Sulfolane/Dimethyl Sulfoxide) for Separation of 1-Methylnaphthalene from FCC Diesel, *J. Chem. Eng. Data.* 66 (2021) 2803–2811. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00194>.
- [38] N.D. F. G. Fonseca, A. Funke, Aspen plus™ modeling of fractional condensation schemes for production of fast pyrolysis bio-oil, 27th Eur. Biomass Conf. Exhib. (n.d.) 1227–1233. <https://doi.org/10.5071/27thEUBCE2019-3BV.7.9>.
- [39] M.A. Usman, O.K. Fagoroye, T.O. Ajayi, A.J. Kehinde, ASPEN plus simulation of liquid–liquid equilibria data for the extraction of aromatics from waste tyre pyrolysis gasoline using organic and deep eutectic solvents: a comparative study, *Appl. Petrochemical Res.* 11 (2021) 113–122. <https://doi.org/10.1007/s13203-020-00262-8>.
- [40] M. Han, S. Lin, M. Xu, Y. Jiang, Q. Yin, Y. Pang, Y. Song, Q. Li, Experiments and thermodynamic models for ternary liquid–liquid equilibrium systems of water + tetrahydrofurfuryl alcohol + solvents at different temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 167 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jct.2021.106709>.
- [41] Z. Lei, C. Dai, X. Liu, L. Xiao, B. Chen, Extension of the UNIFAC model for ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 12135–12144. <https://doi.org/10.1021/ie301159v>.
- [42] Z. Rashid, C.D. Wilfred, N. Gnanasundaram, A. Arunagiri, T. Murugesan, Screening of ionic liquids as green oilfield solvents for the potential removal of asphaltene from simulated oil: COSMO-RS model approach, *J. Mol. Liq.* 255 (2018) 492–503. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.023>.
- [43] U. Domańska, A. Pobudkowska, F. Eckert, Liquid–liquid equilibria in the binary systems (1,3-dimethylimidazolium, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate + hydrocarbons), *Green Chem.* 8 (2006) 268–276. <https://doi.org/10.1039/b514521j>.
- [44] S.T. Lin, S.I. Sandler, A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 899–913. <https://doi.org/10.1021/ie001047w>.
- [45] R. Xiong, S.I. Sandler, R.I. Burnett, An improvement to COSMO-SAC for predicting thermodynamic properties', *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 8936. <https://doi.org/10.1021/ie501775s>.
- [46] Y.W. D. Xu, M. Zhang, J. Gao, L. Zhang, S. Zhou, Separation of heterocyclic nitro- gen compounds from coal tar fractions via ionic liquids: COSMO-SAC screening and experimental study, *Chem. Eng. Sci.* 206 (2019) 1199–1217. <https://doi.org/10.1080/00986445.2018.1552855>.
- [47] Z. Zhu, H. Li, Y. Xu, W. Zhang, Y. Shen, J. Gao, L. Wang, Y. Wang, Quantum chemical calculation, molecular dynamics simulation and process design for separation of heptane - butanol using ionic liquids extraction, *J. Mol. Liq.* 316 (2020) 113851. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113851>.
- [48] W. Zhang, Z. Chen, Y. Shen, G. Li, Y. Dai, J. Qi, Y. Ma, S. Yang, Y. Wang, Molecular Mechanism and Extraction Performance Evaluation for Separation of Methanol and n-Hexane via Ionic Liquids as Extractant, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 8700–8712. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02234>.
- [49] H. Li, G. Sun, D. Li, L. Xi, P. Zhou, X. Li, J. Zhang, X. Gao, Molecular interaction mechanism in the separation of a binary azeotropic system by extractive distillation with ionic liquid, *Green Energy Environ.* 6 (2021) 329–338. <https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.11.025>.
- [50] S. V Lyulin, A.D. Glova, S.G. Falkovich, V.A. Ivanov, V.M. Nazarychev, A. V Lyulin, Computer Simulation of Asphaltenes 1, *Pet. Chem.* 58 (2018) 983–1004. <https://doi.org/10.1134/S0965544118120149>.
- [51] J.N. Canongia Lopes, J. Deschamps, A.A.H. Pádua, Modeling Ionic Liquids Using a Systematic All-Atom Force Field, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 2038–2047. <https://doi.org/10.1021/jp0362133>.
- [52] H.C.. Dommert F, Wendler K, Berger R, Delle Site L, Force fields for studying the structure and dynamics of ionic liquids: a critical review of recent developments, *Chemphyschem.* 13(7) (n.d.) 1625–37. <https://doi.org/10.1002/cphc.201100997>. Epub 2012 Feb 17.
- [53] D. Bedrov, J.P. Piquemal, O. Borodin, A.D. MacKerell, B. Roux, C. Schröder, Molecular

- Dynamics Simulations of Ionic Liquids and Electrolytes Using Polarizable Force Fields, *Chem. Rev.* 119 (2019) 7940–7995. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00763>.
- [54] P. Nancarrow, N. Mustafa, A. Shahid, V. Varughese, U. Zaffar, R. Ahmed, N. Akther, H. Ahmed, I. Alzubaidy, S. Hasan, Y. Elsayed, Z. Sara, Technical Evaluation of Ionic Liquid-Extractive Processing of Ultra Low Sulfur Diesel Fuel, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 10843–10853. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b02825>.
- [55] B.S. Lee, S.T. Lin, Prediction of phase behaviors of ionic liquids over a wide range of conditions, *Fluid Phase Equilib.* 356 (2013) 309–320. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.07.046>.
- [56] M. Diedenhofen, A. Klamt, COSMO-RS as a tool for property prediction of IL mixtures-A review, *Fluid Phase Equilib.* 294 (2010) 31–38. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.02.002>.
- [57] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21. (1975) 1086–1099. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690210607>.
- [58] A. Fredenslund, R.L. Jones, J.M. Prausnitz, Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures, *AIChE J.* 21 (1975) 1086–1099. <https://doi.org/10.1002/aic.690210607>.
- [59] D.S. Abrams, J.M. Prausnitz, Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems, *AIChE J.* 21. (1975) 116–128. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/aic.690210115>.
- [60] Z. Lei, J. Zhang, Q. Li, B. Chen, UNIFAC model for ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 2697–2704. <https://doi.org/10.1021/ie801496e>.
- [61] A.J. Staverman, The entropy of high polymer solutions. Generalization of formulae, *Recl. Des Trav. Chim. Des Pays-Bas.* 69 (1950) 163–174. <https://doi.org/10.1002/recl.19500690203>.
- [62] A. Bondi, A Correlation of the Entropy of Fusion of Molecular Crystals with Molecular Structure, *Chem. Rev.* 67 (1967) 565–580. <https://doi.org/10.1021/cr60249a003>.
- [63] G.M. Wilson, Vapor-Liquid Equilibrium. XI. A New Expression for the Excess Free Energy of Mixing., *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 127–130.
- [64] Y. Song, C.-C. Chen, Symmetric Electrolyte Nonrandom Two-Liquid Activity Coefficient Model., *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 7788–7797.
- [65] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures., *AIChE J.* 14 (1968) 135–144.
- [66] Z. Li, Thermodynamic Modelling of Liquid – liquid Equilibria Using the Nonrandom Two-Liquid Model and Its Applications, (2015) 172.
- [67] J. Chen, J. Mi, W. Fei, Z. Li, Liquid-liquid equilibria of quaternary and quinary systems including sulfolane at 298.15 K., *J. Chem. Eng. Data.* 46 (2001) 169–171.
- [68] H. Berendsen, D. Vandespoel, R. Vandrunen, GROMACS: a messagepassing parallel molecular dynamics implementation, *Comput. Phys. Commun.* 91 (1995) 43–56.
- [69] T. Köddermann, D. Paschek, R. Ludwig, Molecular dynamic simulations of ionic liquids: A reliable description of structure, thermodynamics and dynamics, *ChemPhysChem.* 8 (2007) 2464–2470. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700552>.
- [70] L. Zhang, M.L. Greenfield, Effects of Polymer Modification on Properties and Microstructure of Model Asphalt Systems, *Energy and Fuels.* (2008) 3363–3375. <https://doi.org/10.1021/ef700699p>.
- [71] K. Sonibare, L. Rathnayaka, L. Zhang, Comparison of CHARMM and OPLS-aa forcefield predictions for components in one model asphalt mixture, *Constr. Build. Mater.* 236 (2020) 117577. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117577>.
- [72] P. Arenas, I. Suárez, B. Coto, Combination of molecular dynamics simulation, COSMO-RS, and experimental study to understand extraction of naphthenic acid, *Sep. Purif. Technol.* 280 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119810>.
- [73] W.G. Hoove, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A.* 31 (1985).
- [74] A. Parrinello, M. and Rahman, Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method, *J. Appl. Phys.* 52 (1981) 7182–7190. <https://doi.org/10.1063/1.328693>.
- [75] G. Anderson, R. Miller, A. Goodwin, Static dielectric constants for liquid water from 300 K to 350 K at pressures to 13 MPa using a new radiofrequency resonator, *J. Chem. Eng. Data.* 45 (2000) 549–554. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/je9903092>.

- [76] B. Coto, I. Suárez, M.J. Tenorio, S. Nieto, N. Alvarez, J.L. Peña, Oil acidity reduction by extraction with imidazolium ionic liquids: Experimental, COSMO description and reutilization study, *Sep. Purif. Technol.* 254 (2021) 117529. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117529>.
- [77] T.G.A. Youngs, C. Hardacre, Application of static charge transfer within an ionic-liquid force field and its effect on structure and dynamics, *ChemPhysChem.* 9 (2008) 1548–1558. <https://doi.org/10.1002/cphc.200800200>.
- [78] M.R. Islam, Y. Hao, M. Wang, C.C. Chen, Prediction of Asphaltene Precipitation in Organic Solvents via COSMO-SAC, *Energy and Fuels.* 31 (2017) 8985–8996. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01129>.
- [79] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 16593–16600. <https://doi.org/10.1021/jp047480r>.
- [80] O. Borodin, Polarizable force field development and molecular dynamics simulations of ionic liquids, *J. Phys. Chem. B.* 113 (2009) 11463–11478. <https://doi.org/10.1021/jp905220k>.

Anexos:

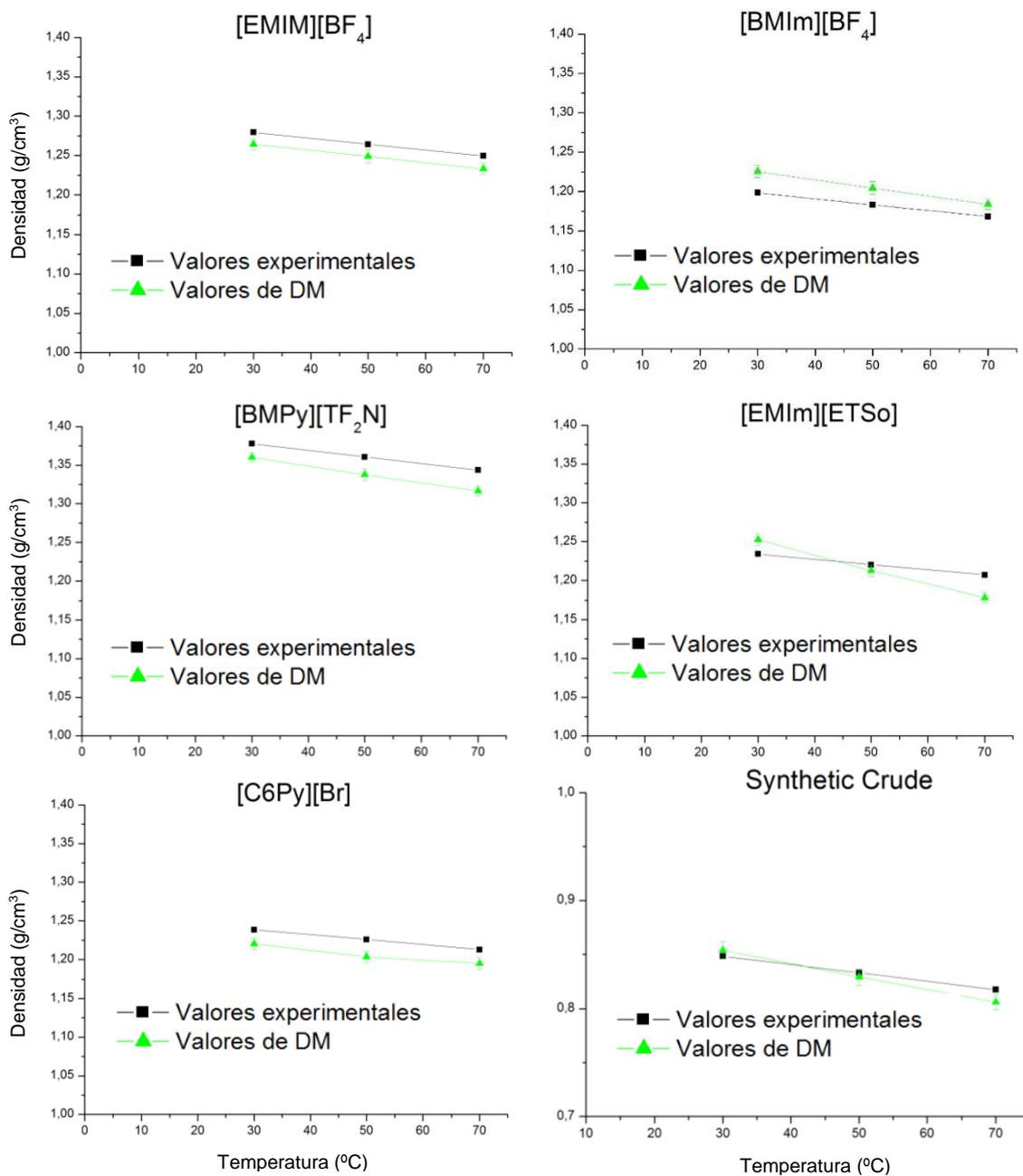
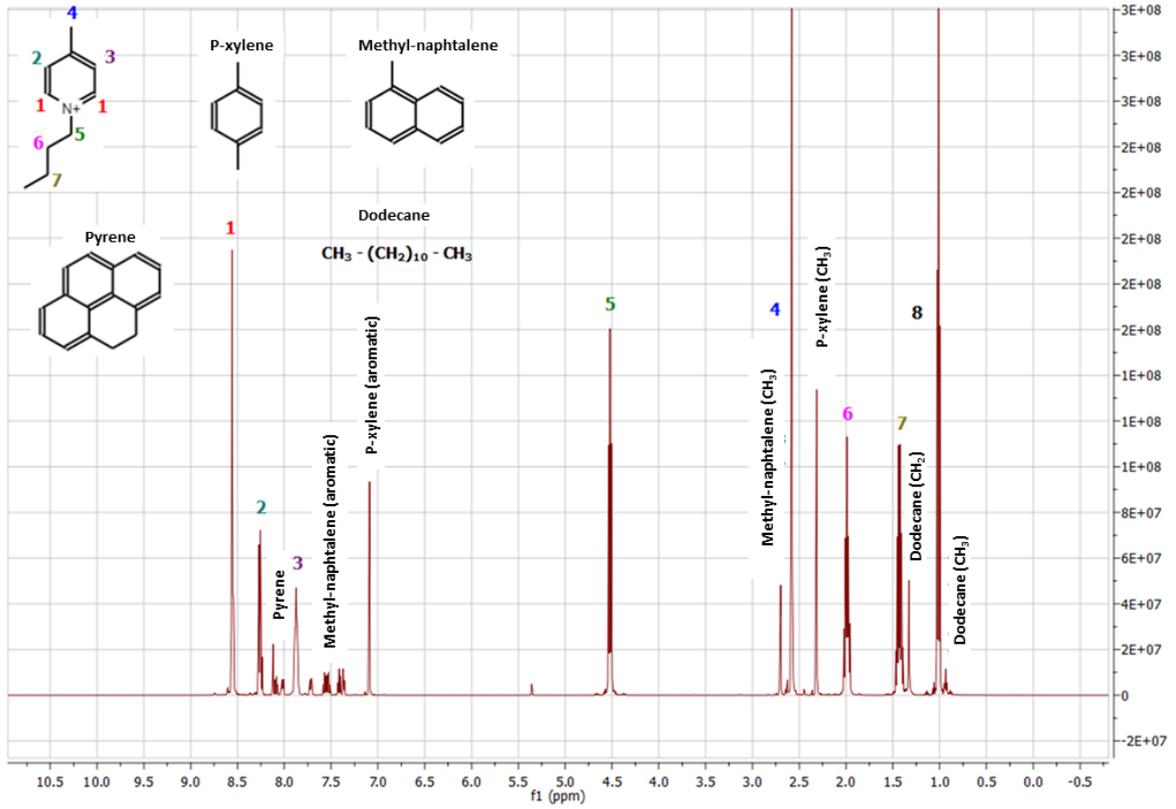
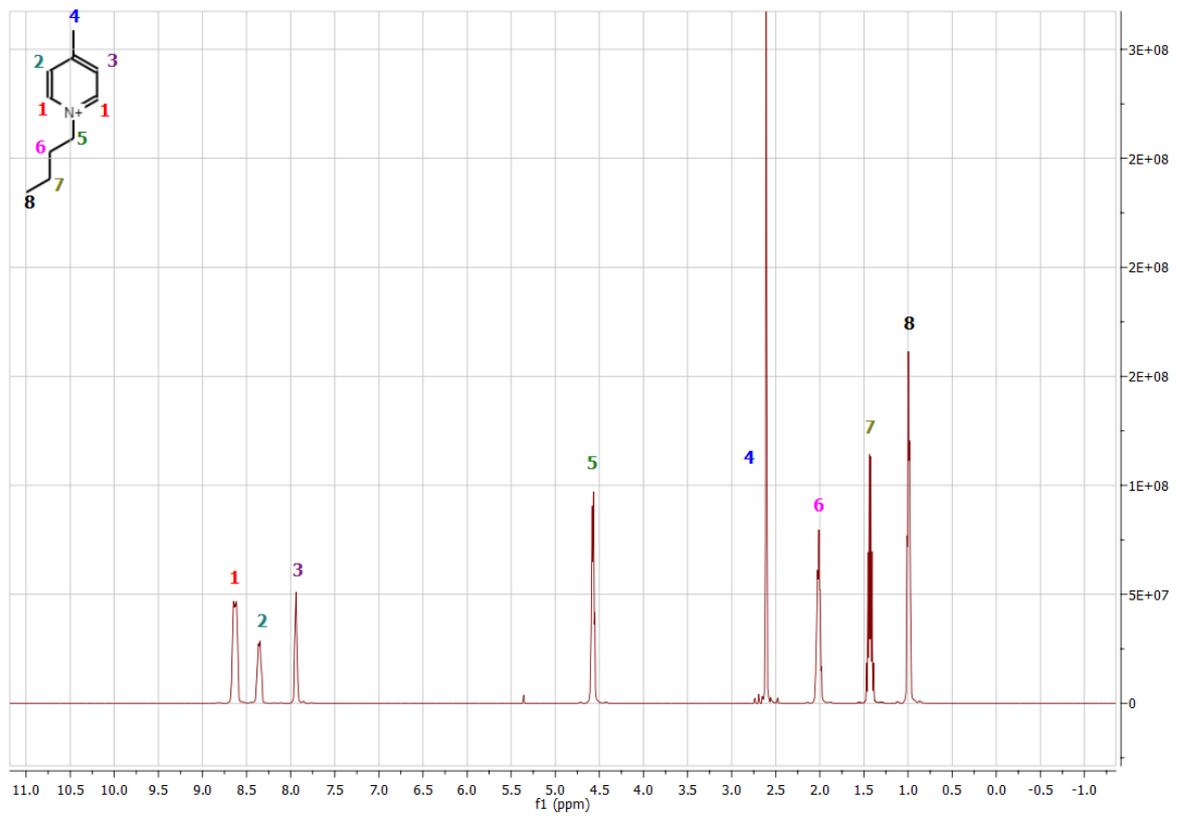


Figura A4.1. Valores experimentales y teóricos de la dinámica molecular de la densidad en función de la temperatura para cada líquido iónico y crudo sintético

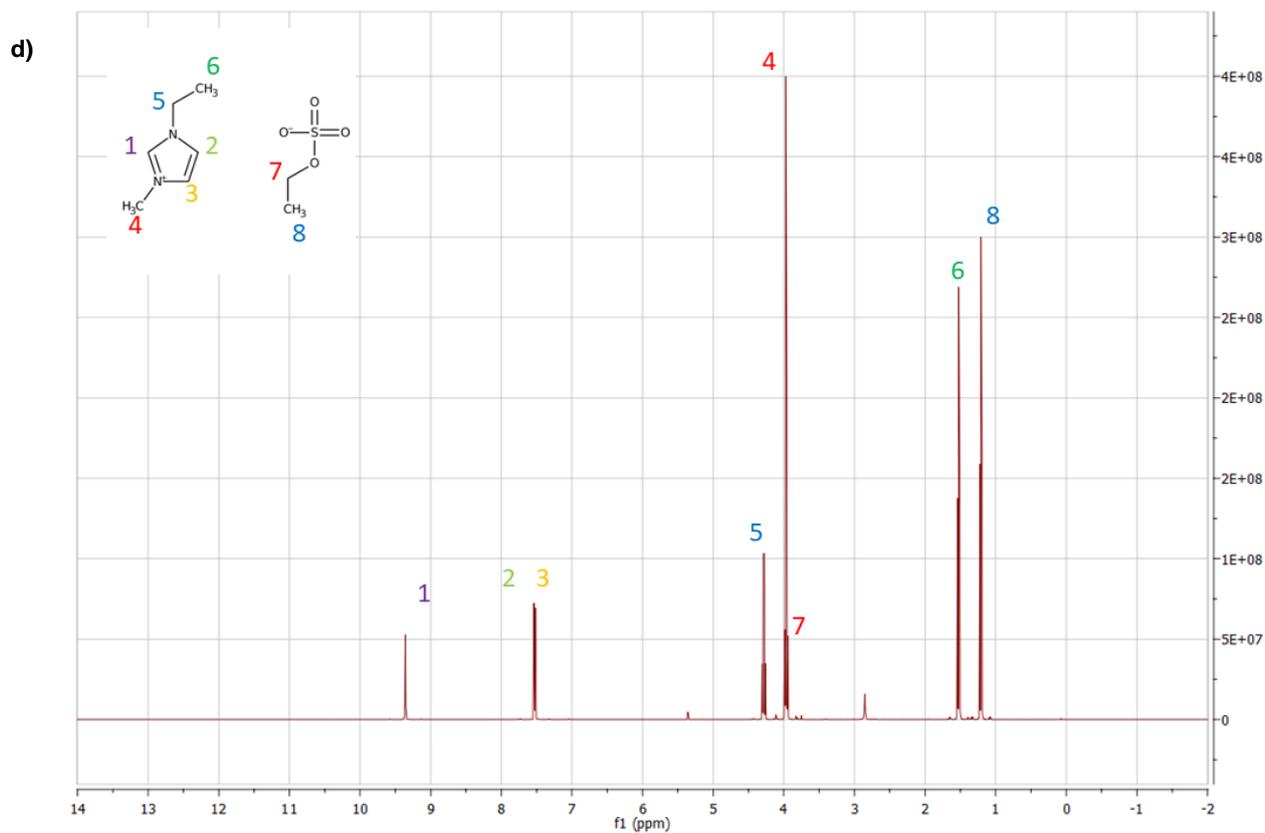
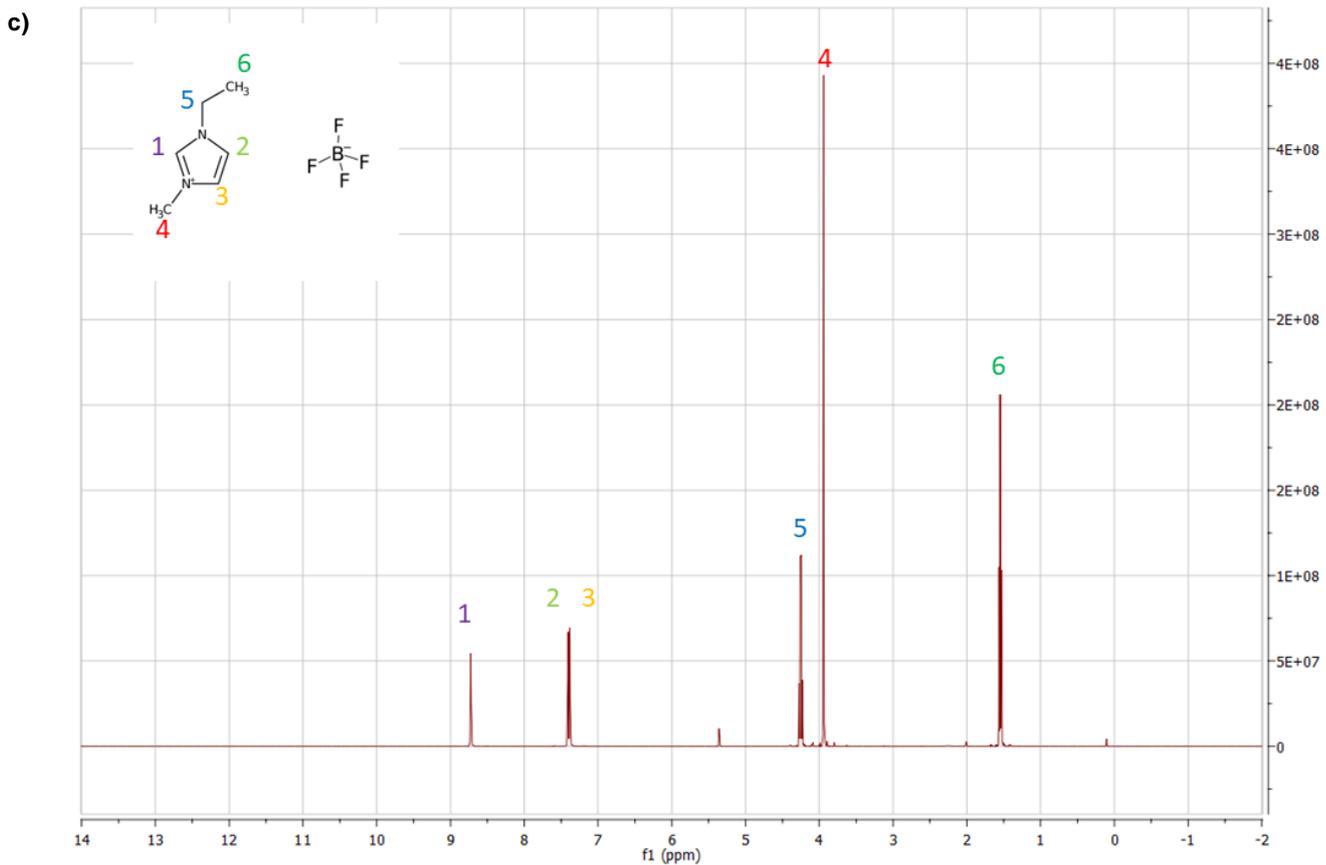
a)

