

**COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO Y LA EFICIENCIA DE LOS
LÍQUIDOS IÓNICOS Y DE LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS
CONVENCIONALES USADOS COMO SOLVENTES PARA LA
SEPARACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN LA INDUSTRIA
PETROQUÍMICA**

JESSYKA ANDREA VILLAMIZAR VILLAMIZAR

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA**



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
PAMPLONA, DICIEMBRE DE 2020**

**COMPARACIÓN DEL RENDIMIENTO Y LA EFICIENCIA DE LOS
LÍQUIDOS IÓNICOS Y DE LOS DISOLVENTES ORGÁNICOS
CONVENCIONALES USADOS COMO SOLVENTES PARA LA
SEPARACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS EN LA INDUSTRIA
PETROQUÍMICA**

JESSYKA ANDREA VILLAMIZAR VILLAMIZAR

**Trabajo de monografía presentado como requisito para optar al título de
INGENIERA QUÍMICA**

Director: MANUEL ANDRÉS RIVERA GUERRERO

Ingeniero químico, MSc. en Controles Industriales

**PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA AMBIENTAL, CIVIL Y
QUÍMICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA
UNIVERSIDAD DE PAMPLONA**

Pamplona, diciembre de 2020

A mi madre y a mi hermano,

por su infinito amor.

AGRADECIMIENTOS

En este espacio cabe agradecer a mis padres y a mi hermano, por su inmenso amor y apoyo, a ellos, gracias, por estar siempre ahí y más cuando las cosas se pusieron difíciles, a ellos, que con su valentía y esfuerzo hicieron posible este sueño, gracias por quererme tanto y estar siempre a mi lado.

Me gustaría agradecer también a mi director, Manuel Andrés Rivera Guerrero, por su paciencia, instrucciones, consejos y guía durante todo este proceso de escribir la monografía.

Especial reconocimiento merece mi amigo, Oscar, gracias por estar ahí durante todos estos años, por ser tan especial y escucharme siempre, por ser el mejor compañero del mundo.

Y, por último, quiero agradecer a las personas importantes de mi vida, con sus risas y amor, hicieron este camino más divertido y extraordinario, a ellos gracias, por ser como un solcito y con sus rayos iluminar mi vida.

GLOSARIO

Compuesto aromático: compuesto químico que contiene uno o más anillos con electrones π deslocalizados alrededor de ellos; es un derivado sustituido del benceno o también puede estar formado por la unión de varios núcleos bencénicos

Disolvente: sustancia química que es capaz de disolver a otras formando una disolución. Este compuesto químico permite la dispersión de otra sustancia en su seno, generalmente en condiciones normales de presión y temperatura está en estado líquido. Se usa para disolver, suspender o extraer otros materiales sin modificarlos.

DMSO: proceso de extracción de compuestos aromáticos desarrollado por el *Institut Français du Pétrole (IFP)*, usa al dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente de extracción.

Disolvente orgánico: compuesto químico volátil que contiene carbono y se utiliza para disolver otras sustancias.

Extracción: técnica empleada para la separación de un componente de una mezcla de reacción o de su fuente natural por medio de un disolvente.

Industria petroquímica: industria dedicada a la obtención de productos químicos derivados del petróleo y de los gases asociados.

Líquidos iónicos (LIs): sales con un bajo punto de fusión menor de 100°C , están compuestos solamente por cationes y aniones y no contienen ningún disolvente molecular.

Parafina: nombre común de un grupo de hidrocarburos alcanos de fórmula general $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ donde n es el número de átomos de carbono.

Rendimiento: proporción que surge entre los medios empleados para obtener algo y el resultado que se consigue.