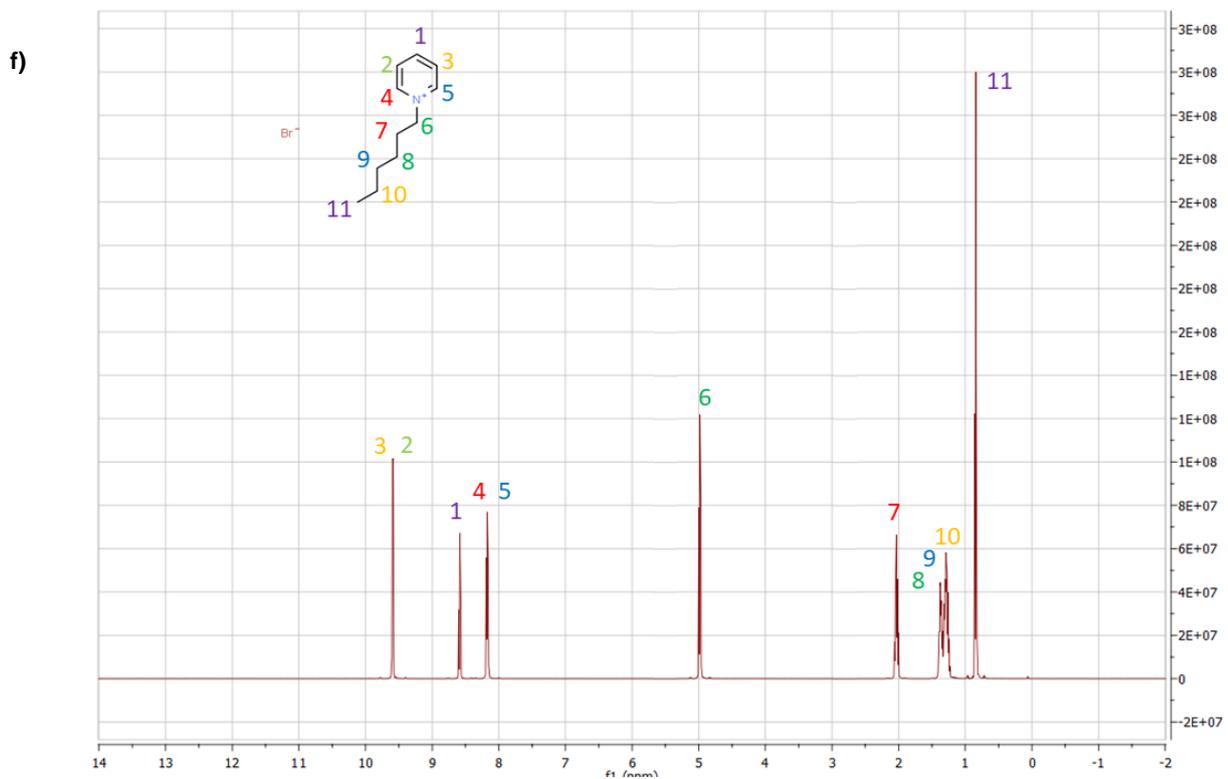
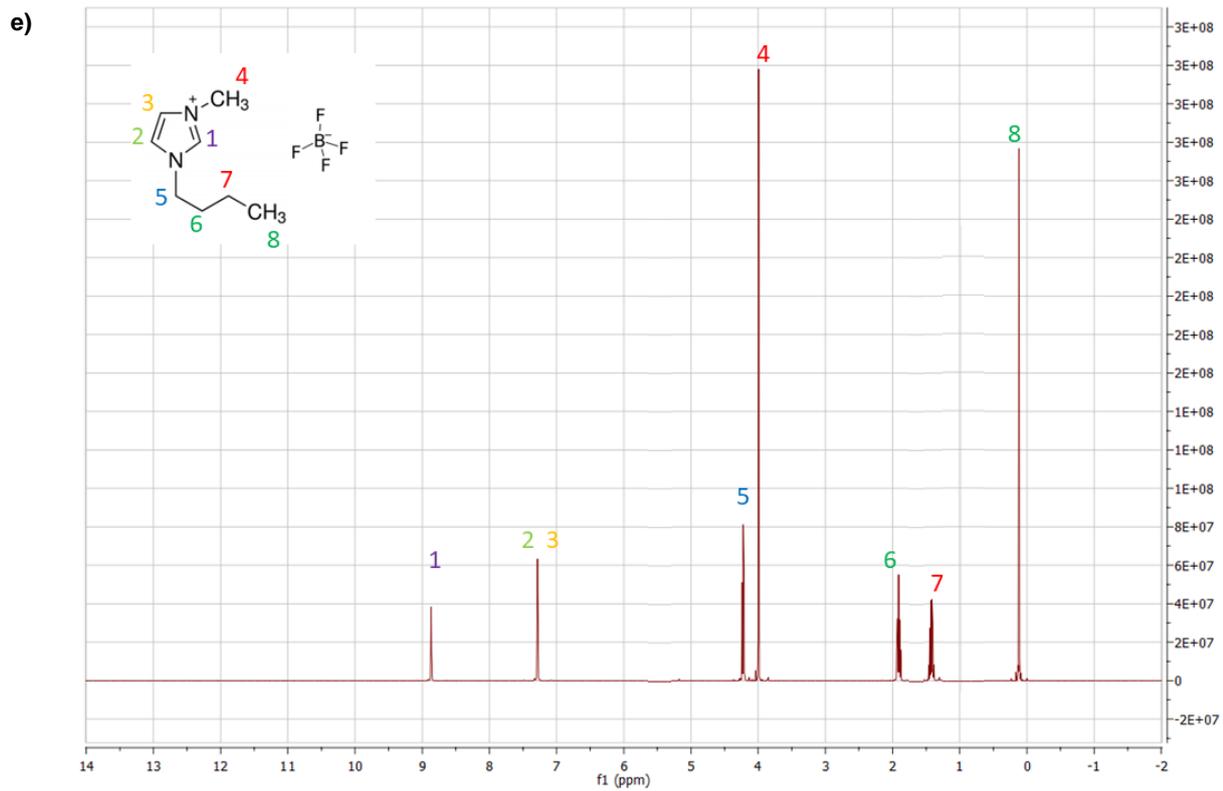


b)



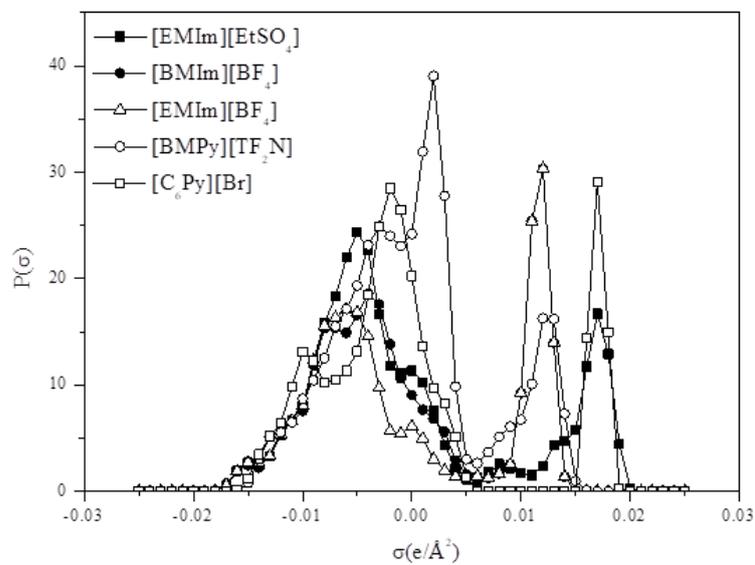
# CAPÍTULO 4



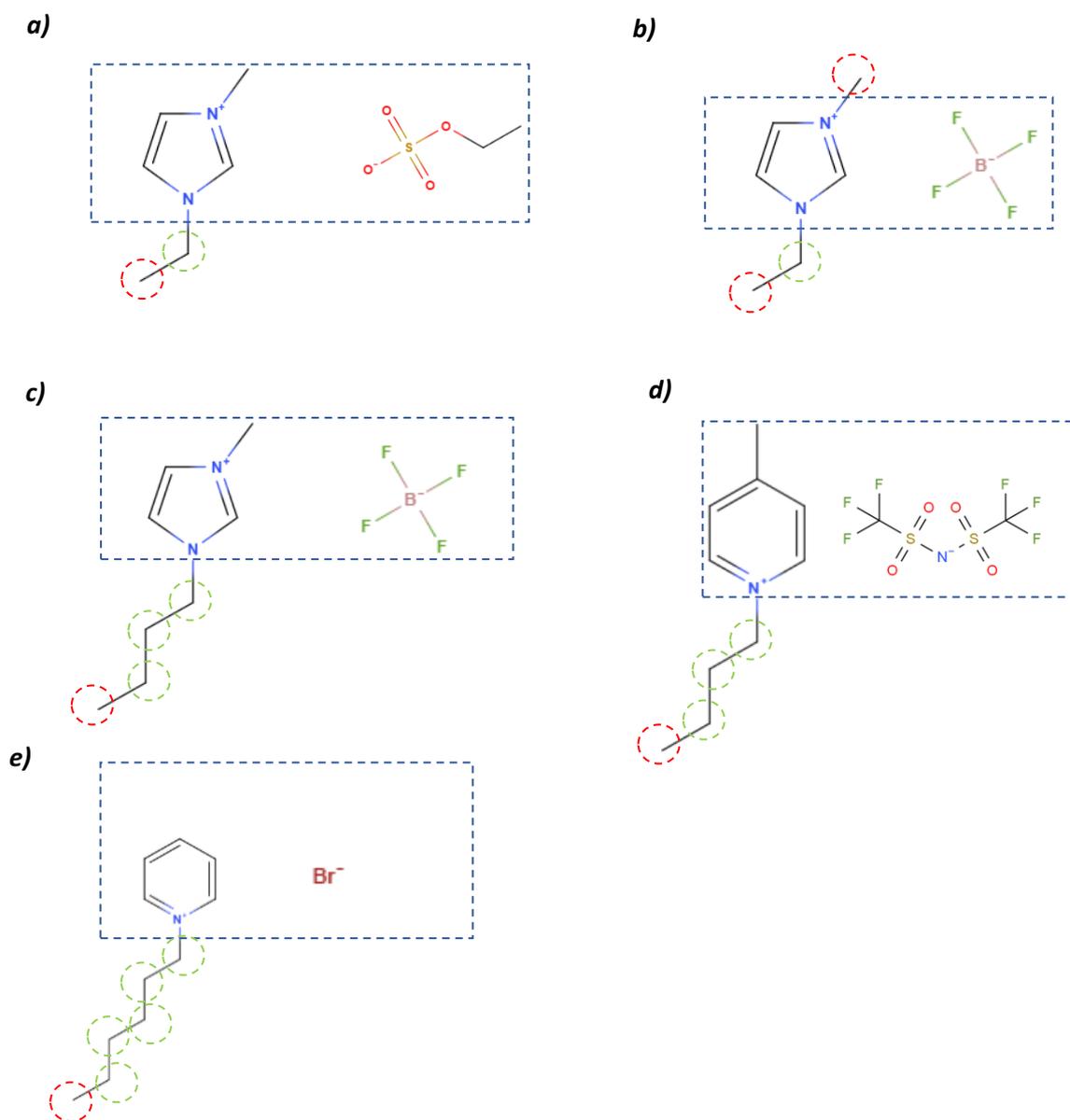


## CAPÍTULO 4

**Figura A4.4.** a) espectro de resonancia magnética del crudo sintético. b) espectro de resonancia magnética del líquido iónico [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. c) Espectro RMN del [EMIm][BF<sub>4</sub>]. d) Espectro RMN del [EMIm][EtSO<sub>4</sub>], e) Espectro RMN del [BMIm][BF<sub>4</sub>], f) Espectro RMN del [C<sub>6</sub>Py][Br].



**Figura A4.5.** Perfil  $\sigma$  de cada líquido iónico utilizado para la simulación COSMO-SAC



**Figura A4.6.** Definición de grupos de UNIFAC de cada LI: a) [EMIm][EtSO<sub>4</sub>], b) [EMIm][BF<sub>4</sub>], c) [BMIIm][BF<sub>4</sub>], d) [BMPy][TF<sub>2</sub>N] y e) [C<sub>6</sub>Py][Br].

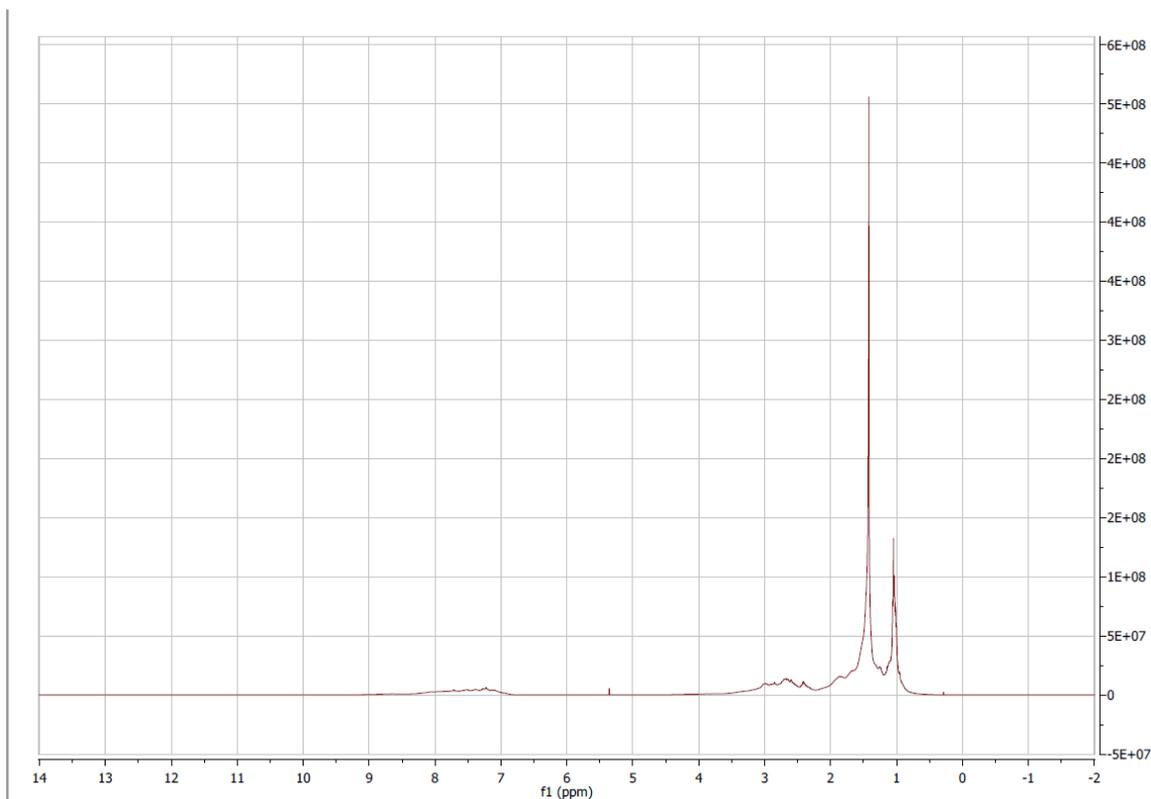


Figura A4.7. Análisis de <sup>1</sup>H-RMN de la base lubricante

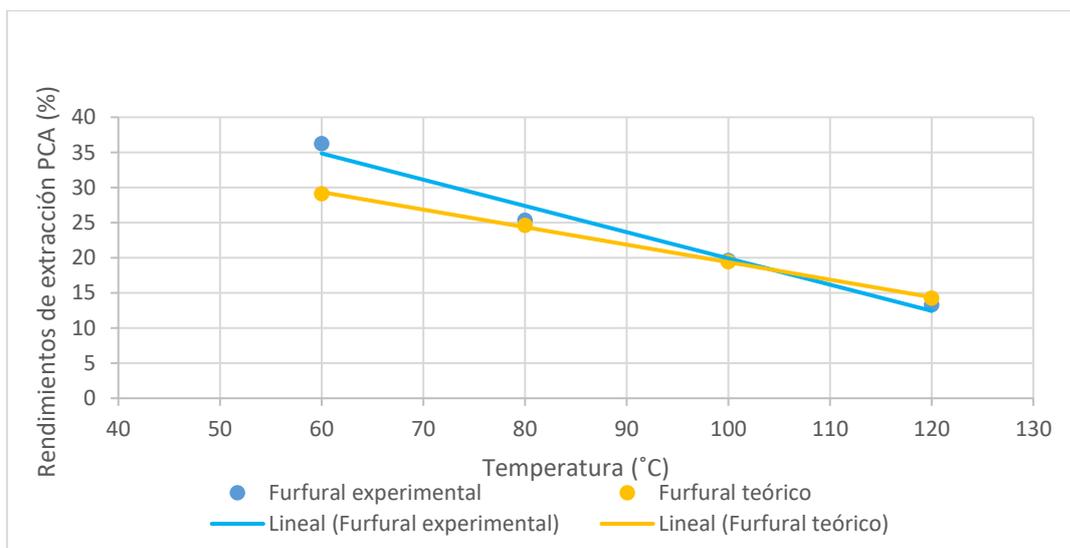


Figura A4.8. Comparativa de los datos experimentales con los ajustados usando el método NRTL

Tabla A4.2. Gravedad específica, peso molecular, y volumen de los distintos líquidos iónicos obtenido por Turbomole

Líquido iónico	Gravedad específica (gm/cc)	Peso molecular (g/mol)	CSAVL
[EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]	1,2762	236,29	274,86
[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	1,3309	197,97	225,49
[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	1,2350	226,02	268,70
[BMPy][TF <sub>2</sub> N]	1,4819	430,39	424,26
[C <sub>6</sub> py][Br]	1,2465	258,20	299,36

**Tabla A4.3.** Valores para el perfil sigma incluidos en COSMO-SAC SGPRF1

Valor/IL	[EMIm][esto <sub>4</sub> ]	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	[C <sub>6</sub> Py][Br]
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0
8	0,022	0,022	0,082	0	0
9	0,572	0,572	0,74	0	0
10	1,901	1,901	1,996	0,067	0,166
11	2,716	2,716	2,441	0,798	1,242
12	2,665	2,665	2,22	3,061	3,48

**CAPÍTULO 4**

Valor/IL	[EMIm][esto <sub>4</sub> ]	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	[C <sub>6</sub> Py][Br]
1	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0
8	0,022	0,022	0,082	0	0
9	0,572	0,572	0,74	0	0
10	1,901	1,901	1,996	0,067	0,166
11	2,716	2,716	2,441	0,798	1,242
12	2,665	2,665	2,22	3,061	3,48

**Tabla A4.4.** Valores para el perfil sigma incluidos en COSMO-SAC SGPRF2

Valor/IL	[EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	[C <sub>6</sub> Py][Br]
1	3,316	3,316	3,4	5,132	5,184
2	5,306	5,306	5,719	5,523	6,425
3	6,643	6,643	6,56	6,479	9,832
4	8,055	8,055	7,564	8,68	13,123
5	12,317	12,317	11,831	10,433	12,244
6	15,917	15,571	15,356	12,529	10,214
7	18,307	16,342	15,34	15,519	10,541
8	21,961	17,105	14,893	17,143	11,314
9	24,368	16,862	16,554	19,345	13,163
10	22,684	14,574	18,598	23,145	18,437
11	16,614	9,751	17,579	24,924	24,91
12	11,765	5,725	13,832	24,013	28,492

**Tabla A4.5.** Valores para el perfil sigma incluidos en COSMO-SAC SGPRF3

Valor/IL	[EMIm][EtSO <sub>4</sub> ]	[EMIm][BF <sub>4</sub> ]	[BMIm][BF <sub>4</sub> ]	[BMPy][Tf <sub>2</sub> N]	[C <sub>6</sub> Py][Br]
1	11,144	5,444	10,6	23,066	26,43
2	11,323	6,121	9,047	24,211	20,249
3	10,261	4,965	7,655	31,932	13,616
4	7,551	2,992	6,834	39,053	9,731
5	4,369	1,965	5,618	27,775	8,257
6	2,174	1,399	2,914	9,861	5,116

<b>7</b>	1,121	1,41	1,606	3,014	1,349
<b>8</b>	0,945	1,427	1,427	2,626	0,019
<b>9</b>	1,786	1,274	1,274	3,691	0
<b>10</b>	2,545	1,669	1,669	5,133	0
<b>11</b>	2,17	2,526	2,526	6,073	0
<b>12</b>	1,714	9,267	9,267	6,752	0

**Tabla A4.6.** Valores para el perfil sigma incluidos en COSMO-SAC SGPRF4

Valor/IL	[emim][EtSO <sub>4</sub> ]	[emim][BF <sub>4</sub> ]	[bmim][BF <sub>4</sub> ]	[bmpy][Tf <sub>2</sub> N]	[C <sub>6</sub> py][Br]
<b>1</b>	1,517	25,404	25,404	10,097	0
<b>2</b>	2,343	30,325	30,325	16,266	0
<b>3</b>	4,368	13,991	13,991	16,193	0
<b>4</b>	4,705	1,373	1,373	7,283	0
<b>5</b>	5,743	0	0	0,977	0,006
<b>6</b>	11,729	0	0	0,103	14,403
<b>7</b>	16,697	0	0	0	29,081
<b>8</b>	12,89	0	0	0	14,975
<b>9</b>	4,421	0	0	0	0,291
<b>10</b>	0,253	0	0	0	0
<b>11</b>	0	0	0	0	0
<b>12</b>	0	0	0	0	0

Para el parámetro SGPRF5 todos los valores son 0 en los distintos líquidos iónicos.

## CAPÍTULO 4

**Tabla A4.7.** Fracción molar obtenida a 80 °C en los resultados experimentales para cada uno de los compuestos presentes en la alimentación. Donde  $x_i$  es la composición del compuesto  $i$  en la alimentación (F), solvente (D), refinado (R) o extracto (E) en la mezcla experimental (exp) o para el COSMO-SAC (COSMO) y UNIFAC.

		$x_i^F$	$x_i^D$	$x_{i,exp}^R$	$x_{i,exp}^E$	$x_{i,COSMO}^R$	$x_{i,COSMO}^E$	$x_{i,UNIFAC}^R$	$x_{i,UNIFAC}^E$
[EMIm][EtSO4]	n-dodecane	0,5925	0	0,8295	0,0109	0,6218	0,0016	0,6342	0,0003
	M-Naftalene	0,1267	0	0,0418	0,0240	0,1026	0,0426	0,1104	0,0181
	P-xylene	0,2659	0	0,1172	0,0222	0,2606	0,0264	0,2444	0,0556
	Pirene	0,0149	0	0,0116	0,01	0,0150	0,0008	0,0104	0,0074
	IL	0	1	0	0,946	0	0,9285	0,0005	0,9184
[EMIm][BF4]	n-dodecane	0,5925	0	0,8185	0,0059	0,5989	0,0000	0,6378	0,0014
	M-Naftalene	0,1267	0	0,0495	0,0227	0,1207	0,0095	0,1148	0,0112
	P-xylene	0,2659	0	0,1171	0,0255	0,2655	0,0043	0,2324	0,0624
	Pirene	0,0149	0	0,0130	0,0070	0,0150	0,0000	0,0141	0,0022
	IL	0	1	0	0,9390	0	0,9860	0,0009	0,9226
[BMIm][BF4]	n-dodecane	0,5929	0	0,8317	0,0136	0,607	0,0002	0,7024	0,0093
	M-Naftalene	0,1267	0	0,0437	0,0370	0,1140	0,0225	0,1109	0,0283
	P-xylene	0,2659	0	0,1119	0,0425	0,2639	0,0122	0,1721	0,1500
	Pirene	0,0149	0	0,0109	0,0110	0,0150	0,0002	0,0133	0,0046
	IL	0	1	0	0,8963	0	0,9649	0,001	0,8076
[BMPy][TF2N]	n-dodecane	0,5929	0	0,8608	0,0255	0,6718	0,0152	0,8819	0,0375
	M-Naftalene	0,1267	0	0,0321	0,0706	0,0660	0,1451	0,0363	0,1325
	P-xylene	0,2659	0	0,0977	0,0675	0,2477	0,1050	0,0771	0,3116
	Pirene	0,0149	0	0,0075	0,0167	0,0146	0,0045	0,0003	0,0211
	IL	0	1	0	0,8198	0,0001	0,7301	0,0042	0,4972
[C6Py][Br]	n-dodecane	0,5925	0	0,8363	0,0190	0,6224	0,0043	0,6166	0,0227
	M-Naftalene	0,1267	0	0,0424	0,0299	0,1054	0,0423	0,1143	0,0123
	P-xylene	0,2659	0	0,1098	0,0278	0,2573	0,0348	0,2541	0,0412
	Pirene	0,0149	0	0,0097	0,0093	0,0149	0,0011	0,0147	0,0015
	IL	0	1	0	0,9312	0	0,9174	0,0001	0,9222

**Tabla A4.8.** Valores de desplazamiento donde encontramos cada componente en el 1H-RMN de la base lubricante

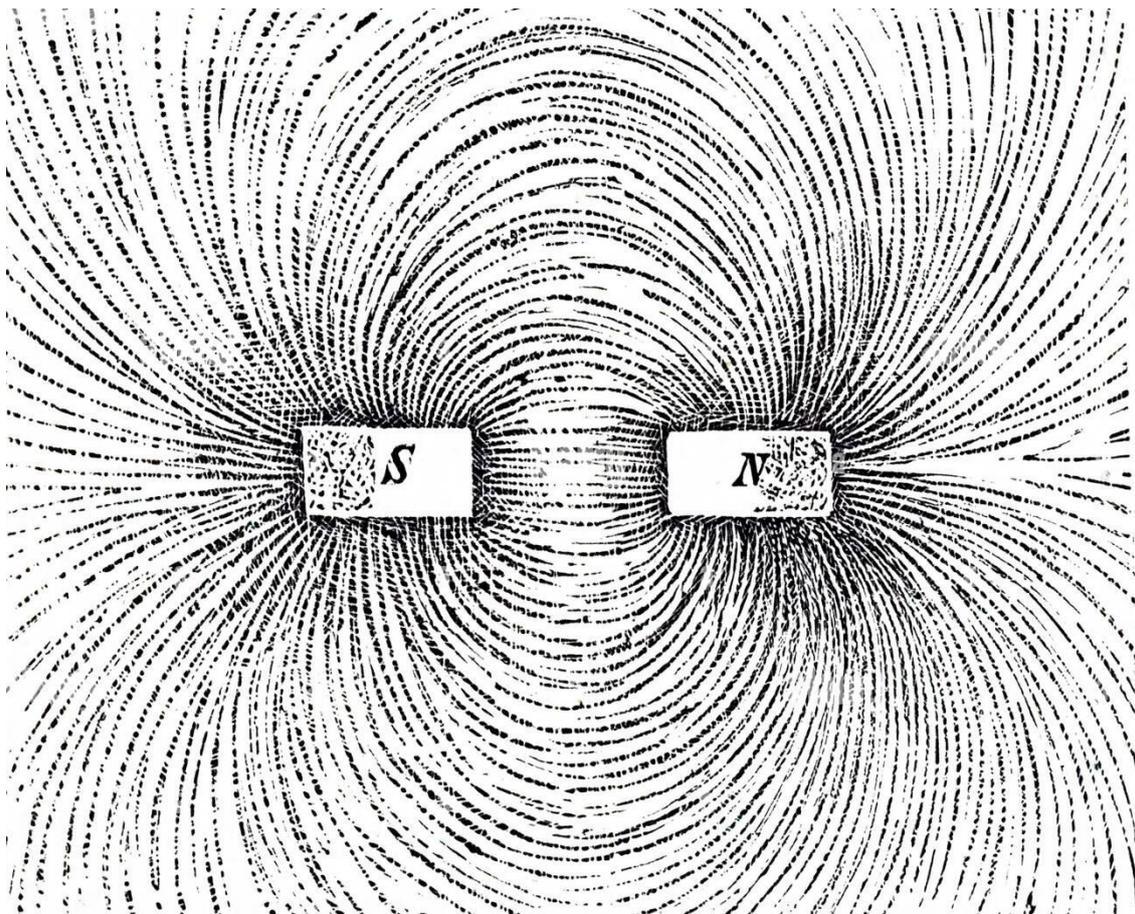
Tipo de Hidrógeno	Rango f1 (ppm)
H-poliaromático	9 – 7,26
H-diaromático	7,26 – 7,05
H-monoaromático	7,05 – 6,5
Alifáticos (CH)	4 – 1,8
Alifáticos (CH <sub>2</sub> )	1,8 – 1,06
Alifáticos (CH <sub>3</sub> )	1,06 – 0,5

# Capítulo 5

---

Extracción líquido-líquido de compuestos poliaromáticos con el uso de líquidos iónicos magnéticos

---



# Índice

Resumen .....	247
1. Introducción .....	248
1.1 Líquidos iónicos magnéticos .....	248
1.2 Usos de los líquidos iónicos magnéticos .....	248
1.3 Viscosidad de los LIM .....	249
2. Metodología experimental .....	251
2.1 Materiales .....	251
2.2 Síntesis de los líquidos iónicos .....	253
2.3 Experimentos de extracción líquido-líquido .....	254
2.4 Condiciones de análisis.....	257
2.5 Medida de viscosidades .....	258
3. Resultados experimentales .....	260
3.1 Resultados de los experimentos de extracción.....	260
3.2 Caracterización reológica líquidos iónicos .....	265
4. Conclusiones .....	272
Bibliografía.....	274
Anexos:.....	276

## Resumen

Los líquidos iónicos magnéticos (LIM) han generado recientemente una cascada de aplicaciones innovadoras en numerosas áreas de la química y biología. Estos líquidos iónicos (LIs) incorporan un componente paramagnético dentro del catión o del anión, lo que les hace tener una fuerte respuesta hacia la aplicación de campos magnéticos sobre ellos. El diseño estructural de estos LIM ha producido compuestos que son magnetoactivos y tienen propiedades fisicoquímicas únicas, como por ejemplo momentos magnéticos elevados, la capacidad de solvatar una amplia gama de moléculas y hidrofobicidad mejorada. La capacidad de los LIs de diseño y de cambios en la estructura junto a las propiedades paramagnéticas de los LIM han permitido tecnologías basadas en imanes donde se puede extraer rápidamente la fase de trabajo compuesta por el LIM, o apuntar directamente a los analitos de interés.

En este capítulo, se sintetizarán dos LIM, y estos serán usados en el desarrollo de técnicas extractivas para la disminución de la concentración de poliaromáticos en bases lubricantes. Como se explicó en el capítulo anterior, a nivel de la Unión Europea se han desarrollado nuevas legislaciones, que tienen como objetivo reducir los niveles de compuestos poliaromáticos en las bases lubricantes debido a su efecto nocivo para la salud. Los LIM tienen la ventaja respecto a los usados anteriormente que su poder magnético puede permitir una separación mucho más rápida. Esto es crucial, pues al ser las bases lubricantes altamente viscosas, puede llevar a que los tiempos de separación sean inviables a nivel industrial. En este capítulo se presentan nuevos datos experimentales de extracción líquido-líquido con el uso de LIM para la extracción de compuestos poliaromáticos de un crudo sintético.

Con el objetivo de aumentar el rendimiento de extracción de los LIM, se plantea la posibilidad de incluir el uso de surfactantes durante la extracción. El uso de surfactantes puede reducir la tensión superficial entre los dos líquidos y mejorar la difusión del LIM en el crudo y la captura de moléculas poliaromáticas. Se analizará el uso de dos surfactantes distintos como son Optima y Triton-X y su influencia en el rendimiento alcanzado.

### 1. Introducción

#### 1.1 Líquidos iónicos magnéticos

Tras su descubrimiento hace más de un siglo, los líquidos iónicos (LIs) han contribuido a avances significativos en la química. Como se ha ido explicando a lo largo de la tesis, los LIs son sales líquidas a temperatura ambiente que exhiben puntos de fusión por debajo de los 100 °C [1,2]. Los LIs poseen una serie de propiedades fisicoquímicas ventajosas que incluyen una presión de vapor insignificante a temperatura ambiente, alta estabilidad térmica, una ventana electroquímica amplia y propiedades de solvatación ajustables.

Recientemente, se ha desarrollado una nueva subclase de LIs conocida como líquidos iónicos magnéticos (LIM) [3], siendo objeto de gran interés para su aplicación en numerosos procesos fisicoquímicos y analíticos. Estos solventes magnéticos se producen mediante la incorporación de un componente paramagnético en el catión o el anión en la estructura del LI [4–6]. Los LIM tienen propiedades fisicoquímicas parecidas a las de los LIs convencionales y al mismo tiempo muestran una fuerte respuesta atractiva a la presencia de campos magnéticos externos. A menudo, están formados por iones de metales de transición como el hierro o el níquel o lantánidos. El comportamiento paramagnético del LIM 1-butil-3-metilimidazolio ([BMIm][FeCl<sub>4</sub>]) tetracloroferrato (III) fue mostrado por primera vez por Hayashi y sus colaboradores usando magnetometría de interferencia cuántica “superconducting quantum interference device” (SQUID) [6]. Este descubrimiento fue significativo porque anterior a él se creía que los LIs basados en metales carecían de las interacciones de largo alcance responsables de los fenómenos paramagnéticos. Posteriormente a este descubrimiento, se prepararon LIM basados en otros metales de transición, como el manganeso [7] y el cobalto [8], demostrándose que se formaban líquidos paramagnéticos. Los lantánidos también fueron incluidos y estudiados con metales como el neodimio [9], el gadolinio [7] y el disprosio [10]. El uso de metales de transición dio como resultado la obtención de LIMs luminiscentes con momentos magnéticos considerablemente más altos.

Aunque las primeras investigaciones en LIM fueron orientadas hacia la síntesis y los estudios fundamentales, las propiedades paramagnéticas y la capacidad de ajuste estructural de los LIM han sido una inspiración para nuevas tecnologías basadas en imanes. A diferencia de los ferrofluidos que requieren partículas magnéticas suspendidas para transmitir propiedades magnéticas al material, los LIM no tienen partículas en suspensión y existen como solventes magnéticos puros [3,10]. Al modificar la estructura química del catión o anión, los LIM pueden diseñarse para que posean propiedades fisicoquímicas deseables en aplicaciones específicas. Por ejemplo, la funcionalización de los LIM con cadenas alifáticas largas para impartir carácter hidrofóbico permite su uso en sistemas de extracción acuosos.

#### 1.2 Usos de los líquidos iónicos magnéticos

La extracción líquido-líquido es una de las técnicas donde más se ha estudiado la utilización de LIM. Como se ha visto durante esta tesis los LI convencionales pueden verse como

alternativa a los solventes orgánicos inflamables o tóxicos empleados en distintos procesos de extracción líquido-líquido. Sin embargo, los procesos de producción con LI clásicos generalmente van a requerir de costosos procesos de separación de fases como una centrifugación o el diseño de un gran decantador para aislar la fase del extracto enriquecida con analitos después de la extracción. Además de las propiedades deseables de los LI convencionales (por ejemplo, presión de vapor baja a temperatura ambiente), los LIM exhiben propiedades paramagnéticas que pueden aprovecharse para un control y/o recuperación precisos del solvente mediante la aplicación de un campo magnético. De esa forma varios autores han estudiado estas extracciones líquido-líquido usando LIM. Por ejemplo Jiang y sus colaboradores utilizaron el ácido 1-butírico-3-metilimidazolio tetracloroferrato(III) para la extracción oxidativa de benzotiofeno (BT) de una muestra de aceite sintético [11]. Utilizando ese LIM como solvente extractor y catalizador para la oxidación, se logró el 100% de eliminación de BT después de 10 min de agitación. Tras la agitación el LIM fue rápidamente separado del aceite por la aplicación de un campo magnético. Posteriormente el LIM fue destilado para eliminar los componentes extraídos, y mostrando que el líquido extractor podía reutilizarse hasta tres veces para eliminar con éxito más del 90 % de las moléculas de BT en la muestra de aceite. Otro autor investigó el uso de tres LIM que contienen Fe(III), como son el, 1-butilpiridinio tetracloroferrato(III) ([BPY][FeCl<sub>4</sub>]), 1-butil-1-metilpirrolidinio tetracloroferrato(III) ([BMPL][FeCl<sub>4</sub>]) y 1-butil-3-metilimidazolio tetracloroferrato(III) [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] para la extracción de asfaltenos a partir de residuos obtenidos de la licuefacción directa del carbón [12]. Tras realizar el proceso de extracción, se encontró que el ([BPY][FeCl<sub>4</sub>]) es el LIM que presenta un mayor rendimiento extractivo para los asfaltenos. El LIM ([BPY][FeCl<sub>4</sub>]) fue empleado por otros investigadores en el proceso de extracción líquido-líquido de compuestos orgánicos de azufre de un aceite sintético [13]. El método extractivo proporcionó una eliminación eficiente del BT, del dibenzotiofeno (DBT) y del 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT). En otras investigaciones donde también se han utilizado compuestos de base imidazolio, estos han sido utilizados para extracciones de moléculas aromáticas que contenían azufre. El [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] y el [BDMIm][FeCl<sub>4</sub>] fueron investigados como solventes extractores para la eliminación de DBT en un aceite. Después de 10 minutos de extracción utilizando los LIM, analizaron la muestra utilizando cromatografía de gases con detección de ionización de llama (GC-FID) y espectrometría de masas por cromatografía de gases (GC-MS). Los resultados mostraron que se obtiene una extracción de casi el 100 % de DBT [14].

### 1.3 Viscosidad de los LIM

La viscosidad de los LIM influye en las posibles aplicaciones prácticas de estos tanto a nivel industrial en procesos químicos como en pequeños procesos de laboratorio. Los líquidos altamente viscosos son deseables para algunas aplicaciones, como las fases estacionarias en cromatografía de gases para absorber el analito de interés, mientras que las viscosidades más bajas son preferidas, por ejemplo, para facilitar la mezcla o la transferencia de masa en las técnicas de extracción líquido-líquido. Por lo tanto, los factores que influyen en la viscosidad de

## CAPÍTULO 5

los LIM deben ser estudiados cuidadosamente al aplicar estos materiales para un propósito concreto.

En la bibliografía se encuentran investigaciones donde los autores han analizado la dependencia de la viscosidad a medida que se aumentaba la longitud de la cadena lateral alquílica. Esto se desarrolló para una serie de LIM que estaban basados en el catión imidazolio [15]. Los diferentes cationes  $[EMIm]^+$ ,  $[BMIm]^+$ ,  $[C_6MIm]^+$  y  $[C_8MIm]^+$  unidos todos al anión  $[FeCl_4]^-$  tienen como resultado de sus viscosidades un aumento paulatino de estas a medida que crece la cadena alquílica 18, 34, 45 y 77 cP, respectivamente. Otros LIM, esta vez unidos todos al anión  $[FeBr_4]^-$ , como son el  $[BMIm][FeBr_4]$ ,  $[C_6MIm][FeBr_4]$  y  $[C_8MIm][FeBr_4]$  también exhiben una viscosidad creciente con el aumento de la longitud de la cadena alifática. Aunque sintetizar un LIM cuyo catión tenga una cadena alquílica larga va a dar como resultado un compuesto más viscoso, para ciertas aplicaciones puede ser ventajoso la incorporación de grupos alquilo (por ejemplo, si se quiere mejorar la hidrofobicidad para extracciones acuosas).

Es de sobra conocido por los investigadores que la presencia de impurezas y de agua alteran la viscosidad de los LIs [16]. La mayoría de las nuevas investigaciones en este ámbito van encaminadas a la inclusión de modificaciones estructurales en los LIMs para ajustar su viscosidad de manera controlada. Se han encontrado investigaciones con LIMs de cadena alquílica larga como es el  $[P_{6,6,6,14}][FeCl_4]$ , el cual muestra una viscosidad de 4145 cP a 10 °C [17]. Si se calienta a 100 °C, la viscosidad disminuye drásticamente a 40,7 cP, la cual es comparable con el valor obtenido para  $[BMIm][FeCl_4]$  a 15 °C (41,0 cP). Si bien es posible utilizar la temperatura para trabajar con la viscosidad deseada del LIM, es más práctico enfocar la investigación hacia la selección cuidadosa de los componentes catiónicos y aniónicos que den las propiedades deseadas.

En la bibliografía se encuentran estudios donde en vez de analizar el catión analizan distintos aniones para un catión. De esa forma investigaciones como las de Santos y sus compañeros estudiaron las viscosidades de los LIMs basados en el catión  $[P_{6,6,6,14}]^+$  junto a una variedad de aniones, como son el  $[CoCl_4]^{2-}$ ,  $[MnCl_4]^{2-}$ ,  $[FeCl_4]^-$  y  $[GdCl_6]^{3-}$  [18]. Los resultados mostraron un fuerte aumento en la viscosidad cuando se pasa de  $[P_{6,6,6,14}][FeCl_4]$  a los LIM que poseen aniones doble y triplemente cargados. Rosatella y sus colaboradores también examinaron las viscosidades de los LIM basados en el catión colino combinados con los aniones  $[CoCl_4]^{2-}$ ,  $[MnCl_4]^{2-}$ ,  $[FeCl_4]^-$  y  $[GdCl_6]^{3-}$  describiendo resultados similares a los anteriores [19].

Por otro lado, recientes investigaciones han intentado complementar el uso de LIs con el uso de surfactantes para distintos procesos de mejora de crudos [20,21]. En la extracción de compuestos poliaromáticos con LIM la presencia de surfactante podría disminuir la estabilidad de las dos interfases formadas entre el LIM y el crudo, al disminuir la tensión superficial líquido/líquido. Esto conduce a que posiblemente los surfactantes sean capaces de mantener en suspensión dentro del crudo a los LIMs, mediante la formación de emulsiones o micelas. Estos LIMs tienden a ser sustancias hidrofílicas y que no se mezclan bien con compuestos orgánicos,

mejorando por ende el proceso de transporte del LIM al crudo, y esperando una mejor recuperación de compuestos aromáticos.

Vistos los potenciales usos de los LIMs como extractores de poliaromáticos encontrados en la bibliografía, en este capítulo de la tesis se van a utilizar 3 LIs diferentes como solventes extractores de un crudo sintético con alto contenido de poliaromáticos. Se analizará la influencia de dos surfactantes de diferente naturaleza en el rendimiento extractivo. Y finalmente se caracterizarán los diferentes comportamientos reológicos de cada líquido iónico con el fin de tabularlos y que puedan ser útiles a la hora de analizar que posibles usos industriales se les puede dar a esos LIs.

## 2. Metodología experimental

### 2.1 Materiales

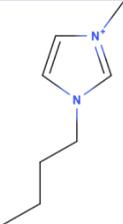
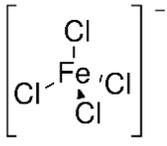
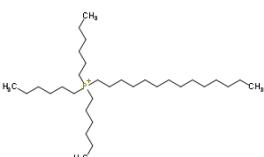
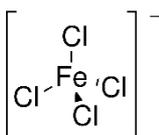
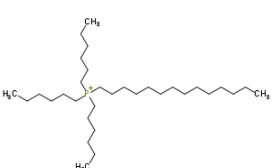
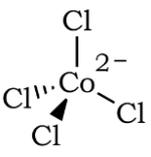
El CS (crudo sintético) fue el mismo utilizado en el anterior capítulo de la tesis con la siguiente composición en peso, 64% de n-dodecano ( $C_{12}H_{26}$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma Aldrich), 22% de p-xileno ( $C_8H_{10}$ , 99%, Alfa Aesar), 12% de 1-metilnaftaleno ( $C_{11}H_{10}$ , 97%, Acros organics), y 2% de pireno ( $C_{16}H_{10}$ , 99%, Acros Organics).

Se utilizaron tres LIs, 1-butil-3-metilimidazolio tetracloroferrato(III), [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], trihexil(tetradecil)fosfonio tetracloroferrato(III), [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>], y trihexil(tetradecil)fosfonio tetraclorocobalto(II), [P<sub>6,6,6,14</sub>][CoCl<sub>4</sub>]. El [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] fue comprado a lolitec y los otros dos LIs fueron sintetizados acorde a los métodos descritos en la bibliografía [18,22]. Además de estos tres LIs el trihexil(tetradecil)fosfonio cloruro, [P<sub>6,6,6,14</sub>][Cl], (Sigma-aldrich, >95%) fue utilizado para la síntesis del [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] y el [P<sub>6,6,6,14</sub>][CoCl<sub>4</sub>], junto a los haluros metálicos cloruro de hierro (III) (Sigma-aldrich, >99,9%) y cloruro de cobalto (II) (Sigma-aldrich, 98%). Además de estos reactivos también se utilizaron los dos surfactantes Triton-X, comprado a Janssen Chimica, y Optima (obtenido en la compañía Chryso). La concentración micelar crítica de estos dos surfactantes en el líquido iónico [BMIM][FeCl<sub>4</sub>] fue medida utilizando un conductímetro portátil CYBERSCAN510. Junto a los dos surfactantes se utilizaron partículas de hierro en polvo compradas a Sigma-aldrich, con una pureza >99%. Estas partículas se utilizarán junto a los surfactantes con el fin de mejorar su posterior separación de la fase orgánica.

La Tabla 5.1 enumera las estructuras, y características moleculares, de los LIs implementados como extractores en este trabajo. Los resultados obtenidos para las temperaturas de descomposición son muy próximos a los mostrados en bibliografía [18], mostrando que los LIMs han sido bien sintetizados.