TABLA DE CONTENIDO

1. INTRODUCCIÓN	9
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN	11
3. OBJETIVOS	13
3.1 Objetivo general	13
3.2 Objetivos específicos	13
4. ESTADO ACTUAL – LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA SEPARACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS.....	14
4.1 COMPUESTOS AROMÁTICOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA.....	14
4.1.1 Generalidades	14
4.1.2 Obtención de hidrocarburos aromáticos	15
4.1.2.1 Reformado catalítico de nafta	17
4.1.2.2 Gasolina de pirolisis	19
4.1.3 Métodos de separación obtención de hidrocarburos aromáticos.	21
4.1.3.1 Extracción líquido-líquido	22
4.1.3.2 Destilación extractiva	25
4.2 DISOLVENTES CONVENCIONALES EN LA SEPARACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS	27
4.3 LÍQUIDOS IÓNICOS.....	30
4.3.1 Generalidades.....	30
4.3.2 Líquidos iónicos en la extracción líquido-líquido de compuestos aromáticos ..	31
4.4 COMPARACIÓN LÍQUIDOS IÓNICOS Y DISOLVENTES CONVENCIONALES	35
5. CONCLUSIONES	43
6. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS	44
7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades generales de compuestos aromáticos.	15
Tabla 2. Composición típica de las corrientes de obtención de aromáticos [%p/p].	17
Tabla 3. Composición corriente de reformado catalítico.	18
Tabla 4. Composición corriente de gasolina de pirólisis.	19
Tabla 5. Punto de ebullición de compuestos no aromáticos y sus azeótropos con benceno. ...	21
Tabla 6. Procesos y disolventes separación de aromáticos.	28
Tabla 7. Propiedades de los disolventes convencionales.	28
Tabla 8. Composición de la alimentación (A) y tasa de recuperación (b) (%p/p).	30
Tabla 9. Resumen de los coeficientes de distribución de tolueno en fracciones molares y de masa y selectividades de tolueno/n-heptano.	35
Tabla 10. Descripción general de los coeficientes de distribución de benceno en fracciones molares y de masa y selectividades de benceno/n-hexano.	37
Tabla 11. Descripción general de coeficientes de distribución de p-xileno en fracciones molares y de masa selectividades de p-xileno/n-octano	38
Tabla 12. Costos estimados, en millones de €.	42

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Principales corrientes de obtención de compuestos aromáticos en la industria petroquímica.....	16
Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de obtención de aromáticos a partir de la corriente de reformado catalítico de Nafta.....	18
Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de obtención de aromáticos desde la corriente de gasolina de pirólisis.....	20
Figura 4. Diagrama de flujo para para la extracción de aromáticos.	22
Figura 5. Diagrama de flujo para la extracción de aromáticos usando el proceso Sulfolano. .	23
Figura 6. Diagrama de flujo del proceso Arosolvan desarrollado por Lurgi.	24
Figura 7. Diagrama de flujo proceso DMSO.	25
Figura 8. Diagrama de flujo destilación extractiva.	26
Figura 9. Diagrama de flujo proceso Morphylane.	27

1. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos aromáticos como el benceno, tolueno, xileno y demás tienen gran importancia en la industria química ya que son materia prima para la producción de diversos compuestos como plásticos, caucho sintético, pinturas, pigmentos, explosivos, pesticidas, detergentes, fármacos, perfumes, así mismo son usados como disolventes, entre otras aplicaciones. Por ejemplo, el tolueno, es aplicado como disolvente de aceites, resinas, caucho natural y sintético, igualmente, el benceno se ha utilizado en la fabricación de estireno, detergentes, productos farmacéuticos y colorantes.

Los hidrocarburos aromáticos se obtienen principalmente del petróleo, en donde las fuentes principales son, el reformado catalítico, que se emplea para producir gasolina con alto índice de octanaje y proporciona benceno, tolueno y xileno, y la pirolisis de gasolina. Sin embargo, existe un problema en la producción de estos compuestos aromáticos con un nivel de pureza aceptable, y es que, se requiere separarlos de otros compuestos tales como hidrocarburos alifáticos y olefinas. La separación es un reto porque los puntos de ebullición están muy próximos y también tienden a formar azeótropos entre sí. Adicionalmente, existen procesos aplicados actualmente en la industria para llevar a cabo esta separación y son, la destilación azeotrópica, la destilación extractiva y la extracción líquido-líquido, en donde se requiere el uso de diversos disolventes orgánicos. (Dominguez, 2012)

Ahora bien, los disolventes orgánicos convencionales usados en la separación de compuestos aromáticos son altamente contaminantes, por lo que es importante reemplazarlos por disolventes verdes para reducir el impacto ambiental generado por este tipo de procesos, debido a esto, el estudio de los líquidos iónicos ha ido en aumento en los últimos años. (García Sanchez, 2012)