## CAPÍTULO 5

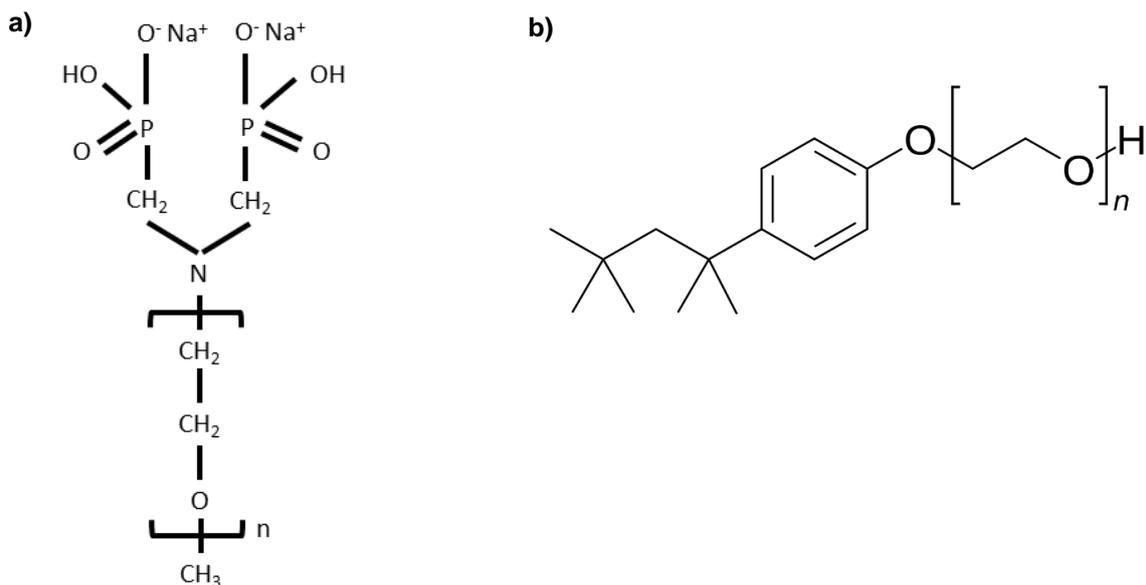
**Tabla 5.27.** Propiedades de los líquidos iónicos utilizados en este trabajo

Nombre del líquido iónico	Abreviación	Catión	Anión	Masa molecular (g/mol)	T <sub>descomposición</sub> (°C) <sup>a</sup>	Pureza	Proveedor	% H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>
1-butil-3-metilimidazolio tetracloroferrato(III)	[BMIm][FeCl <sub>4</sub> ]			336,9	357	> 97%	Iolitec	0,05
trihexil(tetradecil)fosfonio tetracloroferrato(III)	[P <sub>6,6,6,14</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]			681,52	379	>95%	-	0,57
trihexil(tetradecil)fosfonio tetraclorocobalto(II)	[P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]			1112,61	368	>94%	-	0,62

a Temperatura de descomposición medida por TGA.

b % H<sub>2</sub>O medido por Karl Fisher Titration.

En la Figura 5.1 se muestran también las estructuras moleculares de los dos surfactantes utilizados en este trabajo. Su estructura es bastante diferente lo cual será un factor fundamental a la hora de los diferentes resultados que se obtendrán con ellos.



**Figura 5.65.** a) Estructura molecular del surfactante Optima. b) Estructura molecular del surfactante Triton-X 100

## 2.2 Síntesis de los líquidos iónicos

Como se ha dicho los LIs  $[P_{6,6,6,14}][FeCl_4]$  y  $[P_{6,6,6,14}]_2[CoCl_4]$  fueron sintetizados en el laboratorio para su posterior uso.

Los líquidos iónicos se prepararon de acuerdo con lo publicado en la bibliografía. Se añadieron (11,45 g, 0,5 equiv.) de cloruro de cobalto (II) y (26,02 g, 1 equiv.) de cloruro de hierro (III) a una solución de  $[P_{6,6,6,14}][Cl]$  de 50 g, 0,096 mol en diclorometano. La solución se agitó a temperatura ambiente durante 24 h, se formaron dos capas y la fase acuosa fue separada. La fase orgánica se secó sobre  $MgSO_4$  y se filtró.

Para eliminar el diclorometano y los restos de agua que puedan quedar en la fase orgánica, el LI fue puesto a vacío (<1 mmHg) a una temperatura de 60°C durante 24 horas.

$[P_{6,6,6,14}]_2[CoCl_4]$  se obtuvo como un aceite viscoso azul, como puede verse en la Figura 5.2, rendimiento 50,02 g (93 %). Calculando teóricamente la cantidad de C e H que tiene el LIM  $[P_{6,6,6,14}]_2[CoCl_4]$  obtenemos 63,82 % de C y 11,74% de H. Realizando experimentalmente el análisis elemental se obtuvieron las cantidades promedio de 63,95% para el C y 11,95% para el H, siendo bastante próximo a los resultados teóricos. El  $[P_{6,6,6,14}][FeCl_4]$  se obtuvo como un aceite viscoso de color amarillento-marrón, como se ve en la Figura 5.2, con un alto rendimiento de reacción 61,26 g (95 %), el análisis elemental calculado para el  $[P_{6,6,6,14}][FeCl_4]$  no da los siguientes porcentajes de C e H: C, 56,40; H, 10,06; %. Los datos obtenidos haciendo análisis elemental son 57,2 % para el C y 9,80% para el H, siendo nuevamente bastantes próximos a los teóricos.



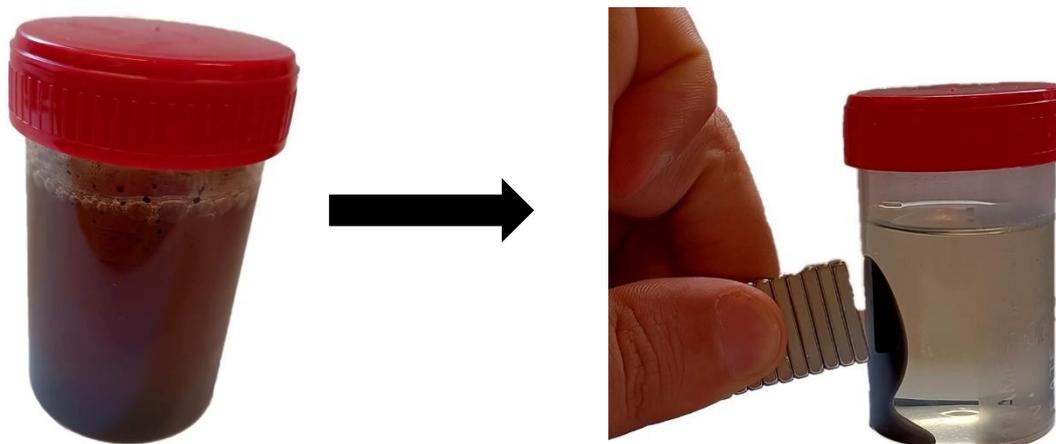
**Figura 5.66.** A la izquierda de color amarillo el líquido iónico sintetizado  $[P_{6,6,6,14}][FeCl_4]$ , y a la derecha de color azul el líquido iónico sintetizado  $[P_{6,6,6,14}]_2[CoCl_4]$ .

### 2.3 Experimentos de extracción líquido-líquido

Para reducir la aromaticidad del CS con el uso de LIM, se realizó un proceso experimental que podemos dividir en dos partes, la extracción y el análisis. El procedimiento extractivo se realizó de dos formas distintas, una solamente con LIM, sin la utilización de surfactantes, y otra añadiendo los surfactantes a los líquidos iónicos. Los pasos experimentales realizados en el primer proceso fueron los siguientes:

- Se preparó una mezcla de CS y LIM en un vial de 50 mL utilizando una relación de masa LIM/CS de 0,2:1 para cada experimento. Se investigaron relaciones másicas menores a las utilizadas en el capítulo anterior, debido a que la separación mediante imán del LIM se dificulta con cantidades mayores a esa relación de masas. Además, a la hora de intentar escalar el proceso hay que tener en cuenta que estos LIMs son mucho más caros y difíciles de sintetizar que los anteriores, lo que hace necesario que cantidades pequeñas sean capaces de dar altos rendimientos para asegurar el éxito de la operación industrial.
- Un agitador de teflón a 500 rpm agitó la mezcla del CS con el LIM durante un tiempo establecido de 10 minutos a una temperatura específica. Tras ese tiempo la muestra se llevó a ultrasonidos durante cinco minutos y finalmente se volvió a llevar a agitación a la temperatura establecida durante una hora. La temperatura de trabajo se controló utilizando una placa calefactora. Las temperaturas usadas en este trabajo fueron 30, 50 y 70 °C.

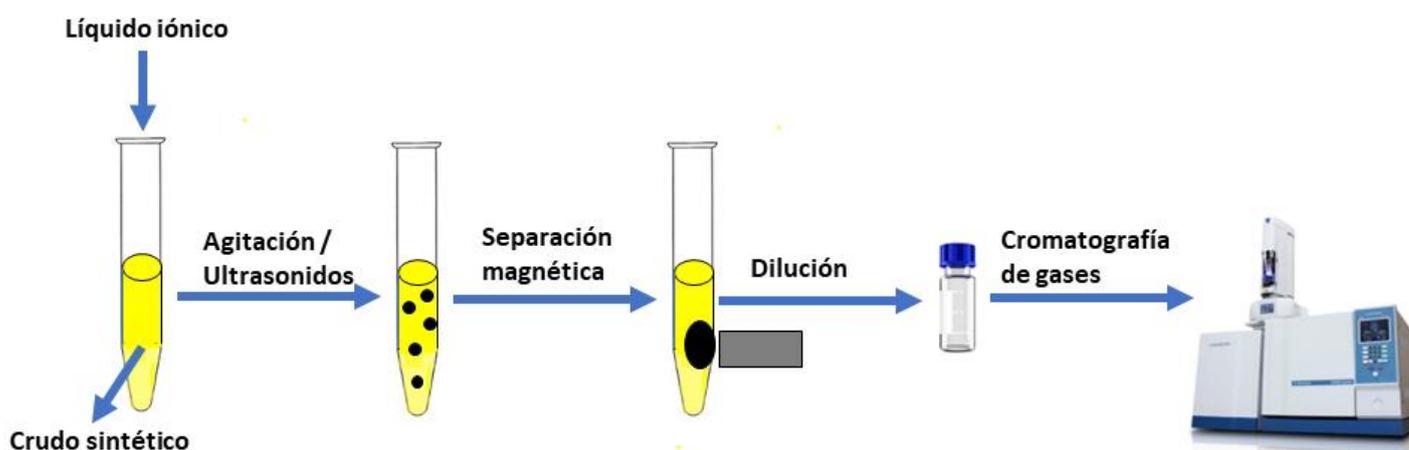
- Tras apagarse la agitación, las dos fases fueron rápidamente separadas con el uso de un imán, como se ve en la Figura 5.3.



**Figura 5.67.** Separación de la fase formada por el LIM de la fase formada por el CS con el uso de un imán tras la agitación

- Con una pipeta se cogieron 200  $\mu\text{l}$  de la fase del CS y se pusieron en vial de 5 ml donde fue diluido a 2000 ppm con acetona. Finalmente, la muestra se volvió a diluir a 350 ppm en un vial de cromatografía de 1,5 ml.
- Para medir el porcentaje extraído de cada componente del CS se realizó un análisis por cromatografía de gases de la muestra diluida.

Estos pasos se pueden ver resumidos en la Figura 5.4.

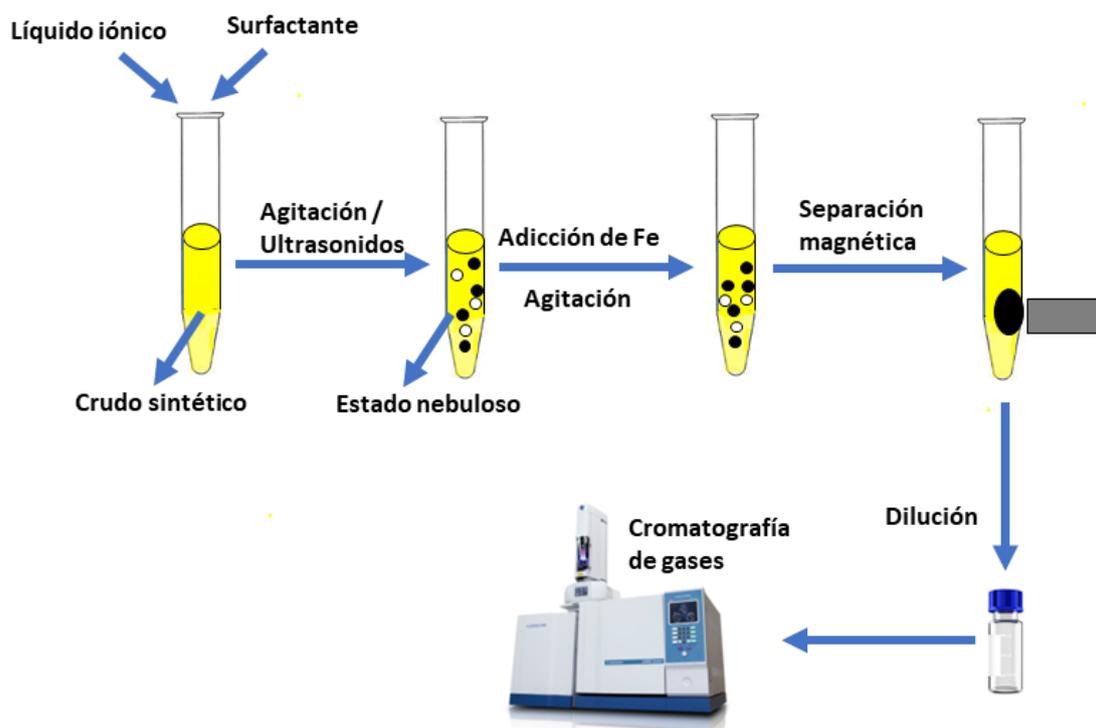


**Figura 5.4.** Procedimiento de extracción del crudo sintético usando un líquido iónico magnético

El procedimiento de extracción usando surfactantes es parecido al explicado anteriormente, aunque hay unas pequeñas modificaciones. Los pasos, que pueden ser observados en la Figura 5.5 fueron los siguientes:

## CAPÍTULO 5

- Inicialmente se preparó la mezcla de CS y LIM en un vial de 50 mL utilizando una relación de masa LIM/CS de 0,2:1 para cada experimento, igual que en el caso anterior, pero además se introdujo una pequeña cantidad de surfactante. La cantidad utilizada de surfactante fue variada en distintos experimentos con el fin de encontrar la cantidad que optimice la extracción.
- Seguidamente un agitador de teflón a 500 rpm agitó la mezcla del CS con el LIM durante un tiempo establecido de 10 minutos a una temperatura 30 °C. Tras ese tiempo la muestra se llevó a ultrasonidos durante cinco minutos y finalmente se volvió a llevar a agitación a la temperatura establecida durante una hora.
- A continuación, se añadió un 1% en volumen de partículas de hierro (0,076 gramos aproximadamente) respecto a LIM utilizado. La finalidad de estas partículas de hierro era mejorar la magnetización del LIM con el surfactante y mejorar la separación. La muestra fue de nuevo agitada durante tres minutos y finalmente separada con el uso de un imán.
- Con una pipeta se cogieron 200 µl de la fase del CS y se pusieron en vial de 5 ml donde fue diluido a 2000 ppm con acetona. Finalmente, la muestra se volvió a diluir a 350 ppm en un vial de cromatografía de 1,5 ml.
- Finalmente, se llevó el vial de cromatografía a analizar por cromatografía de gases.

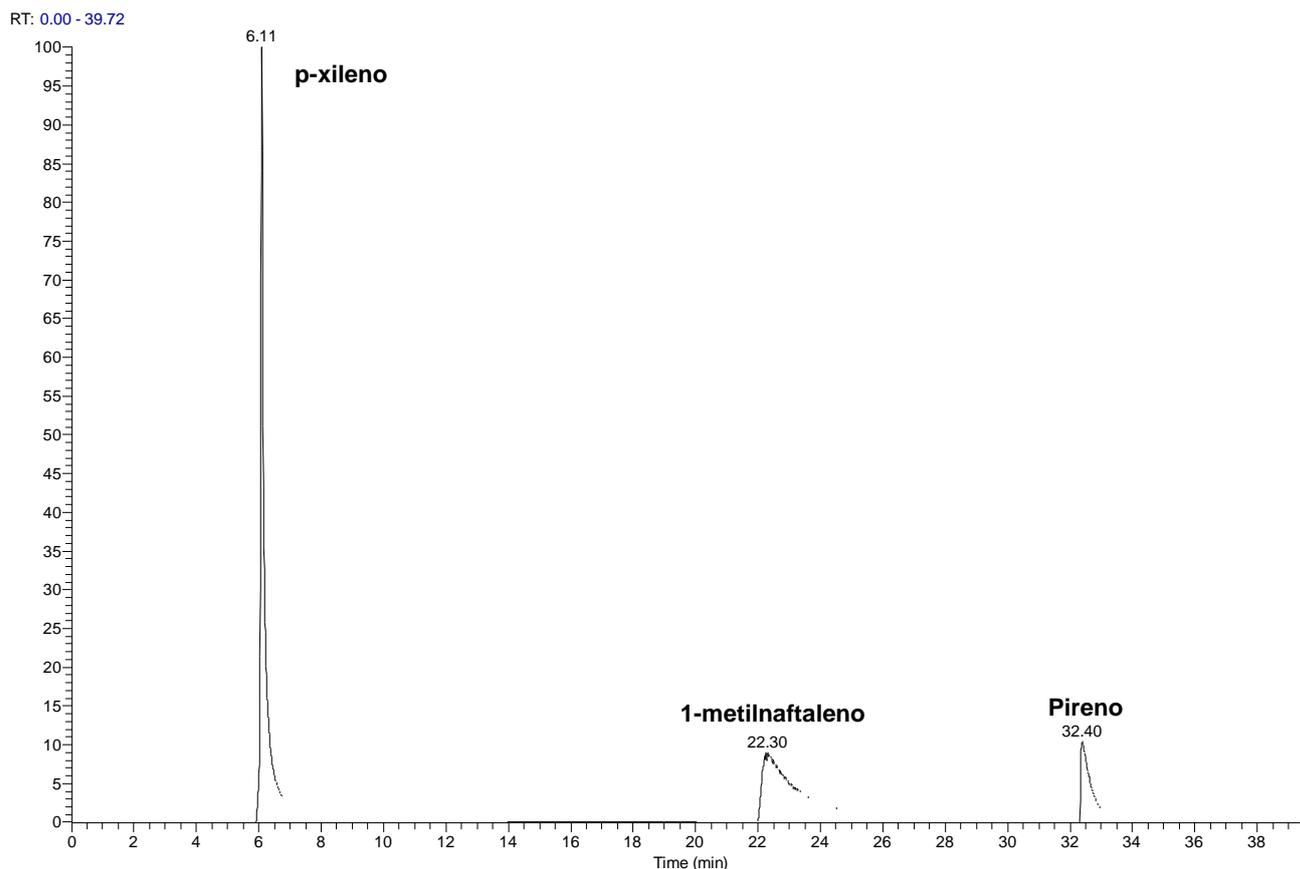


**Figura 5.69.** Procedimiento de extracción del crudo sintético usando líquido iónico magnético y surfactante

## 2.4 Condiciones de análisis

Como se ha explicado el análisis de las muestras se realizó mediante un cromatógrafo de gases. Se analizó únicamente la composición del refinado y no la del extracto por no ser posible meter el LIM dentro de la columna de cromatografía. Para realizar las medidas se utilizó un cromatógrafo TRACE GC ULTRA / TriPlus de la marca Thermo Scientific. Inicialmente se desarrolló y calibró un método para el desarrollo del análisis, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.6. Las condiciones del análisis fueron las siguientes:

- La temperatura de la fuente a la que se encontraba el inyector de la muestra era de 230 °C y los primeros 3,5 minutos únicamente se hizo fluir la fase móvil (helio) por el tubo, a partir de ahí los primeros 5 minutos de análisis el horno se mantuvo a 50 grados en el primer segmento.
- En el segmento 5-9,2 minutos se aumentó la temperatura de 50 a 80 °C con una rampa de 7 °C/minuto. Aquí apareció la señal del p-xileno (tiempo de retención de 6,11 minutos).
- Seguidamente entre 9,2 y 17,5 minutos se aumentó progresivamente la temperatura hasta 115 °C. Esto se hizo de una forma lenta (4,2 °C/minuto) para que en ese espacio saliese la señal del dodecano y no afectase al análisis final.
- El tercer segmento va de 17,5-31,25 minutos, donde se incrementó la temperatura con una rampa de 12 °C/minuto, alcanzando el horno una temperatura final de 280 °C. En este tercer segmento se obtuvo el pico correspondiente al 1-metilnaftaleno (tiempo de retención 22,30 minutos).
- Finalmente, se mantuvo la temperatura de 280 °C entre 31,25 y 36,25 minutos, obteniéndose en este rango de tiempo el pico del pireno (tiempo de retención 32,40 minutos).



**Figura 5.70.** Cromatograma de gases tipo, obtenido a partir de una muestra patrón, tras el análisis con el método optimizado.

Para la calibración de las medidas de cada uno de los componentes de interés, inicialmente se analizó el CS como patrón. Los viales que contenían CS habían sido diluidos a cinco concentraciones diferentes con acetona (50, 100, 200, 250 y 500 ppm). Este rango de concentraciones cubría todas las posibles concentraciones a analizar y cumplió los requisitos de linealidad. Las gráficas de calibración del 1-metilnaftaleno, p-xileno y pireno a partir de las cuales se obtuvo la cuantificación de las extracciones pueden verse en las Figuras A 5.1, 5.2 y 5.3 de los anexos.

### 2.5 Medida de viscosidades

Para caracterizar las viscosidades de cada uno de los LIMs, se utilizó un reómetro MCR 502 de la marca Anton Paar. La geometría escogida fue una geometría plato-plato que se caracteriza por tener un diámetro de la placa superior de 25 mm y ajustar la separación con el reómetro a 0,8 mm aproximadamente. La temperatura en el nivel de la placa inferior se fijó a 23 °C para todas las medidas por un baño refrigerado de circulación.

Las medidas de viscosidad se hicieron obteniendo una rampa lineal donde se incrementó durante 500 segundos, el gradiente de velocidad (shear rate) de forma controlada entre 0-100 s<sup>-1</sup>

1. El gradiente de velocidad era impuesto mientras que el esfuerzo cortante (shear stress) era medido. Se obtuvo un valor cada 10 segundos durante las medidas.

De la misma forma que se midió la viscosidad de los líquidos iónicos, también se midió las viscosidades de los líquidos iónicos con un 1% en volumen de partículas de hierro y con la adicción del surfactante. Junto a estas medidas también se analizó el efecto que tiene la presencia de un campo magnético de 5 A sobre la capacidad de fluir de estos LIs, lo que es una medida de la magnetización que presentan. Bajo campo magnético, las muestras presentaban al inicio de la medida un esfuerzo de fluencia (yield stress) el cual fue analizado haciendo una medida donde se fijaba el shear stress y se aumentaba linealmente entre 0-50 Pa durante 500 s. El comportamiento reológico de los LIMs con las partículas de hierro indicaba que las partículas no estaban bien dispersas y que se producían pequeñas aglomeraciones de ellas. Para comprobar esto se observó las mezclas de LIM con hierro bajo un microscopio JEOL 1400, operando a un voltaje de aceleración de 100 kV.

Finalmente, se quiso estudiar el comportamiento viscoelástico de los LIMs, realizando ensayos oscilatorios. El ensayo oscilatorio principalmente sirve para determinar las distintas funciones que permiten caracterizar el comportamiento viscoelástico de un producto. Estas funciones viscoelásticas son las siguientes:

$G^*$ : Es el módulo complejo. Este va a representar la resistencia total de una sustancia frente a la deformación aplicada. Se define como la composición de un componente real (módulo elástico)  $G'$ , que está en la misma fase, y un componente imaginario (módulo viscoso)  $G''$ , que se encuentra desfasado. El módulo complejo  $G^*$  puede representarse mediante la siguiente ecuación:

$$G^* = G' + iG'' \quad (1)$$

$G'$ : Módulo elástico o de almacenamiento. Esta variable muestra que la componente elástica del material. Es directamente proporcional a la energía acumulada por el material en un período de deformación.

$G''$ : Módulo viscoso o de pérdida. Este módulo va a representar el comportamiento viscoso de la muestra. Este es proporcional a la energía que disipa el material en un ciclo de deformación.

Para realizar los experimentos viscoelásticos, se analizaron las transiciones SOL-GEL bajo campo magnético utilizando corrientes de 1 A, 5 A y 8 A. Estas medidas se realizaron a una baja frecuencia que se dejó fija (0,1 Hz), y bajo una deformación de cizalla entre 0,01 y 100 % durante 1000 segundos. La transición sol-gel de dichos LIMs se estudió mediante la comparación del crecimiento entre el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y el módulo de pérdidas ( $G''$ ). En reología, las transiciones sol-gel típicamente dependen de la concentración de nanopartículas (como el hierro en este caso), el amperaje utilizado, la frecuencia y el esfuerzo cortante, estos datos son los que van a ser analizados. El proceso sol-gel representa la transformación de un sistema de un estado "sol" líquido (principalmente una suspensión coloidal de partículas) a una fase de "gel" formando una red gelatinosa. La gelificación permite una amplia aplicación de

## CAPÍTULO 5

soluciones coloidales como aglutinantes en la preparación de compuestos, soportes de catalizadores, adsorbentes, etc [23] y es interesante ver ese comportamiento en los LIMs de cara a los procesos de mezcla y separación. En la transición SOL-GEL el estado “sol” (disolución), las macromoléculas de líquido iónico junto a las partículas de hierro no están organizadas unas respecto a las otras. A medida que se pasa al estado “gel”, las cadenas se empiezan a asociar de forma que generan una red o gel. Cuando las cadenas se organizan entre ellas, el gel se transforma gradualmente en un material más rígido. Como resultado de esta reorganización el material se contrae y exuda una parte de la fase líquida. Ese estado alcanzado de “gel” no podemos considerarlo como un estado de equilibrio, pues evoluciona con el transcurso del tiempo.

### 3. Resultados experimentales

#### 3.1 Resultados de los experimentos de extracción

Como se ha dicho anteriormente, se realizaron experimentos de extracción líquido-líquido para cada LIM a tres temperaturas diferentes. Además, se analizó el efecto del uso de dos surfactantes Óptima y Triton-X. En la Tabla A5.1 de los anexos, se muestran los datos de porcentajes de extracción junto a su error de cada uno de los componentes aromáticos que están presentes en el CS, junto a los datos de extracción máximos usando Óptima y Triton-X. Los porcentajes de extracción se calculan dividiendo la concentración de aromáticos en el refinado entre la concentración de aromáticos en la alimentación, multiplicando por 100. Estos datos se pueden visualizar por separado para cada componente aromático del CS en la Figura 5.7 (1-metil-naftaleno), Figura 5.8 (p-xileno) y Figura 5.9 (pireno).

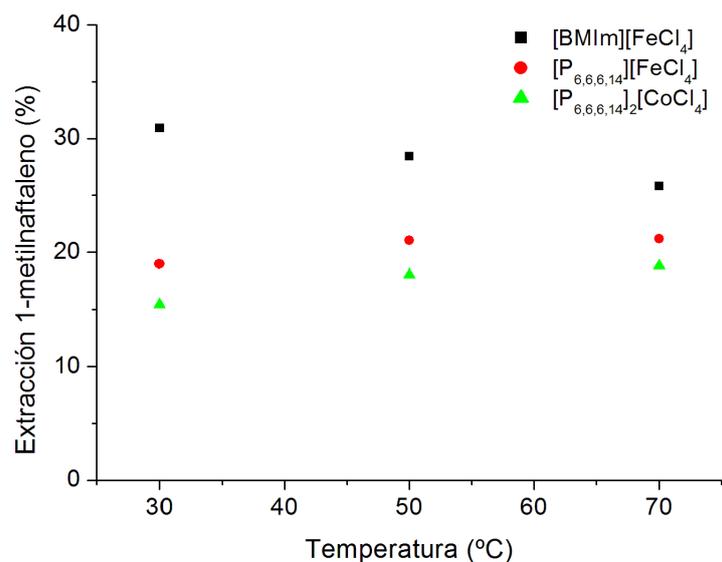
Si hacemos comparativa entre los distintos líquidos iónicos, se puede observar que el que presenta un mayor rendimiento extractivo de todos es el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>]. Este LIM presenta una mayor extracción en cada uno de los tres componentes aromáticos del CS, 1-metilnaftaleno (Figura 5.7), p-xileno (Figura 5.8) y pireno (Figura 5.9). Si se analiza su rendimiento extractivo en función de la temperatura, se puede ver como a medida que aumenta la temperatura tiende a disminuir ligeramente ese rendimiento de extracción. Es decir, su máximo óptimo se alcanza a 30 °C. El 1-metilnaftaleno es el componente que mayor extracción presenta, mientras que el p-xileno presenta aproximadamente un 5-10% menor. Por su parte el pireno es el componente que presenta un menor rendimiento extractivo, entre el 40-45% menor respecto los otros dos como puede verse en la comparativa de las Figuras 5.7, 5.8 y 5.9.

Comparando el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] con los datos obtenidos para el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>], se observa como los de este último son un 25-40 % inferiores. Además, los resultados obtenidos aumentan a medida que se incrementa la temperatura, contrariamente a lo que ocurre en el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>]. Para el 1-metilnaftaleno el máximo se obtiene a 70 °C, mientras que para el p-xileno y el pireno se obtiene a 50 °C. De la misma forma, los datos obtenidos para el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>], también muestran un incremento notable con la temperatura, siendo a 70 °C la temperatura a la que se obtiene el máximo para cada uno de los componentes aromáticos del

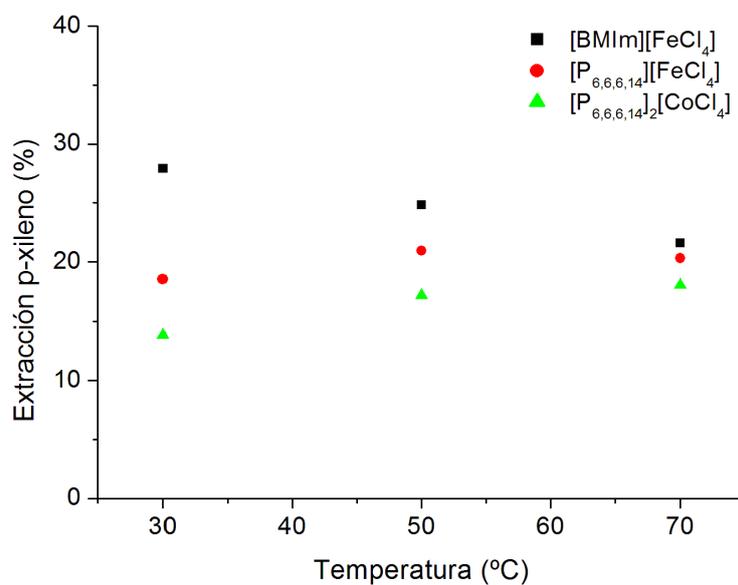
CS. Estos comportamientos son esperables en vista de que el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] presenta la viscosidad más baja de todos como se verá en el apartado siguiente, mientras que para el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] y el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>], sus viscosidades aumentan notablemente respecto al primero. Por tanto, es lógico que a medida que se utilizan líquidos más viscosos, sus mejores rendimientos se alcancen a temperaturas superiores, a medida que disminuye esa viscosidad y se mejora su capacidad de fluir y propiedades de transporte, mezclándose más fácilmente con el compuesto a refinar.

Por último, decir que el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] es el LIM que presenta un rendimiento de extracción más bajo de todos. Estas tendencias eran las esperables si se analizan las estructuras de LIM utilizados. El [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] presenta una estructura aromática en el catión, que tendrá mucha más interacción con los compuestos aromáticos que las cadenas alifáticas del [P<sub>6,6,6,14</sub>]. De la misma forma si se comparan las estructuras del [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] y del [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>], al principio se esperaba obtener para el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] un mayor rendimiento, debido a que como se mostró en el anterior capítulo de esta tesis, la extracción está principalmente conducida por el catión, y esta molécula presenta dos cationes por cada anión. Sin embargo, también es cierto que para una misma cantidad de masa, el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] tendrá menos cantidad de moléculas que el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>], lo cual afecta al rendimiento neto. Finalmente, se puede decir que el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] presenta mayor rendimiento que el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] para las temperaturas estudiadas, pero debido a la alta densidad del [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] y su tendencia ascendente en el rendimiento extractivo a medida que se aumenta la temperatura, se deberán estudiar con este LIM temperaturas mayores donde posiblemente se supere el rendimiento obtenido para el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>]. Además, esta investigación deberá ser complementada con un estudio de dinámica molecular para comprender un poco mejor como tiene lugar el procedimiento extractivo en estos dos LIMs. Si comparamos el anión de ambos, inicialmente no debería de haber gran diferencia entre ellos. En el [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, el hierro presenta una ligera mayor diferencia de electronegatividad respecto del cloro que el cobalto en el [CoCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup>, pero al presentar estructuras tetraédricas, la suma vectorial de los momentos dipolares da cero, al tratarse de estructuras moleculares apolares. También hay una pequeña diferencia entre el radio del hierro que es un poco inferior al del cobalto, pero no debería afectar enormemente al rendimiento. La mayor diferencia la encontramos en que el [FeCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> tiene solo un electrón de más mientras que el [CoCl<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> tiene dos, lo que influye en la fuerza con la que cada uno de ellos atrae al catión, y por ende como se desarrolla la interacción de este líquido iónico con los compuestos aromáticos.

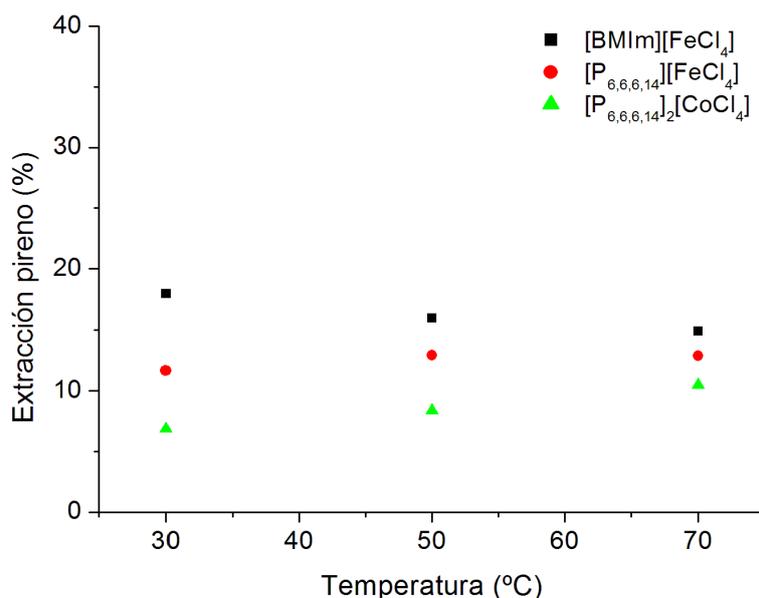
## CAPÍTULO 5



**Figura 5.71.** Porcentaje de extracción del 1-metilnaftaleno con los distintos LIMs a diferentes temperaturas



**Figura 5.72.** Porcentaje de extracción del p-xileno con los distintos LIMs a diferentes temperaturas



**Figura 5.73.** Porcentaje de extracción del pireno con los distintos LIMS a diferentes temperaturas

Tras analizar los datos obtenidos para cada LIM, vamos a realizar una comparativa entre los datos obtenidos utilizando los surfactantes Optima y Triton-X 100. Estos surfactantes se utilizaron siempre a una temperatura de 30 °C, la cantidad de surfactante utilizada en los datos mostrados en la Tabla A5.1, es la óptima para que el rendimiento sea máximo (35 mM de Triton-X 100 y 15 mM de Óptima), las cuales vienen determinadas por su concentración micelar crítica como se verá en la Figura 5.10. En la Figura 5.1, se habían mostrado las estructuras moleculares de ambos surfactantes las cuales vamos a comparar para entender un poco mejor las tendencias en los resultados experimentales.

En la Tabla A5.1, podemos sacar de conclusión general que el Triton-X 100 aumenta mucho más el rendimiento extractivo que el surfactante Optima. El mayor efecto del Triton-X se produce sobre el LIM que mejor extrae, el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], aumentando su rendimiento en promedio un 22% en los aumentos dados para el 1-metilnaftaletno, p-xileno y pireno. Para el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] y el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>], los rendimientos aumentan un 18,1% y un 16,3% respectivamente, con el uso de Triton-X. Este aumento de la capacidad extractiva se ve contrastado con el bajo aumento que se consigue utilizando Optima. Para el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], la extracción aumenta en promedio un 8,3%, mientras que para el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] y el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] aumenta un 7,2% y un 3,1%. En ocasiones como la extracción del pireno con [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>], el efecto que se observa es ínfimo. Si analizamos las dos estructuras, vemos que Optima no contiene ningún anillo aromático, y su molécula podemos dividirla en dos partes, una altamente polar formando iones, de otra parte altamente apolar. Por su parte la molécula de Triton-X 100 si contiene un anillo aromático, y contiene otras dos partes una apolar con una cadena alifática y otra ligeramente polar con la formación de ésteres. Esta estructura necesita una mayor concentración para formar micelas de forma instantánea que la estructura del óptima, esto se puede ver con la concentración micelar crítica.

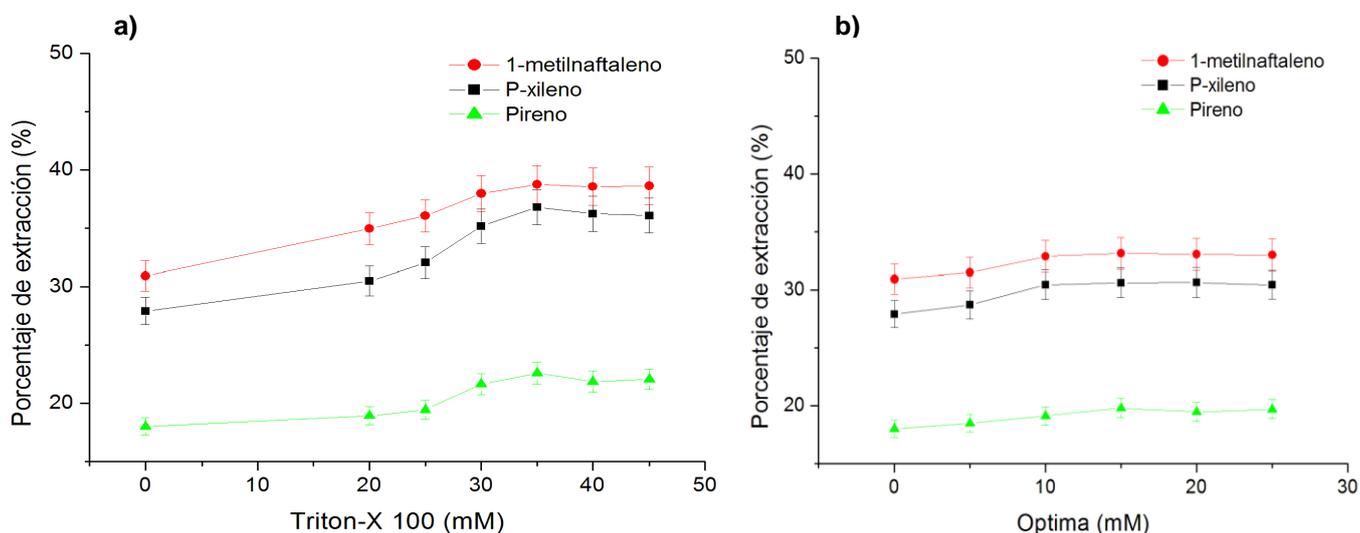
## CAPÍTULO 5

En la Tabla 5.2, se muestra la concentración micelar crítica de los dos surfactantes. Esta concentración micelar se obtuvo con datos de conductividad del líquido iónico, a medida que se iba incrementando la cantidad de surfactante en él. La menor concentración micelar crítica de Óptima puede relacionarse directamente con su inferior rendimiento de extracción. En la Figura 5.10, se analiza como varía el rendimiento extractivo del [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] a medida que se va incrementando la cantidad de surfactante en él.

**Tabla 5.28.** Concentración micelar crítica de los dos surfactantes utilizados en este trabajo

	Concentración micelar crítica (mM)
Óptima	7,20
Triton X-100	31,02

Se estudió experimentalmente cual era la concentración óptima para el uso de surfactante. Además, se quería analizar la relación entre la concentración óptima de extracción y la concentración micelar crítica obtenida anteriormente. Para ello se realizaron experimentos a 30 °C con [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] como LIM extractivo, utilizando diferentes concentraciones de surfactante, tanto de Triton-X 100 como de Óptima. En la Figura 5.10, se muestra como varían esos rendimientos de extracción para el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>].



**Figura 5.10.** a) Variación del rendimiento extractivo con la concentración de Triton-X 100 utilizada. b) Variación del rendimiento extractivo con la concentración de Optima utilizada.

Como se observa, para el caso del Triton-X 100 los máximos rendimientos para la extracción de cada uno de los componentes aromáticos, se obtiene en torno a una concentración de 35 mM de Triton-X 100. A partir de esta concentración si se sigue incrementando la cantidad de surfactante, el rendimiento extractivo sigue al mismo nivel, incluso tiene a disminuir ligeramente. Este óptimo de extracción se relaciona directamente con la concentración micelar crítica de este surfactante que como se ve en la Tabla 5.2 es 31,02 mM. De la misma forma, para el surfactante Óptima, su máxima extracción se encuentra entre 10-15 mM, a partir de la cual también se estanca como ocurría en el Triton-X 100. Esta concentración es cercana a la concentración micelar crítica de 7,2 mM calculada para este surfactante en el líquido iónico. La concentración micelar crítica es una de las más importantes características de un surfactante, pues antes de alcanzarse la tensión superficial del líquido iónico depende directamente de la concentración de tensioactivo, haciendo que esta disminuya y mejorando la mezcla de este con los componentes aromáticos a extraer. A partir de que se alcance esta concentración micelar crítica, la tensión superficial permanece constante o decrece de forma suave.

### 3.2 Caracterización reológica líquidos iónicos

Con el uso del reómetro se midieron las viscosidades de cada uno de los LIMs, para ello se obtuvo una rampa linear incrementando durante 500 segundos el gradiente de velocidad (shear rate) de forma controlada entre 0-100 s<sup>-1</sup>. Las medidas se hicieron todas a una temperatura controlada de 23 °C. Al tratarse de fluidos newtonianos, para obtener la viscosidad en Poise simplemente se dividió el gradiente de velocidad cuando se alcanzaban 100 s<sup>-1</sup>, entre el valor obtenido de esfuerzo cortante para esa medida. En la Tabla 5.3, se muestra la viscosidad obtenida en cP para cada uno de los LIMs.

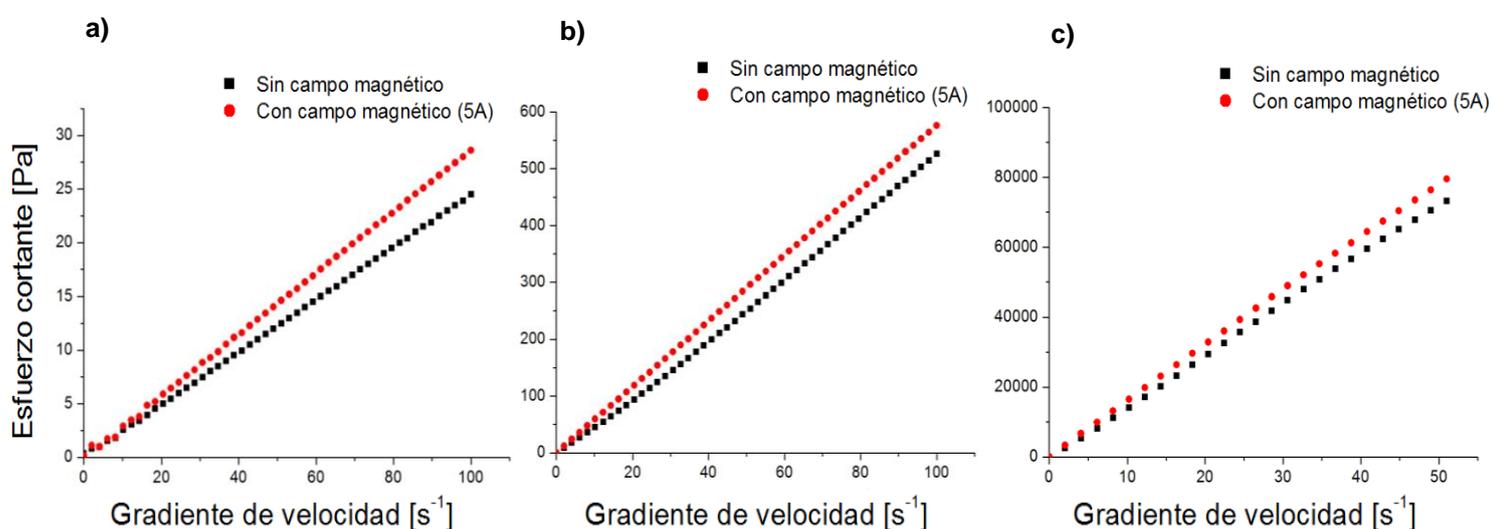
**Tabla 5.29.** Viscosidades para cada uno de los líquidos iónicos magnéticos utilizados en el trabajo a una temperatura de 23 °C

	Viscosidad (cP)
[BMIm][FeCl <sub>4</sub> ]	24,40
[P <sub>6,6,6,14</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]	525,78
[P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	123363,63

De la Tabla 5.3, podemos analizar como la viscosidad del [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] es varios órdenes de magnitud mayor que las viscosidades de los otros dos líquidos. Esto puede deberse a tener dos cationes por cada peso fórmula, y a que el anión al tener carga -2, y ser el cobalto ligeramente mas grande que el hierro, atraiga con mucha más fuerza a los dos aniones, formando una estructura más rígida. Las viscosidades obtenidas están en el mismo orden de magnitud que los valores de viscosidad encontrados en bibliografía [18].

## CAPÍTULO 5

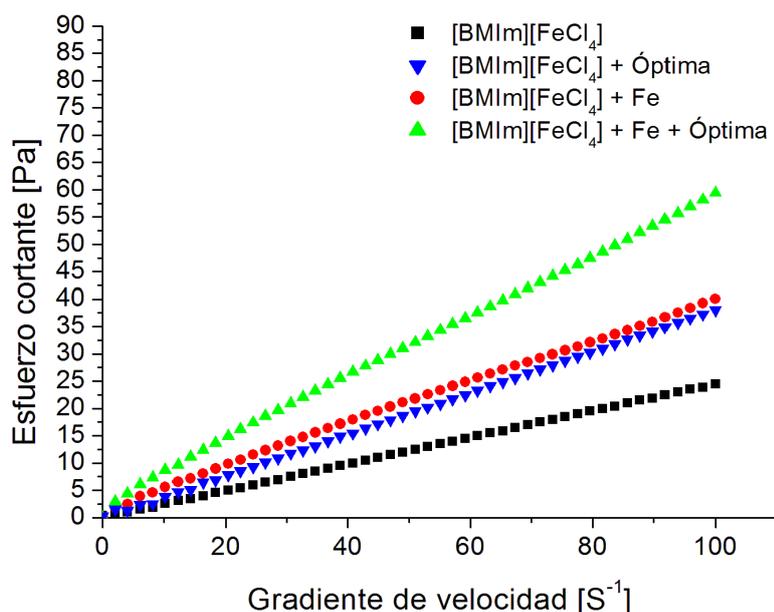
Tras obtener las viscosidades de capa uno de los LIMs, se caracterizó como incrementaba esta viscosidad bajo la influencia de un campo magnético creado con una corriente eléctrica de 5 A. Estos datos se tomaron de la misma forma que los datos de viscosidad. Como puede verse en la Figura 5.11, para el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], la viscosidad se incrementó en un 14%, para el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] el valor de la viscosidad aumentó un 10% y para el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] únicamente un 7%. Para el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>], el gradiente de velocidad que se muestra varía solo entre 0-51 s<sup>-1</sup>, debido a que por la viscosidad anormalmente alta de este LIM, a esfuerzos cortantes superiores empiezan a perder la linealidad los datos. Estos resultados obtenidos van en concordancia con los valores de susceptibilidad magnética encontrados en bibliografía, donde se muestra que el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] es más susceptible magnéticamente que el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>] [18].



**Figura 5.11.** Variación de la viscosidad, con la aplicación de una corriente de 5 A para a) [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], b) [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] y c) [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]

Además de estudiar la viscosidad y magnetización de los LIMs utilizados en este trabajo, también se realizó un estudio de la viscosidad cuando estos presentan partículas de hierro y de surfactante, pues ambos eran utilizados en el proceso extractivo. En la Figura 5.12, se puede ver como varía la viscosidad del líquido iónico [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], cuando se le añade un 1% en volumen de partículas de hierro y cuando se le adiciona surfactante óptima en una concentración 35 mM como se hizo en los experimentos. Como se observa, cuando se añaden partículas de hierro y óptima por separado, la viscosidad crece entorno a un 38% en ambos casos, aproximadamente de la misma manera. Para el surfactante ese comportamiento es raro pues se espera que al añadirlo al líquido iónico reduzca su viscosidad. Este mismo comportamiento se observó para el Triton-X 100, el cual presentaba en promedio una viscosidad un 9% inferior respecto a Óptima. Cuando se juntan las partículas de hierro y las de óptima, se genera un conglomerado que

provoca un aumento de más del 100% de la viscosidad respecto el líquido iónico original. De la misma forma que ocurre en el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], en los otros dos LIMs utilizados en este trabajo, también se incrementa la viscosidad de forma parecida y aproximadamente en los mismos porcentajes. [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>], es el líquido iónico al que más afecta la adición de hierro y hace que su alta viscosidad aumente todavía más. Las altas viscosidades pueden resultar un gran problema cuando se trabaja a nivel industrial, por ejemplo, en el momento de separar diferentes fluidos. Además, presenta el problema añadido de que altas viscosidades suelen aumentar los gastos energéticos en el proceso, debido al mayor coste en el transporte. Es por ello por lo que la investigación de extracción de poliaromáticos también debe ir enfocada hacia la reducción de esas viscosidades.



**Figura 5.77.** Variación del comportamiento reológico del [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] si se le adiciona óptima en una concentración 15 mM y hierro en una concentración de un 1% en volumen.

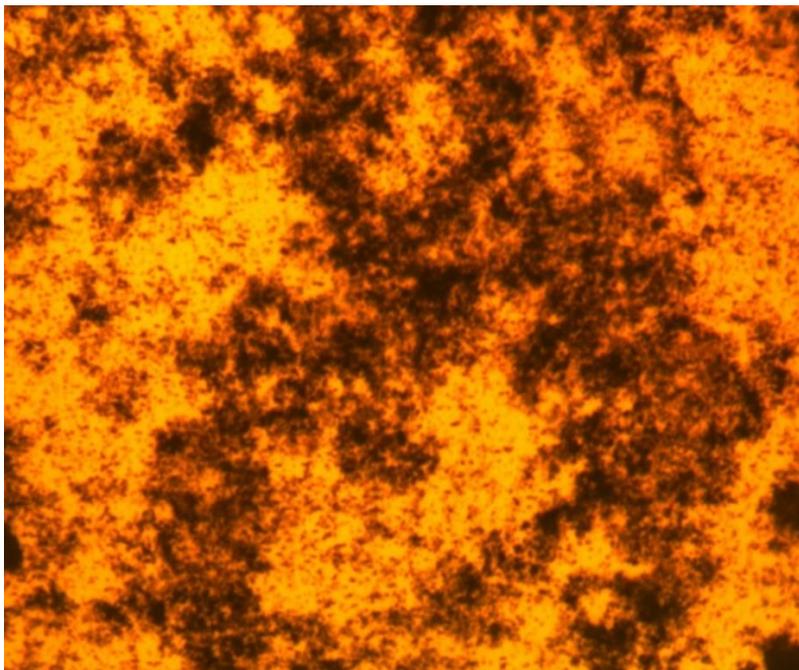
Las viscosidades que presentan los LIMs cuando se les añade un 1% en volumen de hierro, no serían tan grandes si las partículas estuvieran bien dispersas formando una suspensión. Cuando las partículas están en suspensión y sin formar conglomerados se cumple la Ecuación 2 para el aumento de viscosidades en dispersiones sólido-líquido [24]:

$$\mu = \mu_0 * (1 + 2,5\phi) \quad (2)$$

Donde  $\mu_0$  es la viscosidad inicial, sin añadir las partículas de hierro, y  $\phi$  la proporción en volumen de esas partículas. De esa forma si la viscosidad del LIM es 24,4 cP, la viscosidad que deberían dar con las partículas bien dispersas es 25,62 cP. Esto nos indica que las partículas de hierro no están bien dispersas en la matriz formando pequeñas agregaciones. Hecho que se observó al microscopio como se ve en la Figura 5.13. Las partículas de hierro no se consiguen dispersar del todo en las matrices de los líquidos iónicos, por mucho que se aumente el tiempo

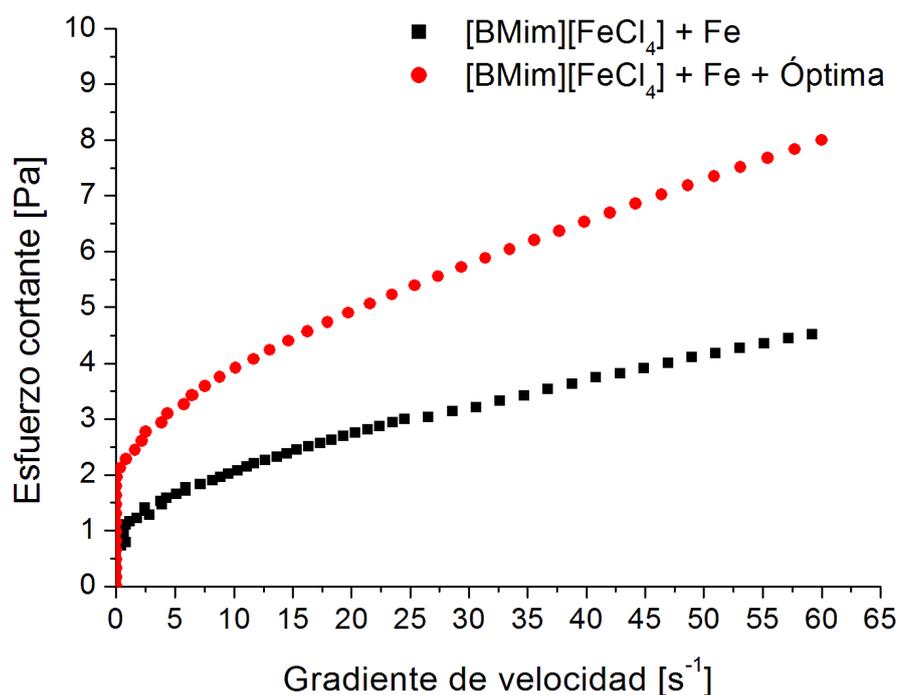
## CAPÍTULO 5

de agitación y en ultrasonidos donde se encuentra la muestra. Este hecho hace que se obtengan viscosidades anormalmente altas al mezclar los líquidos iónicos con estas partículas.



**Figura 5.78.** Imagen obtenida por microscopio JEOL 1400, donde se observan partículas de hierro agregadas en la matriz del líquido iónico [BMIm][FeCl<sub>4</sub>].

La reología del líquido iónico con partículas de hierro bajo un campo magnético de 5 A fue analizada. Para ello, inicialmente se hicieron los experimentos en las mismas condiciones que para el resto de las medidas de viscosidad, incrementando durante 500 segundos el gradiente de velocidad (shear rate) de forma controlada entre 0-100 s<sup>-1</sup>, mientras se mide el esfuerzo cortante (shear stress). Los resultados mostraron que, en estas condiciones, el líquido iónico presentaba un pequeño esfuerzo de fluencia (yield stress) inicial, que hasta que no era superado el líquido no empezaba a fluir. El “yield stress” es básicamente el esfuerzo mínimo que ha de aplicarse sobre el líquido para que este comience a fluir, y es típico de los fluidos de Bingham. Este se da en los LIMs bajo campo magnético, que es el que hace aumentar la viscosidad y fuerzas locales en el fluido, generando ese esfuerzo de fluencia. Con el fin de determinar el valor exacto de los esfuerzos de fluencia, se hicieron varios experimentos en los que se impuso el incremento del esfuerzo cortante, incrementándolo 3 [Pa] cada 500 segundos, y haciendo una medida del gradiente de velocidad obtenido cada 10 segundos. De esa forma en la Figura 5.14, se determinan los valores de los esfuerzos de fluencia a partir del punto donde el gradiente de velocidad deja de ser cero. Se observa como ese punto de fluencia se incrementa cuando le echamos Óptima a la mezcla entre el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] y las partículas de hierro (1% en volumen). A medida que se aumente el porcentaje de partículas de hierro, el esfuerzo de fluencia aumentará, debido a un aumento en la magnetización de la muestra.



**Figura 5.79.** Determinación del esfuerzo de fluencia (yield stress) para el [BMim][FeCl<sub>4</sub>], con un 1% en volumen de hierro, y con 1% en volumen de hierro mas 35 mM de Óptima.

Se determinó el esfuerzo cortante de los distintos LIMs usados en este trabajo, para las cantidades de 1% y 0,5% de partículas de hierro en volumen. En la Tabla 5.4, se recogen todos los valores de esfuerzos de fluencia determinados. Se puede observar como con un 1% de partículas de hierro, el valor neto del esfuerzo de fluencia es más del triple del que corresponde a un 0,5 % en cada uno de los casos. Esto indica que la adición de partículas de hierro es un factor exponencial para el valor neto del esfuerzo de fluencia. El [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>], como era de esperar, al ser el más viscoso es también el que presenta unos valores más elevados de esfuerzo de fluencia, por lo que las partículas de hierro influyen en mayor medida en sus propiedades reológicas. Comparando los datos de esfuerzo obtenidos para los dos surfactantes, se observa que el Triton-X 100, con una concentración de 35 mM que es la usada en los experimentos de extracción, presenta unos valores ligeramente inferiores que el surfactante Óptima con una concentración de 15 mM. Estos valores mayores tanto de viscosidad como de esfuerzos de fluencia por parte de Óptima pueden ser indicativos de su peor rendimiento a la hora de la extracción respecto Triton-X 100.

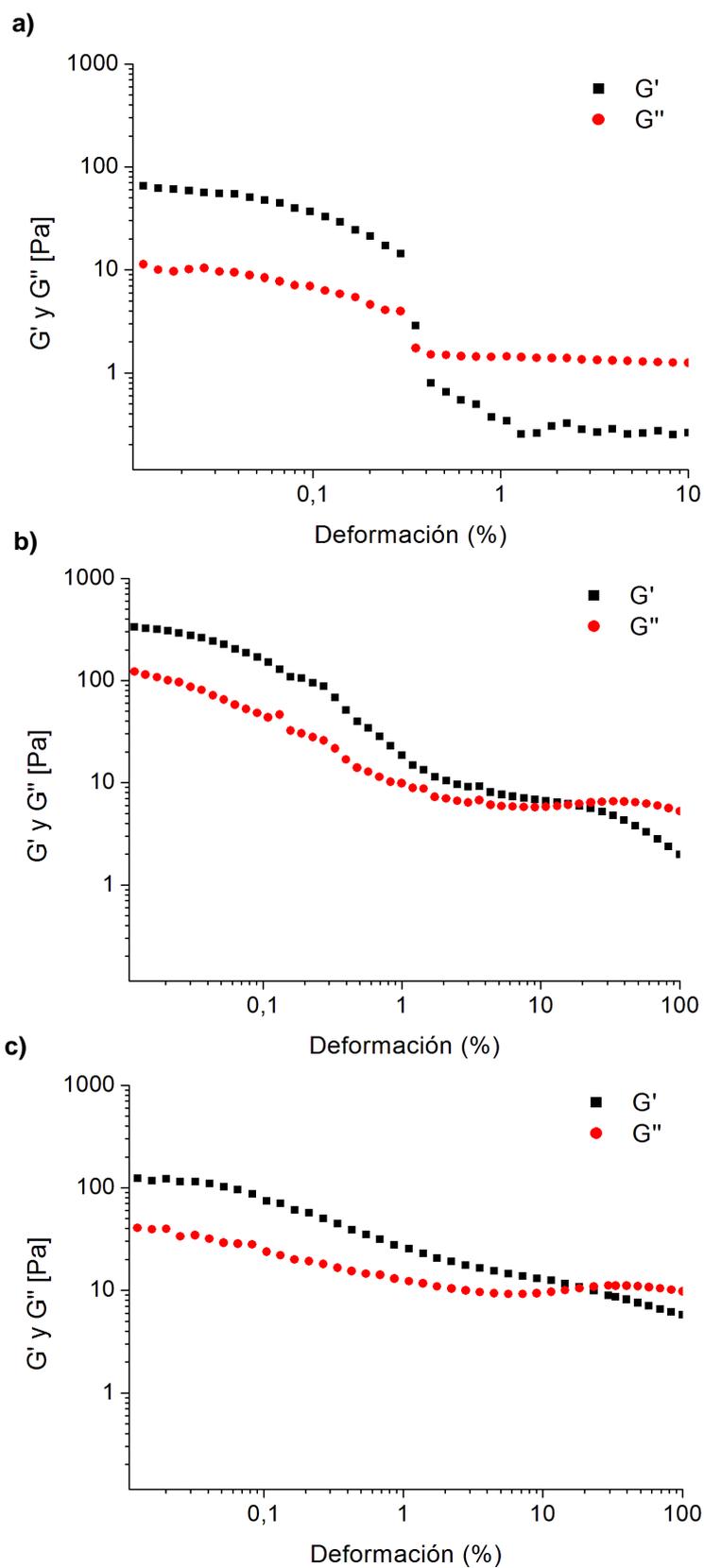
## CAPÍTULO 5

**Tabla 5.30.** Valores de los esfuerzos de fluencia (yield stress) [Pa], que presentó cada líquido iónico en las diferentes condiciones de trabajo.

Líquido iónico	Esfuerzo de fluencia (Pa)					
	0,5 % (Fe)		1 % (Fe)		Triton-X 100	
	Óptima	Óptima	Óptima	Óptima	Triton-X 100	Triton-X 100
[BMIm][FeCl <sub>4</sub> ]	0,15	0,67	0,18	1,79	0,19	1,63
[P <sub>6,6,6,14</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]	0,72	4,08	0,90	6,12	0,86	5,39
[P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	32,53	93,84	51,68	158,16	47,04	153,25

Finalmente, se analizaron las posibles transiciones SOL-GEL que se producen en los LIMs bajo la influencia de campos magnéticos utilizando corrientes de 1 A, 5 A y 8 A. Estas medidas se realizaron a una baja frecuencia que se dejó fija (0,1 Hz), y bajo una deformación de cizalla entre 0,01 y 100 % durante 1000 segundos. La transición sol-gel de dichos LIMs se ha estudiado haciendo comparativas entre el módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdidas (G'') como se observa en la Figura 5.15. Como era de esperar, la transición sol-gel depende de valor del amperaje utilizado, el porcentaje en volumen de partículas de hierro en el líquido iónico, la frecuencia y el esfuerzo cortante.

Analizando la Figura 5.15, donde se usa un 1% de partículas de hierro en volumen para el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], se observa que de 1 A a 5 A de corriente, el punto de transición SOL-GEL aumenta enormemente, de una deformación del 0,32 % a una deformación de 18,5%.



**Figura 5.15.** Representación del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y el módulo de pérdida ( $G''$ ) frente a la deformación para el  $[\text{BMIm}][\text{FeCl}_4]$ , para distintos valores de campo magnético a) 1 A de corriente, b) 5 A de corriente y c) 8 A de corriente.

## CAPÍTULO 5

Si en lugar de un 1% en partículas de hierro, se utilizan 0,5%, se observó para el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] que el valor de la deformación disminuía más de un 75%. Por tanto, ese valor de deformación es directamente proporcional a la cantidad de partículas de hierro que le conceden al líquido iónico esas propiedades elásticas.

En la Tabla 5.5, se comparan los datos de deformación obtenidos para el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] y el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] con un 1% en volumen de partículas de hierro. Para el no se encontró un valor de transición SOL-GEL, pues debido a su alta viscosidad desde el inicio el valor obtenido de G'' era superior al de G'. Se observa como los valores obtenidos de deformación para el [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] son superiores a los del [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], lo que nos indica la mayor elasticidad de este LIM. Por último, decir que a medida que se hace mayor el campo magnético, el punto de deformación aumenta notablemente. Esto tiene lógica, pues son las partículas de hierro junto a sus propiedades magnéticas las que le confieren al fluido un valor alto del módulo elástico, y este módulo elástico aumentará a medida que sea mayor el campo magnético.

**Tabla 5.31.** Punto de transición SOL-GEL observado para los diferentes líquidos iónicos, con un 1% de partículas de hierro en volumen, utilizando diferentes valores de campo magnético.

Líquido iónico	Punto de transición SOL-GEL		
	Deformación (%)		
	1 A	5 A	8 A
[BMIm][FeCl <sub>4</sub> ]	0,32	18,52	23,21
[P <sub>6,6,6,14</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ]	0,81	37,76	46,32
[P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	-	-	-

## 4. Conclusiones

En este capítulo se han presentados nuevos datos experimentales de extracción líquido-líquido con el uso de LIMs para la extracción de compuestos poliaromáticos de un crudo sintético. Además, se ha analizado la influencia del uso de surfactantes sobre ese poder extractivo. Para ello se han desarrollado dos procesos de extracción distintos, en función de si se utilizaban surfactantes o no.

Entre los tres LIMs que se han utilizado, se ha corroborado experimentalmente que el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], es el que presenta un mayor rendimiento de extracción, seguido del [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] y finalmente el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]. Este rendimiento de extracción puede ser mayor en el [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], debido a la presencia de aromaticidad en su catión, a diferencia de los otros dos LIMs cuyo catión es completamente alquílico. La aromaticidad del [BMIm][FeCl<sub>4</sub>] podría producir interacciones π-π con los compuestos aromáticos, produciéndose una atracción mayor que la obtenida cuando se utilizan los otros dos LIMs. Además, se observa que, de los dos

surfactantes empleados, el surfactante Triton-X 100 aumenta mucho más el rendimiento que el surfactante Óptima. Para dar una explicación a esto se ha analizado la geometría de ambos surfactantes, concluyendo que la geometría del Triton-X 100 puede ayudar a una mejor miscibilidad entre el LIM y el CS, aumentando por ende el rendimiento de extracción.

Finalmente se han analizado distintas propiedades reológicas de los LIMs. Se muestra como la viscosidad del [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], es la menor de todas, seguida de la del [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] y finalmente el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]. Estas viscosidades pueden estar directamente relacionadas con sus rendimientos de extracción y con la variación de ese rendimiento con la temperatura. Se ha visto como la viscosidad dinámica del LIM aumenta a medida que se incluyen partículas de hierro y de surfactante en su seno. Además, se ha estudiado la influencia que tiene un campo magnético externo sobre estas propiedades reológicas. Bajo campo magnético, los LIMs con cierta cantidad de partículas magnéticas presentan propiedades semejantes a un fluido de Bingham, presentando valores de esfuerzos de fluencia, y transiciones SOL-GEL cuando se hacen ensayos oscilatorios sobre ellos. El valor neto de estas propiedades será mayor a medida que se incremente el campo magnético y el porcentaje de partículas de hierro en el LIM.

## Bibliografía

- [1] J. Dupont, From molten salts to ionic liquids: A “nano” journey, *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 1223–1231. <https://doi.org/10.1021/ar2000937>.
- [2] Y. Sun, L. Shi, Basic ionic liquids with imidazole anion: New reagents to remove naphthenic acids from crude oil with high total acid number, *Fuel*. 99 (2012) 83–87. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.04.014>.
- [3] K.D. Clark, O. Nacham, J.A. Purslow, S.A. Pierson, J.L. Anderson, Magnetic ionic liquids in analytical chemistry: A review, *Anal. Chim. Acta.* 934 (2016) 9–21. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.06.011>.
- [4] T. Inagaki, T. Mochida, Metallocenium ionic liquids, *Chem. Lett.* 39 (2010) 572–573. <https://doi.org/https://doi.org/10.1246/cl.2010.572>.
- [5] Y. Yoshida, G. Saito, Design of functional ionic liquids using magneto- and luminescent-active anions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1675–1684. <https://doi.org/DOI> <https://doi.org/10.1039/B920046K>.
- [6] S. Hayashi, H. -o. Hamaguchi, Discovery of a magnetic ionic liquid [bmim]FeCl<sub>4</sub>, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1590–1591.
- [7] R.E. Del Sesto, T.M. McCleskey, A.K. Burrell, G.A. Baker, J.D. Thompson, B.L. Scott, J.S. Wilkes, P. Williams, Structure and magnetic behavior of transition metal based ionic liquids, *Chem. Commun.* 8 (2002) 447–449. <https://doi.org/10.1039/b711189d>.
- [8] T. Peppel, M. Köckerling, M. Geppert-Rybczyńska, R. V. Ralys, J.K. Lehmann, S.P. Verevkin, A. Heintz, Low-viscosity paramagnetic ionic liquids with doubly charged [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ions, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 49 (2010) 7116–7119. <https://doi.org/10.1002/anie.201000709>.
- [9] P. Nockemann, B. Thijs, N. Postelmans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, Anionic rare-earth thiocyanate complexes as building blocks for low-melting metal-containing ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 13658–13659. <https://doi.org/10.1021/ja0640391>.
- [10] B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A.V. Mudring, Dysprosium room-temperature ionic liquids with strong luminescence and response to magnetic fields, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 7635–7638. <https://doi.org/10.1002/anie.200802390>.
- [11] W. Jiang, W. Zhu, H. Li, J. Xue, J. Xiong, Y. Chang, H. Liu, Z. Zhao, Fast oxidative removal of refractory aromatic sulfur compounds by a magnetic ionic liquid, *Chem. Eng. Technol.* 37 (2014) 36–42. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300376>.
- [12] J. Wang, H. Yao, Y. Nie, L. Bai, X. Zhang, J. Li, Application of iron-containing magnetic ionic liquids in extraction process of coal direct liquefaction residues, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 3776–3782. <https://doi.org/10.1021/ie202940k>.
- [13] W. Zhu, P. Wu, L. Yang, Y. Chang, Y. Chao, H. Li, Y. Jiang, W. Jiang, S. Xun, Pyridinium-based temperature-responsive magnetic ionic liquid for oxidative desulfurization of fuels,

- Chem. Eng. J. 229 (2013) 250–256. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.05.115>.
- [14] N.H. Ko, J.S. Lee, E.S. Huh, H. Lee, K.D. Jung, H.S. Kim, M. Cheong, Extractive desulfurization using Fe-containing ionic liquids, *Energy and Fuels*. 22 (2008) 1687–1690. <https://doi.org/10.1021/ef7007369>.
- [15] Y. Yoshida, G. Saito, Influence of structural variations in 1-alkyl-3-methylimidazolium cation and tetrahalogenoferrate(III) anion on the physical properties of the paramagnetic ionic liquids, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 1254-1262.
- [16] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation, *Green Chem.* 3 (2001) 156-164.
- [17] M.M. Cruz, R.P. Borges, M. Godinho, C.S. Marques, E. Langa, A.P.C. Ribeiro, M.J.V. Lourenço, F.J.V. Santos, C.A. Nieto de Castro, M. Macatrão, M. Tariq, J.M.S.S. Esperança, J.N. Canongia Lopes, C.A.M. Afonso, L.P.N. Rebelo, Thermophysical and magnetic studies of two paramagnetic liquid salts: [C4mim][FeCl4] and [P66614][FeCl4], *Fluid Phase Equilib.* 350 (2013) 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.03.001>.
- [18] E. Santos, J. Albo, A. Rosatella, C.A.M. Afonso, Á. Irabien, Synthesis and characterization of Magnetic Ionic Liquids (MILs) for CO<sub>2</sub> separation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 89 (2014) 866–871. <https://doi.org/10.1002/jctb.4323>.
- [19] A.A. Rosatella, F. Siopa, R.F.M. Frade, C.A.M. Afonso, New low viscous cholinium-based magnetic ionic liquids, *New J. Chem.* 40 (2016) 3124-3129.
- [20] A. Bera, J. Agarwal, M. Shah, S. Shah, R.K. Vij, Recent advances in ionic liquids as alternative to surfactants/chemicals for application in upstream oil industry, *J. Ind. Eng. Chem.* 82 (2020) 17–30. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.10.033>.
- [21] A.S. Hanamertani, R.M. Pilus, N.A. Manan, M.I.A. Mutalib, The use of ionic liquids as additive to stabilize surfactant foam for mobility control application, *J. Pet. Sci. Eng.* 167 (2018) 192–201. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.010>.
- [22] E. Santos, J. Albo, A. Irabien, Magnetic ionic liquids: Synthesis, properties and applications, *RSC Adv.* 4 (2014) 40008–40018. <https://doi.org/10.1039/c4ra05156d>.
- [23] P. Kudryavtsev, Investigation of the Sol-Gel Transition by Rheological Methods, 13 (2018) 66–75.
- [24] G. Batchelor, *An Introduction to Fluid Dynamics* (Cambridge Mathematical Library), Cambridge: Cambridge University, 2000. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511800955>.

**Anexos:**

**Tabla A5.1.** Resultados obtenidos de las extracciones líquido-líquido con cada líquido iónico magnético empleado, para cada componente aromático del crudo sintético a las diferentes temperaturas. También se muestran los resultados utilizando los surfactantes Óptima y Triton-X 100.

	1-metilnaftaleno			P-xileno			Pireno		
	[BMIm] [FeCl <sub>4</sub> ]	[P <sub>6,6,6,14</sub> ] [FeCl <sub>4</sub> ]	[P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	[BMIm] [FeCl <sub>4</sub> ]	[P <sub>6,6,6,14</sub> ] [FeCl <sub>4</sub> ]	[P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]	[BMIm] [FeCl <sub>4</sub> ]	[P <sub>6,6,6,14</sub> ] [FeCl <sub>4</sub> ]	[P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]
30 °C	30,93 (±1,27)	18,98 (±0,72)	15,43 (±0,56)	27,93 (±1,15)	18,57 (±0,73)	13,86 (±0,62)	18,02 (±0,74)	11,66 (±0,45)	6,85 (±0,27)
50 °C	28,44 (±1,17)	21,03 (±0,81)	18,03 (±0,70)	24,81 (±1,02)	20,95 (±0,81)	17,21 (±0,73)	15,99 (±0,66)	12,93 (±0,50)	8,39 (±0,34)
70 °C	25,82 (±1,06)	21,18 (±0,78)	18,84 (±0,73)	21,59 (±0,89)	20,32 (±0,82)	18,09 (±0,76)	14,92 (±0,61)	12,87 (±0,49)	10,48 (±0,42)
Óptima (30 °C)	33,13 (±1,28)	20,83 (±0,72)	16,25 (±0,57)	30,62 (±1,22)	19,68 (±0,77)	14,03 (±0,65)	19,80 (±0,77)	12,53 (±0,54)	7,06 (±0,28)
Triton-X 100 (30 °C)	38,75 (±1,60)	23,27 (±0,92)	18,65 (±0,76)	36,80 (±1,47)	22,04 (±0,94)	16,27 (±0,83)	22,61 (±0,85)	14,71 (±0,64)	8,21 (±0,37)

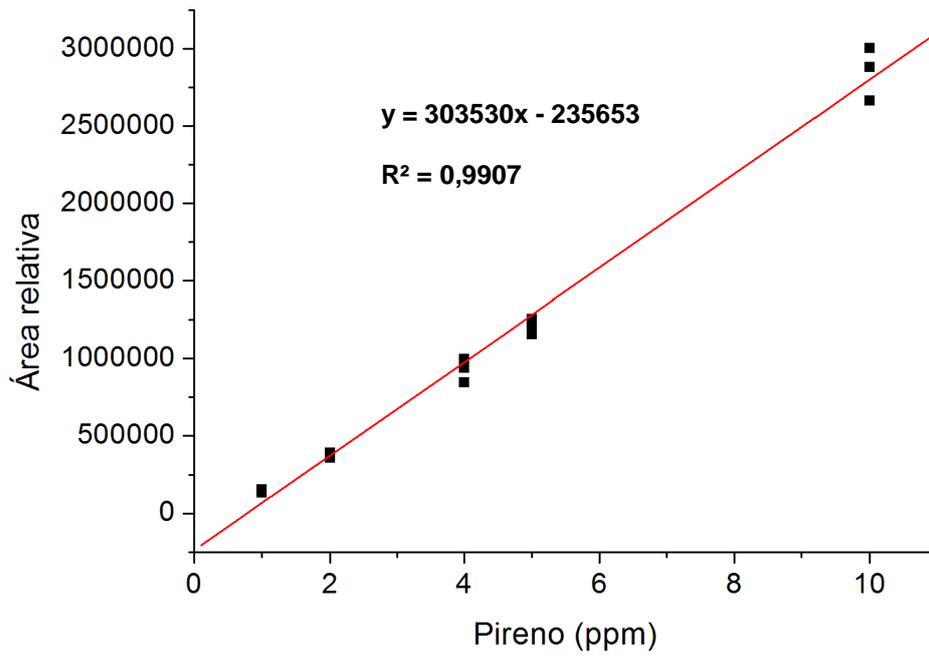


Figura A5.9. Recta de calibración para el pireno

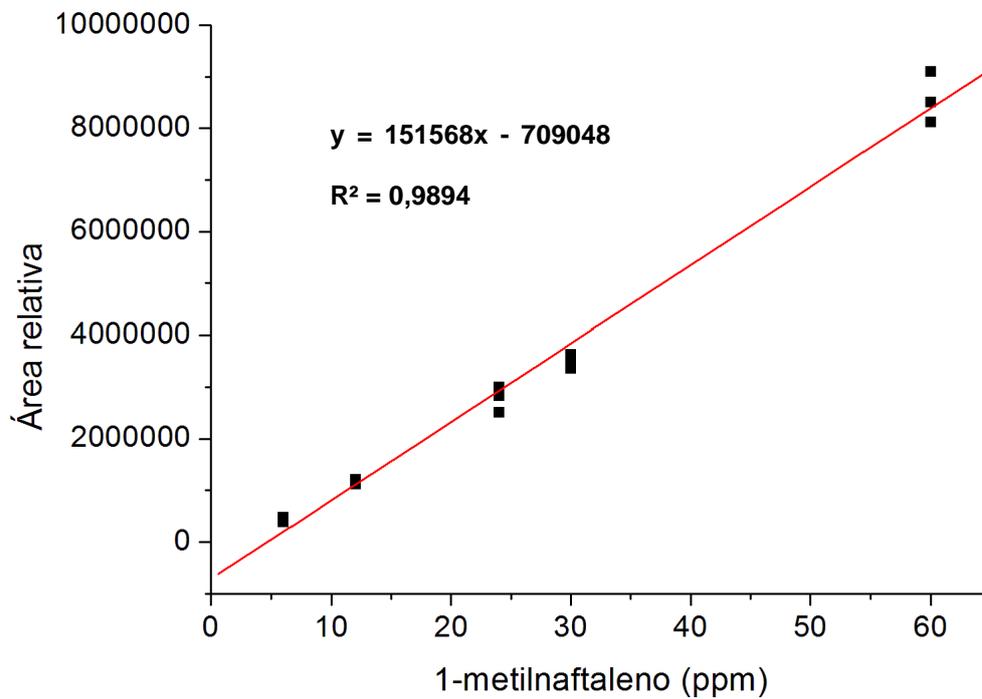


Figura A5.10. Recta de calibración para el 1-metilnaftaleno

## CAPÍTULO 5

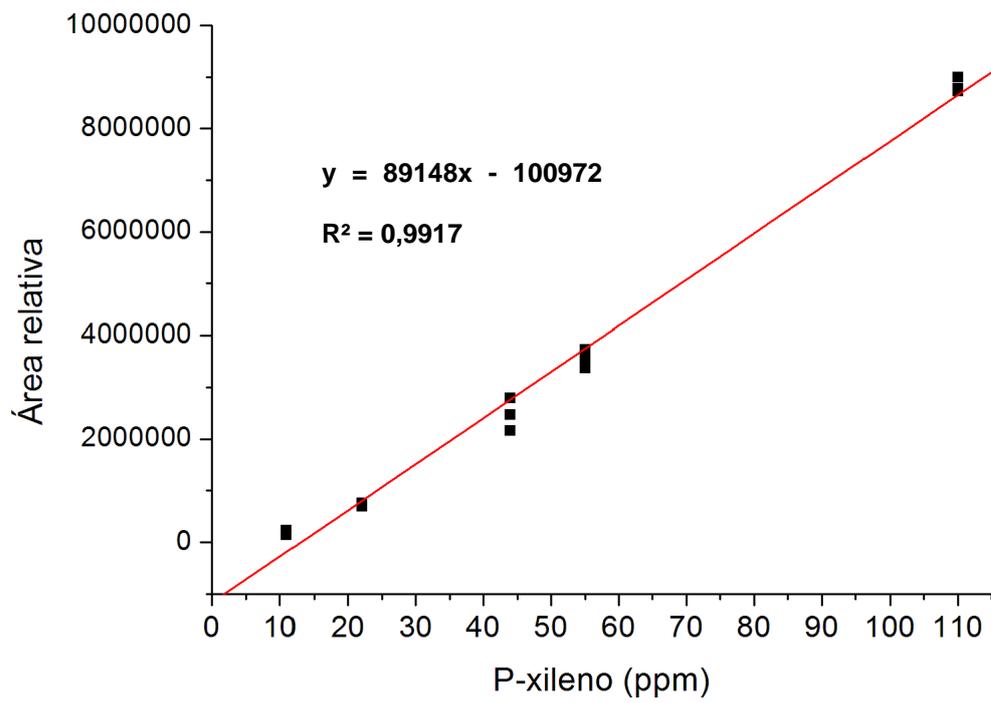


Figura A5.11. Recta de calibración para el p-xileno

---

# **Conclusiones generales y perspectivas futuras**

---

### Conclusiones generales

El objetivo central de esta tesis ha sido el estudio de líquidos iónicos en distintos procesos de interés petroquímico. Se estudió su papel antiagregante en el uso con asfaltenos, y su papel extractor en mezclas binarias, tanto de ácidos nafténicos como de compuestos poliaromáticos. Las conclusiones generales que se han obtenido pueden analizarse a partir de los resultados experimentales en relación con los objetivos concretos que se han fijado al comienzo del trabajo. Estos pueden ser resumidos en los siguientes epígrafes:

- A. Capítulo 1: Comportamiento de los líquidos iónicos como agentes dispersantes de asfaltenos.

La experimentación con líquidos iónicos ha mostrado las capacidades de estos para actuar como agentes anticoagulantes de asfaltenos y por tanto de reducir la viscosidad en el seno del crudo. Esto se ha visto tanto en resultados experimentales como en los datos obtenidos por simulación por ordenador. El estudio de dinámica molecular muestra que el líquido iónico es capaz de frenar el proceso de agregación de dos asfaltenos, evitando que se produzca la agregación cara a cara entre ellos por la interacción  $\pi$ - $\pi$ . Sin embargo, se observa que el líquido iónico no es capaz de dispersar asfaltenos que ya están agregados previamente.

- B. Capítulos 2 y 3: Uso de líquidos iónicos como agentes reductores de acidez.

Los líquidos iónicos muestran un alto potencial como agentes reductores de acidez en crudos. Los resultados experimentales muestran que el [BMIm][Cl], [EMIm][OAc] y el [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] son los líquidos iónicos que mayores porcentajes de extracción obtienen. Estos resultados se han analizado por dinámica molecular y de manera general, la eficiencia de extracción del líquido iónico aumenta con el alargamiento de la cadena alquílica del catión. El efecto de la temperatura sobre el rendimiento de extracción varía en función del líquido iónico utilizado, de igual forma, el mecanismo de extracción va a depender del anión seleccionado, pudiendo producirse una extracción física o química.

Mediante simulación por ordenador se ha comprobado que el mecanismo de extracción tiene lugar mediante la aproximación de las moléculas de ácido al anión del líquido iónico. Por tanto, el anión es el principal conductor de este mecanismo de extracción. El catión se encuentra preferentemente tras el anión formando una doble capa eléctrica.

- C. Capítulos 4 y 5: Comportamiento de los líquidos iónicos en la extracción de hidrocarburos aromáticos en bases lubricantes.

Varios líquidos iónicos han sido estudiados como agentes extractores de componentes poliaromáticos en bases lubricantes. De los compuestos utilizados el que mayores selectividades y porcentajes de extracción presentaba es el [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. La escala de rendimientos fue relacionada mediante computación con la aromaticidad de los solventes extractores. Comparando los datos de [BMPy][TF<sub>2</sub>N] a los obtenidos para el furfural en una base lubricante real, se observa que los líquidos iónicos todavía tienen un rendimiento un poco inferior al obtenido por los solventes orgánicos típicos. Respecto al comportamiento con la temperatura, la mayoría

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

de los líquidos empleados tienen una ligera tendencia a disminuir su eficiencia de extracción a medida que aumenta la temperatura, excepto para algunos que aumenta, especialmente en los más viscosos.

En el mecanismo de extracción, los compuestos poliaromáticos se sitúan preferentemente más cerca del catión que del anión del líquido iónico. Por tanto, el catión se erige como principal conductor de la extracción y la naturaleza de este será vital para el rendimiento alcanzado.

Finalmente, se ha comprobado la posibilidad de usar líquidos iónicos magnéticos en estas extracciones. Estos líquidos magnéticos permiten una rápida separación mediante el uso de un imán del compuesto a refinar tras la extracción. Esta rápida separación puede ser de una alta utilidad en procesos industriales donde los tiempos de trabajo en cada unidad deben ser los menores posibles. El uso de surfactantes mejora ligeramente los rendimientos de extracción obtenidos, al aumentar la miscibilidad del líquido iónico en el crudo a refinar.

### D. Capítulo 5: Densidades y viscosidades de líquidos iónicos

Los líquidos iónicos tienen una mayor densidad que los crudos, lo que facilita la separación de estos tras los diferentes procedimientos de extracción. El estudio de las viscosidades de los líquidos iónicos utilizados está directamente relacionado con sus rendimientos de extracción y con la variación de esos rendimientos con la temperatura. Las altas viscosidades pueden ser un impedimento para el uso de los líquidos iónicos a nivel industrial, pues empeora las propiedades de transporte de estos aumentando los costes. Se han estudiado las propiedades reológicas de los líquidos iónicos magnéticos utilizados en esta tesis. Se observa que la viscosidad del [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], es la menor de todas, seguida de la del [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] y finalmente el [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]. El uso de surfactantes con partículas de hierro para el proceso de extracción tiene como consecuencia un aumento notable de las viscosidades, además, la influencia de un campo magnético también tiene como consecuencia un aumento de la viscosidad y la presencia de un esfuerzo de fluencia, comportándose el líquido iónico magnético como un fluido de Bingham. Cuando se hacen ensayos oscilatorios en los líquidos con partículas magnéticas, estos presentan transiciones SOL-GEL. El valor neto de estas propiedades es directamente proporcional al campo magnético utilizado.

### Perspectivas futuras

Las investigaciones desarrolladas en esta Tesis y las conclusiones obtenidas, abre el camino a diferentes proyectos de investigación futuros. Estos pueden ser resumidos en los siguientes epígrafes:

#### A. Comportamiento de los líquidos iónicos como agentes dispersantes de asfaltenos.

El estudio del proceso de agregación de los asfaltenos es todavía ampliamente desconocido. Para tener ideas más próximas a la realidad se deben desarrollar simulaciones con estructuras promedio diferentes, donde distintas geometrías entren en juego. Es necesario

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

estudiar la influencia de otros líquidos iónicos sobre la viscosidad, y realizar pequeños análisis económicos sobre la viabilidad del proceso a través de Aspen Plus.

### B. Uso de líquidos iónicos como agentes reductores de acidez.

El uso de líquidos iónicos para este fin ha demostrado un enorme potencial, siendo estos capaces de disminuir la cantidad de ácido por debajo de los estándares requeridos. Las nuevas investigaciones deben enfocarse en dos objetivos principales, uno en la producción de los líquidos iónicos de forma barata, y otro en el desarrollo de este proceso a mediana escala para poder analizar mejor sus resultados. Obtener los líquidos iónicos a un precio menor se presenta como algo fundamental para que estos procesos puedan ser viables económicamente.

### C. Comportamiento de los líquidos iónicos en la extracción de hidrocarburos aromáticos en bases lubricantes.

En el proceso de extracción de componentes poliaromáticos existen varios factores que deben ser mejorados e investigados. Por un lado, deben incrementarse la cantidad de líquidos iónicos estudiados para este fin, obteniendo una gran base de datos con las selectividades y coeficientes de reparto. Además, para los que obtienen un rendimiento cercano al obtenido por furfural debería realizarse un estudio a media escala con su análisis económico con el fin de analizar las variables a mejorar que podrían hacer el proceso económicamente viable. Un posible enfoque podría ser hacer extracciones con mezclas binarias de líquidos iónicos. Si mezclamos líquidos iónicos con elevadas selectividades, pero bajas capacidades de extracción con otros que tienen altas capacidades de extracción, pero bajas selectividades podríamos conseguir un compromiso entre ambas propiedades extractivas con valores que superen a los obtenidos por el furfural.

Finalmente, debe desarrollarse un método analítico para poder obtener la composición de aromáticos en la fase extracto de los líquidos iónicos magnéticos. Al ser magnéticos esta fase no puede estudiarse por RMN. Al desconocer la composición de cada uno de los componentes del solvente a refinar no se pueden calcular las selectividades de cada líquido iónico.

### D. Densidades y viscosidades de líquidos iónicos

La alta viscosidad de los líquidos iónicos puede resultar un impedimento para su uso a nivel industrial. Por ello se debe aumentar la caracterización reológica de todos los líquidos iónicos empleados, y ser este un estudio preliminar antes de usarlos. Las nuevas investigaciones de extracción de aromáticos y reducción de acidez deben analizar el coste en el bombeo de los líquidos iónicos a través de los equipos de proceso. Otro enfoque debe ser encaminado hacia la reducción de esa viscosidad, ya sea mediante el uso de surfactantes, implementar condiciones físicas que disminuyan este valor o realizar cambios estructurales en las moléculas.

### General conclusions

The main objective of this thesis has been the study of ionic liquids in different petrochemical process of interest. Its antiaggregating role was studied when used with asphaltenes, and its extractor role in binary mixtures, both of naphthenic acids and polyaromatic compounds. The general conclusions that have been obtained can be analyzed from the experimental results in relation to the specific objectives that have been set at the beginning of the work. These can be summarized in the following headings:

A. Chapter 1: Behavior of ionic liquids as dispersing agents of asphaltenes.

Experimentation with ionic liquids has shown their ability to act as asphaltene anticoagulants and therefore reduce the viscosity within the crude. This has been seen both in experimental results and in data obtained by computer simulation. The molecular dynamics study shows that the ionic liquid is capable of stopping the aggregation process of two asphaltenes, preventing face-to-face aggregation between them due to the  $\pi$ - $\pi$  interaction. However, it is observed that the ionic liquid is not capable of dispersing asphaltenes that are already aggregated.

B. Chapter 2 and 3: Use of ionic liquids as acidity reduction agents.

Ionic liquids show high potential as acidity reduction agents in crude oils. The experimental results show that the [BMIm][Cl], [EMIm][OAc] and [P<sub>14,6,6,6</sub>][CCN<sub>2</sub>] are the ionic liquids that obtain the highest percentages of extraction. These results have been analyzed by molecular dynamics and, in general, the ionic liquid extraction yield will increase with the elongation of the cation alkyl chain. The effect of temperature on the extraction performance varies depending on the ionic liquid used, in the same way, the extraction mechanism will depend on the selected anion, and physical or chemical extraction can take place.

Through computer simulation it has been verified that the extraction mechanism occurs by approximation of the acid molecules to the anion of the ionic liquid. Therefore, the anion is the main driver of this extraction mechanism. The cation is preferentially behind the anion forming an electrical double layer.

C. Chapter 4 and 5: Behavior of ionic liquids in the extraction of aromatic hydrocarbons in lubricant bases.

Several ionic liquids have been studied as extracting agents for polyaromatic components in synthetic crude. Between the compounds used, the one with the highest selectivities and extraction percentages was the [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. The yield scale was related thanks to computer simulation with the aromaticity of the extracting solvents. Comparing the data from [BMPy][TF<sub>2</sub>N] To those obtained for furfural in a real lubricant base, it is observed that ionic liquids still have a slightly lower performance than that obtained by typical organic solvents. Regarding the behavior of the ionic liquid with temperature, most of them used to have a slight tendency to decrease their

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

extraction efficiency as the temperature increases. For some ionic liquids it increases, especially in the most viscous ones.

In the extraction mechanism, polyaromatic compounds preferentially situate themselves closer to the cation than to the anion of the ionic liquid. Therefore, the cation stands as the main driver of the extraction and its nature and geometry will be crucial for the good performance of the ionic liquid.

Finally, the possibility of using magnetic ionic liquids in these extractions has been verified. These magnetic liquids allow quick separation between the ionic liquid and de refined compound by using a magnet. This fast separation can be highly useful in industrial processes where the working times in each unit must be as short as possible. The use of surfactants slightly improves the extraction yields obtained, by increasing the miscibility of the ionic liquid in the crude oil.

### D. Densities and Viscosities of Ionic Liquids

Ionic liquids have higher density than crude oil, which makes it easier the separation after the extraction procedures. The study of ionic liquids' viscosity is important because it is directly related to their extraction yields and to the variation of these yields with temperature. High viscosities can be an impediment for the use of ionic liquids at an industrial level, since it worsens their transport properties, increasing costs. The rheological properties of the magnetic ionic liquids used in this thesis have been studied. It is observed that the viscosity of the [BMIm][FeCl<sub>4</sub>], is the smallest of all, followed by that of the [P<sub>6,6,6,14</sub>][FeCl<sub>4</sub>] and finally [P<sub>6,6,6,14</sub>]<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]. The use of surfactants with iron particles for the extraction process results in a notable increase in viscosities, in addition, the influence of a magnetic field also results in an increase in the viscosity and the presence of a yield stress. At that point, the magnetic ionic liquid behaves as a Bingham fluid. When oscillatory tests are made in liquids with magnetic particles, they present SOL-GEL transitions. The net value of these properties is directly proportional to the magnetic field used.

## Future perspectives

The investigations developed in this Thesis and the conclusions obtained, open the way to different future research projects. These can be summarized in the following headings:

### A. Behavior of ionic liquids as asphaltene dispersing agents.

The study of the asphaltene aggregation process is still largely unknown. In order to have ideas closer to reality, simulations with different average structures must be developed, where different geometries come into use. It is necessary to study the influence of other ionic liquids on the viscosity, and to carry out small economic analyzes of the process feasibility through the use of Aspen Plus.

### B. Use of ionic liquids as acidity reduction agents.

The use of ionic liquids for this task has shown enormous potential, being capable of reducing the amount of acid below the required standards. New research should focus on two

## CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS FUTURAS

main objectives, one on the production of ionic liquids cheaply, and another on the development of this process on a medium scale in order to better analyze its results. Obtaining ionic liquids at lower price is essential for the economic viability of these processes.

### C. Behavior of ionic liquids in the extraction of aromatic hydrocarbons in lubricant bases.

In the extraction process of polyaromatic components there are several factors that must be improved and investigated. On the one hand, the amount of ionic liquids studied for this purpose must be increased, obtaining a large database with selectivities and partition coefficients. In addition, for those that obtain high extraction yield close to that obtained by furfural, a medium-scale study should be carried out with its economic analysis, with the aim to better analyze the variables which must be improved in order to make the process economically viable. One possible approach could be to make extractions with binary mixtures of ionic liquids. If we mix ionic liquids with high selectivities, but low extraction capacities with others that have high extraction capacities, but low selectivities, we could achieve a compromise between both extractive properties with values that exceed those obtained by furfural.

Finally, an analytical method must be developed to obtain the composition of aromatics in the extract phase of magnetic ionic liquids. Being magnetic, this phase cannot be studied by NMR. The selectivities of each ionic liquid cannot be calculated if we don't know the composition of each component of the refined solvent.

### D. Densities and viscosities of ionic liquids

The high viscosity of ionic liquids can be an impediment for their use at an industrial level. For this reason, the rheological characterization of all the ionic liquids used must be done. New research on extraction of aromatics and acidity reduction should look at the cost of pumping ionic liquids through process equipment. Another approach could be the reduction of the viscosity, either through the use of surfactants, implementing physical conditions that decrease this value, or making structural changes to the molecules.

---

# Lista de tablas y figuras

---

## Lista de tablas:

### Capítulo 1

<b>Tabla 1.1.</b> Parámetros de estructura molecular de cada asfalteno estudiado.....	51
<b>Tabla 1.2.</b> Propiedades de los solventes .....	55
<b>Tabla 1.3.</b> Potenciales Mie para el asfalteno A02 y el heptano [66] .....	59
<b>Tabla 1.4.</b> Parámetros promedio de COSMO.....	64
<b>Tabla 1.5.</b> Simulation Número de agregación promedio. $G_z$ . viscosidad. $\eta$ . Y coeficiente de difusión. $D$ . de los asfaltenos en heptano y tolueno a lo largo de simulación de DM65	
<b>Tabla 1.6.</b> Resultados de la correlación de viscosidad y coeficientes de difusión: parámetros obtenidos y desviación estándar. ....	73
<b>Tabla 1.7.</b> Resultados de la correlación de los coeficientes de agregación, viscosidad y difusión en función de los parámetros COSMO: parámetros y desviación estándar. ....	75
<b>Tabla 1.8.</b> Resultados experimentales y de simulación obtenidos para la viscosidad...	79

### Capítulo 2

<b>Tabla 2.1.</b> Propiedades de los líquidos iónicos utilizados. ....	102
<b>Tabla 2.2.</b> Eficiencias de extracción de cada líquido iónico a diferentes temperaturas. ....	110
<b>Tabla 2.3.</b> Superficie de distribución de carga según descripción del modelo COSMO-RS. ....	122
<b>Tabla 2.4.</b> Entalpías calculadas por COSMO-RS para el sistema [BMIM][Cl] a 343 K, y valores medios determinados de todos los sistemas y temperaturas .....	127
<b>Tabla A2.1.</b> Densidad experimental de muestras comparada con la obtenida por simulación de dinámica molecular a 30 °C. ....	135

### Capítulo 3

<b>Tabla 3.1.</b> Propiedades de los líquidos iónicos empleados en este trabajo.....	153
<b>Tabla 3.2.</b> Eficiencias de extracción de cada líquido iónico a diferentes temperaturas en diferentes tiempos de agitación. ....	160
<b>Tabla 3.3.</b> Constantes cinéticas, energía de activación y factor preexponencial, para extracción de AN con [P <sub>14,6,6,6</sub> ][CCN <sub>2</sub> ] .....	163
<b>Tabla 3.4.</b> $\Delta H$ y $\Delta G$ (kJ/mol) de las reacciones químicas consideradas.....	168
<b>Tabla 3.5.</b> Valor actual neto y tasa interna de retorno a 10 años.....	177
<b>Tabla A3.1.</b> La densidad experimental obtenida para el hexano, [EMIM][OAC] y [P <sub>14,6,6,6</sub> ][CCN <sub>2</sub> ] comparada con la obtenida por simulación de dinámica molecular a 30 °C y 50 °C. ....	182
<b>Tabla A3.2.</b> Coeficientes de Williams para algunos equipos [53] .....	182
<b>Tabla A3.6.</b> Cuenta de resultados a 10 años del estudio económico financiero.....	183

### Capítulo 4

<b>Tabla 4.1.</b> Propiedades de los líquidos iónicos utilizados en este trabajo .....	196
<b>Tabla 4.2.</b> Parámetros bibliográficos y de interacción grupal experimental para el modelo UNIFAC. ....	202
<b>Tabla 4.3.</b> Parámetros de grupo de volumen $R_k$ y superficie $Q_k$ . ....	202
<b>Tabla 4.4.</b> Datos experimentales de extracción líquido-líquido en fracciones molares para cada LI a diferentes temperaturas y presión atmosférica. Los componentes del sistema son n-dodecano(1), metilnaftaleno(2), p-xileno(3), pireno(4) y el LI(5) .....	208
<b>Tabla 4.5.</b> Parámetros de interacción binaria recalculados para [BMPy][TF <sub>2</sub> N].....	218
<b>Tabla 4.6.</b> Porcentaje de extracción de metilnaftaleno, p-xileno y pireno a tres temperaturas diferentes con cada líquido iónico. ....	221
<b>Tabla 4.7.</b> Fracción másica de los distintos componentes que forman la base lubricante. ....	224

<b>Tabla 4.8.</b> Parámetros de interacción binaria optimizados para la extracción de PCAs con furfural.....	226
<b>Tabla 4.9.</b> Parámetros de interacción binaria optimizados para la extracción de PCAs con [BMPy][TF <sub>2</sub> N] .....	227
<b>Tabla A4.1.</b> Gravedad específica, peso molecular, y volumen de los distintos líquidos iónicos obtenido por Turbomole .....	240
<b>Tabla A4.2.</b> Valores para el perfil sigma incluidos en COSMO-SAC SGPRF1 .....	241
<b>Tabla A4.3.</b> Valores para el perfil sigma incluidos en COSMO-SAC SGPRF2.....	242
<b>Tabla A4.4.</b> Valores para el perfil sigma incluidos en COSMO-SAC SGPRF3.....	242
<b>Tabla A4.5.</b> Valores para el perfil sigma incluidos en COSMO-SAC SGPRF4.....	243
<b>Tabla A4.6.</b> Fracción molar obtenida a 80 °C en los resultados experimentales para cada uno de los compuestos presentes en la alimentación. Donde $x_i$ es la composición del compuesto $i$ en la alimentación (F), solvente (D), refinado (R) o extracto (E) en la mezcla experimental (exp) o para el COSMO-SAC (COSMO) y UNIFAC.....	244
<b>Tabla A4.7.</b> Frecuencias donde encontramos cada componente en el 1H-RMN de la base lubricante .....	244
 <b>Capítulo 5</b>	
<b>Tabla 5.1.</b> Propiedades de los líquidos iónicos utilizados en este trabajo .....	252
<b>Tabla 5.2.</b> Concentración micelar crítica de los dos surfactantes utilizados en este trabajo .....	264
<b>Tabla 5.3.</b> Viscosidades para cada uno de los líquidos iónicos magnéticos utilizados en el trabajo a una temperatura de 23 °C.....	265
<b>Tabla 5.4.</b> Valores de los esfuerzos de fluencia (yield stress) [Pa], que presentó cada líquido iónico en las diferentes condiciones de trabajo.....	270
<b>Tabla 5.5.</b> Punto de transición SOL-GEL observado para los diferentes líquidos iónicos, con un 1% de partículas de hierro en volumen, utilizando diferentes valores de campo magnético. ....	272

## LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

<b>Tabla A5.1.</b> Resultados obtenidos de las extracciones líquido-líquido con cada líquido iónico magnético empleado, para cada componente aromático del crudo sintético a las diferentes temperaturas. También se muestran los resultados utilizando los surfactantes Óptima y Triton-X 100.....	272
77	

## Lista de figuras

### Resumen e introducción

<b>Figura. 1</b> A) evolución del consumo global de petróleo en las últimas tres décadas. B) Porcentaje de consumo por energía primaria a nivel mundial en 2020 [1] .....	9
<b>Figura. 2</b> Estructura general para separar el crudo en cuatro fracciones: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) [6] .....	10
<b>Figura. 3</b> Cationes y aniones más representativos de los líquidos iónicos [18] .....	13
<b>Figura. 4</b> Tipos de energías descritas en los campos de fuerza [82] .....	21
<b>Figura. 5</b> Ilustración gráfica de las condiciones de contorno periódicas en dos dimensiones [81]. .....	22

### Capítulo 1

<b>Figura 1.1.</b> Estructura molecular de los asfaltenos implementados en este estudio.....	51
<b>Figura 1.2.</b> Ocho moléculas de asfalteno A04 dispuestas al azar al inicio de la simulación .....	54
<b>Figura 1.3.</b> División del asfalteno A02 por grupos para su tratamiento por "Coarse Grain", y como se ve la molécula en la simulación .....	57
<b>Figura 1.4.</b> $\sigma$ -surface of the asphaltene molecules.....	60
<b>Figura 1.5.</b> Perfil- $\sigma$ de asfaltenos A01 y A03 en comparación con tolueno (izquierda) y de asfaltenos A02 y A04 en comparación con el heptano (derecha).....	61
<b>Figura 1.6.</b> Suma de probabilidades $S_i$ , frente al número de átomos de carbono, $n_C$ , para compuestos alifáticos (C6, C7, C8, C10, C12 y C16) y aromáticos (benceno, naftaleno, antraceno, pireno).....	62

<b>Figura 1.7.</b> Suma de probabilidad estimada a partir del número de carbonos, $S_{i,corr}$ , frente a las determinadas a partir del modelo COSMO.....	63
<b>Figura 1.8.</b> Números de agregación promedio ( $g_z$ ) para los asfaltenos A01, A02, A03 y A04 en heptano (negro) y tolueno (rojo).....	65
<b>Figura 1.9.</b> Viscosidad de los asfaltenos A01, A02, A03 y A04 en heptano (negro) y tolueno (rojo) a través del tiempo de simulación. Las líneas verde y azul representan la viscosidad del heptano puro y tolueno a 300 K.....	67
<b>Figura. 1.10.</b> Asfalteno A01: (a) agregación cara a cara producida por las interacciones $\pi-\pi$ y (b) Etapa 3 del proceso de agregación formando un nanoagregado de 8 asfaltenos en forma de T.....	68
<b>Figura 1.11.</b> Números de agregación promedio, $g_z$ , de asfaltenos frente a la aromaticidad (a) y peso molecular (b).....	70
<b>Figura 1.12.</b> Coeficiente de difusión, D, de asfaltenos frente a la aromaticidad (a) y frente al momento dipolar, $\mu$ (b).....	71
<b>Figura 1.13.</b> Distancia promedio entre las moléculas de asfalteno A01 y A02 en heptano y tolueno.....	72
<b>Figura 1.14.</b> Función de distribución radial de los asfaltenos A01 y A02 en heptano y tolueno.....	72
<b>Figura 1.15.</b> Valores de viscosidad, $\eta$ (a), y coeficiente de difusión, D (b), calculados por la Ecuación (20) frente a los obtenidos por dinámica molecular. ....	74
<b>Figura 1.16.</b> Values of the aggregation number, $g_z$ . (a), viscosity, $\eta$ (b), and diffusion coefficient, D (c) calculated by Equation (15) against those obtained by molecular dynamics.....	76
<b>Figura 1.17.</b> A) Estado inicial de la simulación de CG con 65 moléculas de A02. B) Estado final de la simulación con la formación de un gran coágulo. ....	77
<b>Figura 1.18.</b> agregación promedio de asfaltenos a lo largo de la simulación.....	80
<b>Figura. 1.19.</b> Simulación de los asfaltenos A01 en heptano, junto la adición de [BMIm][Cl] donde el líquido iónico evita el proceso de agregación de dos asfaltenos.....	81

## LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

**Figura 1.20.** Agregación promedio para el asfalteno a01 respecto al tiempo en: a) E1 heptano sin líquido iónico, E2 heptano con 8 moléculas de [EMIm][Cl], E3 heptano con 4 moléculas de [EMIm][Cl], E4 heptano con 8 moléculas de [EMIm][Cl] añadidas tras la agregación de las 8 moléculas de A01 b) E1 heptano sin líquido iónico, E2 heptano con 4 moléculas de [BMIm][Cl], E3 heptano con 8 moléculas de [BMIm][Cl], E4 heptano con 8 moléculas de [BMIm][Cl] añadidas tras la agregación de las 8 moléculas de A01. .... 81

**Figura 1.21.** Función de distribución radial para el asfalteno A01 respecto a: a) [EMIm][Cl] b) [BMIm][Cl] ..... 82

## Capítulo 2

**Figura 2.1.** Tuberías oxidadas de una planta de refino [7] ..... 97

**Figura 2.2.** Condiciones iniciales de simulación del líquido iónico [BMIm][Cl]..... 106

**Figura 2.3.** Agregados temporales de AN y diferentes LIs utilizando: a) [BMIm] como catión base b) [EMIm] como catión base. .... 112

**Figura 2.4.** Agregados temporales de AN y diferentes LIs utilizando cada anión como base. A) Comparación de acetato, b) comparación de Cl y c) comparación de tiocianato. .... 113

**Figura 2.5.** a) Estado final de la simulación de DM del líquido iónico [BMIm][Cl]. Las moléculas de AN se extraen en la superficie del LI b) Estado intermedio de la simulación DM del [BMIm][SCN], las moléculas de AN se acercan a la superficie de la LI. .... 115

**Figura 2.6.** a) Función de distribución radial para el líquido iónico [BMIm][Oac]. B) Función de distribución radial del líquido iónico [EMIm][Oac]. Molécula de referencia en ambos casos: átomo central del ácido nafténico ..... 116

**Figura 2.7.** Valores del coeficiente de difusión y sus errores estándar para cada LI, haciendo separación de sus iones para cada par catión y anión a 30 °C. Resultados obtenidos con el enfoque de Einstein-Helfand. .... 118

**Figura 2.8** a) Agregados temporales de AN y [BMIm][SCN] a tres temperaturas diferentes. B) Agregados temporales de AN y [BMIm][Oac] a tres temperaturas diferentes. .... 119

<b>Figura 2.9.</b> Valores de coeficientes de difusión junto con sus desviaciones estándar para cada catión de los LIs a diferentes temperaturas, obtenido con el enfoque de Einstein-Helfand. ....	120
<b>Figura 2.10.</b> Valores de coeficientes de difusión junto con sus desviaciones estándar para cada anión de los LIs a diferentes temperaturas, obtenido con el enfoque de Einstein-Helfand. ....	121
<b>Figura 2.11.</b> a) Perfil sigma obtenido para los LIs basados en el catión [BMIm] en comparación con el perfil sigma del AN. B) Perfil sigma obtenido para los LIs basados en el catión [EMIm] en comparación con el perfil sigma del AN.....	124
<b>Figura 2.12.</b> Porcentaje de reducción de TAN en función de la temperatura a LI/CS = 0,09: A) (□, ■) [BMIm][Cl], (▲, Δ) [EMIm][Cl], (◆, ◇) y B) [BMIm][SCN], (●, ○) [EMIm][SCN] (Los símbolos completos representan los resultados experimentales y los símbolos abiertos los resultados teóricos). ....	126
<b>Figura A2.1.</b> a) Agregados temporales de AN y [BMIm][Cl] a tres temperaturas diferentes. b) Agregados temporales de AN y [EMIm][OAc] a tres temperaturas diferentes. c) Agregados temporales de AN y [EMIm][SCN] a tres temperaturas diferentes. d) Agregados temporales de AN y [EMIm][Cl] a tres temperaturas diferentes. ....	135
<b>Figura A2.2.</b> Funciones de distribución radial para los líquidos iónicos [BMIm][Cl], [EMIm][Cl], [BMIm][SCN] y [EMIm][SCN]. Molécula de referencia: Ácido nafténico.....	136

### Capítulo 3

<b>Figura 3.1.</b> Datos cinéticos para el $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ . Comparación de datos experimentales (símbolos) con datos teóricos (líneas continuas) a 70 °C y 90 °C para el CS1 y CS2. A) Datos obtenidos para una concentración de 50000ppm de LI. B) Datos obtenidos para una concentración de 25000 ppm de LI. ....	162
<b>Figura 3.2.</b> a) Función de distribución radial del líquido iónico [EMIm][Oac]. B) Función de distribución radial para el líquido iónico $[P_{14,6,6,6}][CCN_2]$ . El ácido nafténico se utiliza como átomo central en ambos casos.....	164

## LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

<b>Figura 3.3.</b> Captura de pantalla del proceso de simulación de DM del [P <sub>14,6,6,6</sub> ][CCN <sub>2</sub> ]. Situación de las moléculas a mitad de la simulación.....	165
<b>Figura 3.4.</b> a) Número máximo de agregados formados de AN y [EMIm][Oac] a tres temperaturas diferentes. B) Número máximo de agregados formados de AN y [P <sub>14,6,6,6</sub> ][CCN <sub>2</sub> ] a tres temperaturas diferentes. ....	166
<b>Figura 3.5.</b> Número máximo de agregados formados para el AN y el [P <sub>14,6,6,6</sub> ][CCN <sub>2</sub> ] a 363,15 K, alargando la simulación hasta 100000 ps .....	167
<b>Figura 3.6.</b> estructuras optimizadas de los seis sistemas calculados a nivel de DFT: forma ácida (primera fila) y forma básica (segunda fila).....	168
<b>Figura 3.7.</b> Diagrama de bloques propuesto para el proceso de reducción de la acidez mediante el uso de líquidos iónicos.....	169
<b>Figura 3.8.</b> Compuestos usados en la simulación.....	171
<b>Figura 3.9.</b> Definición del método termodinámico .....	171
<b>Figura 3.10.</b> Diagrama de proceso usado en Aspen para la primera parte de la simulación .....	172
<b>Figura 3.11.</b> Balance de materia de la primera parte de la simulación.....	172
<b>Figura 3.12.</b> Análisis de sensibilidad para el funcionamiento de la destiladora Flash-001 .....	173
<b>Figura 3.13.</b> segunda parte de la simulación del proceso en Aspen.....	174
<b>Figura 3.14.</b> Balance de materia de la sección 2 .....	174
<b>Figura 3.15.</b> Balance de materia en el destilador FLASH-002 de final de proceso ....	175
<b>Figura 3.16.</b> Análisis de sensibilidad del proceso .....	177

## Capítulo 4

<b>Figura 4.1.</b> Proceso de obtención de bases lubricantes [10].....	190
<b>Figura 4.2.</b> Evolución del mercado de aceites TDAE en sus distintos sectores de aplicación [11] .....	191
<b>Figura 4.3.</b> Valor de mercado de los aceites TDAE, por continentes [11]......	192

<b>Figura 4.4.</b> Dos tipos de celdas, con la molécula 1 en el centro y con la molécula 2 en el centro [66].....	204
<b>Figura 4.5.</b> Condiciones iniciales de simulación. Las dos capas formadas por el líquido iónico y el crudo sintético están en contacto. ....	206
<b>Figura 4.6.</b> a) Porcentaje de extracción de metilnaftaleno para cada líquido iónico a diferentes temperaturas b) Porcentaje de extracción de p-xileno para cada líquido iónico a diferentes temperaturas .....	209
<b>Figura 4.7.</b> Porcentaje de extracción de pireno para cada líquido iónico a diferentes temperaturas.....	210
<b>Figura 4.8.</b> Porcentaje de extracción de pireno para [EMIm][estO <sub>4</sub> ] y [BMPy][TF <sub>2</sub> N] en una relación masa/masa LI/CS de 1:1 y 1:2 .....	211
<b>Figura 4.9.</b> Selectividad vs. Constante de distribución obtenida con cada líquido iónico para a) metilnaftaleno, b) p-xileno y c) pireno. ....	213
<b>Figura 4.10.</b> Columna de extracción simulada en Aspen .....	214
<b>Figura 4.11.</b> Comparación de selectividad versus coeficiente de distribución de valores obtenidos experimentalmente (negro), mediante COSMO-SAC (azul) y mediante UNIFAC (verde). A) Para el líquido iónico [EMIm][BF <sub>4</sub> ]. B) Para el líquido iónico [BMIm][BF <sub>4</sub> ]......	215
<b>Figura 4.12.</b> A) Porcentaje de extracción del 1-metilnaftaleno con [BMPy][TF <sub>2</sub> N] a diferentes relaciones másicas B) A) Porcentaje de extracción del p-xileno con [BMPy][TF <sub>2</sub> N] a diferentes relaciones másicas .....	216
<b>Figura 4.13.</b> A) Porcentaje de extracción del pireno con [BMPy][TF <sub>2</sub> N] a diferentes relaciones másicas .....	208
<b>Figura 4.14.</b> Selectividad frente a la constante de distribución usando [BMPy][TF <sub>2</sub> N] como agente extractor. En azul los datos experimentales en verde los datos con UNIFAC. ....	218
<b>Figura 4.15.</b> Resultado final de la simulación de dinámica molecular. Equilibrio de fases en la extracción de metilnaftaleno usando [C6Py][Br]. ....	219
<b>Figura 4.16.</b> Fotografía del punto final de la simulación. Mostrando el equilibrio de fases para el pireno, en la extracción con [EMIm][BF <sub>4</sub> ]. El pireno son las moléculas	

## LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

representadas con esferas y el [EMIm][BF<sub>4</sub>] son las moléculas más finas. El resto de componentes presentes en la simulación han sido borrados de la imagen. .... 220

**Figura 4.17.** A) Función de distribución radial del metilnaftaleno respecto a [BMIm][BF<sub>4</sub>]. B) Función de distribución radial del p-xileno respecto de [BMIm][BF<sub>4</sub>]. C) Función de distribución radial del pireno respecto [BMIm][BF<sub>4</sub>]. En todos los casos se distingue entre el catión [BMIm]<sup>+</sup> (rojo) y el anión [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (negro) ..... 222

**Figura 4.18.** A) Coeficiente de difusión del catión de cada líquido iónico a tres temperaturas diferentes. B) Coeficiente de difusión del anión de cada líquido iónico a tres temperaturas diferentes ..... 223

**Figura 4.19.** Rendimientos de extracción de poliaromáticos obtenidos con furfural, mezcla de furfural y [BMPy][TF<sub>2</sub>N], y [BMPy][TF<sub>2</sub>N] solo ..... 224

**Figura 4.20.** Torre de extracción usada para la simulación. .... 225

**Figura A4.1.** Valores experimentales y teóricos de la dinámica molecular de la densidad en función de la temperatura para cada líquido iónico y crudo sintético ..... 234

**Figura A4.2.** a) espectro de resonancia magnética del crudo sintético. b) espectro de resonancia magnética del líquido iónico [BMPy][TF<sub>2</sub>N]. c) Espectro RMN del [EMIm][BF<sub>4</sub>]. d) Espectro RMN del [EMIm][EtSO<sub>4</sub>], e) Espectro RMN del [BMIm][BF<sub>4</sub>], f) Espectro RMN del [C<sub>6</sub>Py][Br] ..... 238

**Figura A4.3.** Perfil  $\sigma$  de cada líquido iónico utilizado para la simulación COSMO-SAC ..... 238

**Figura A4.4.** Definición de grupos de UNIFAC de cada LI: a) [EMIm][EtSO<sub>4</sub>], b) [EMIm][BF<sub>4</sub>], c) [BMIm][BF<sub>4</sub>], d) [BMPy][TF<sub>2</sub>N] y e) [C<sub>6</sub>Py][Br] ..... 239

**Figura A4.5.** Análisis de <sup>1</sup>H-RMN de la base lubricante ..... 240

**Figura A4.6.** Comparativa de los datos experimentales con los ajustados usando el método NRTL ..... 240

## Capítulo 5

**Figura 5.1.** A) Estructura molecular del surfactante Optima. B) Estructura molecular del surfactante Triton-X 100 ..... 253

<b>Figura 5.2.</b> A la izquierda de color amarillo el líquido iónico sintetizado [P6,6,6,14][FeCl <sub>4</sub> ], y a la derecha de color azul el líquido iónico sintetizado [P6,6,6,14] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ]. .....	254
<b>Figura 5.3.</b> Separación de la fase formada por el LIM de la fase formada por el CS con el uso de un imán tras la agitación.....	255
<b>Figura 5.4.</b> Procedimiento de extracción del crudo sintético usando un líquido iónico magnético .....	255
<b>Figura 5.5.</b> Procedimiento de extracción del crudo sintético usando líquido iónico magnético y surfactante .....	256
<b>Figura 5.6.</b> Cromatógrafo de gases tipo, obtenido a partir de una muestra patrón, tras el análisis con el método optimizado. ....	258
<b>Figura 5.7.</b> Porcentaje de extracción del 1-metilnaftaleno con los distintos LIMs .....	262
<b>Figura 5.8.</b> Porcentaje de extracción del p-xileno con los distintos LIMs .....	262
<b>Figura 5.9.</b> Porcentaje de extracción del pireno con los distintos LIMs .....	263
<b>Figura 5.10.</b> A) Variación del rendimiento extractivo con la concentración de Triton-X 100 utilizada. B) Variación del rendimiento extractivo con la concentración de Optima utilizada. ....	264
<b>Figura 5.11.</b> Variación de la viscosidad, con la aplicación de un campo magnético de 5 A para A) [BMIm][FeCl <sub>4</sub> ], B) [P <sub>6,6,6,14</sub> ][FeCl <sub>4</sub> ] y C) [P <sub>6,6,6,14</sub> ] <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ] .....	266
<b>Figura 5.12.</b> Variación del comportamiento reológico del [BMIm][FeCl <sub>4</sub> ] si se le adiciona óptima en una concentración 15 mM y hierro en una concentración de un 1% en volumen. ....	267
<b>Figura 5.13.</b> Partículas de hierro en la matriz del líquido iónico [BMIm][FeCl <sub>4</sub> ]. ....	268
<b>Figura 5.14.</b> Determinación del esfuerzo de fluencia (yield stress) para el [BMIm][FeCl <sub>4</sub> ], con un 1% en volumen de hierro, y con 1% en volumen de hierro mas 35 mM de Óptima.....	269
<b>Figura 5.15.</b> Representación del módulo de almacenamiento (G') y el módulo de pérdida (G'') frente a la deformación para el [BMIm][FeCl <sub>4</sub> ], para distintos valores de campo magnético A) 1 A de corriente, B) 5 A de corriente y C) 8 A de corriente.....	271

## LISTA DE TABLAS Y FIGURAS

<b>Figura A5.1.</b> Recta de calibración para el pireno.....	278
<b>Figura A5.2.</b> Recta de calibración para el 1-metilnaftaleno.....	278
<b>Figura A5.3.</b> Recta de calibración para el p-xileno .....	279