Teniendo en cuenta esto, los líquidos iónicos son sustancias con características especiales como, baja presión de vapor, lo que los hace muy volátiles, buena estabilidad química y térmica, alta conductividad iónica y no inflamabilidad, que hacen que estas sustancias tengan amplia aplicabilidad en diferentes campos de la química. Así mismo, su volatilidad insignificante, hidrofobicidad (capacidad de repeler el agua de su superficie) y selectividad ajustable los convierte en alternativa para reemplazar los solventes orgánicos nocivos, principalmente en técnicas de extracción y separación (Fernández & Vidal, 2014). Muchos líquidos iónicos han sido diseñados y aplicados para tal fin, encontrando buen rendimiento y

selectividad. Es importante ahora hacer una comparación del rendimiento de estos líquidos iónicos y el de los disolventes usados tradicionalmente, para comprobar si estos líquidos iónicos pueden ser aplicados industrialmente y reemplazar a los ya existentes.

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACIÓN

La contaminación ambiental es uno de los principales problemas que se viven hoy en día, la industria química es uno de los causantes de este daño (Sun, X., Luo, H., Dai, 2012). Actualmente la química se enfrenta a retos como la reducción del impacto ambiental de los residuos industriales, manejo de recursos naturales, entre otros (Marco *et al.*, 2019). Por esta razón la química verde busca dar alternativas de productos y procesos, reduciendo y eliminando la producción de sustancias peligrosas, aportando metodologías y tecnologías que busca una química limpia. Es por eso que se buscan alternativas no tan contaminantes y de mejor manejo que reemplacen las técnicas existentes, entre estas alternativas se encuentran los líquidos iónicos que, debido a sus múltiples propiedades, entran en el concepto de disolventes verdes (Lenoir, Schramm, & Lalah, 2020).

En la industria petroquímica es importante el reemplazo de compuestos orgánicos (la mayoría de estos compuestos tienen baja selectividad, alta volatilidad e inflamabilidad, tóxicos y/o no biodegradables) (Alonso *et al.*, 2018) utilizados como solventes en las operaciones de extracción líquido-líquido de mezclas de hidrocarburos aromáticos y alifáticos por disolventes menos contaminantes como los líquidos iónicos (Navarro, 2017). Los efectos en el medio ambiente de los solventes orgánicos convencionales son diversos, contaminación de aguas subterráneas por fugas, derrames o eliminación inadecuada con desechos, así como también emisión de compuestos orgánicos volátiles a la atmósfera siendo perjudiciales para el ambiente y la salud y con un impacto, tanto inmediato como a largo plazo, muy negativo (Dinh, Gilak, & Pham, 2020).

La sustitución de disolventes orgánicos empleados convencionalmente por líquidos iónicos permite minimizar las pérdidas por volatilización y hace que este sea un proceso más verde debido a su naturaleza no volátil y a la despreciable solubilidad de estos en los hidrocarburos (García Sanchez, 2012). Los líquidos iónicos son de interés debido a sus propiedades tales como la baja presión de vapor, la alta estabilidad química y térmica permitiendo su reutilización (Pena-Pereira & Namieśnik, 2014). Existe una gran cantidad de líquidos iónicos debido a las posibles combinaciones de cationes y aniones, permitiendo adaptarse y modificarse por lo que presentan variedad de propiedades físicas adecuadas para múltiples aplicaciones entre ellas como disolvente (Werner, Haumann, & Wasserscheid, 2010). Por ejemplo, los líquidos iónicos [Epy][ESO₄] y [BMim][MSO₄] fueron comparados con el sulfolano, encontrando que los primeros presentan mayor selectividad, son fáciles de sintetizar y recuperar, el proceso se puede realizar a temperatura ambiente y no hay presencia de estos en la fase rica en hidrocarburos

alifáticos por lo que se reducen los costos de operación (Dominguez, 2012); asimismo, el líquido iónico de tiocianato de 1-metil-3-octilimidazolio tiene un alto potencial para reemplazar al solvente convencional en el proceso de extracción líquido-líquido de aromáticos y alcanos (Al *et al.*, 2016). Entonces, es evidente que muchos de los líquidos iónicos pueden reemplazar a los disolventes orgánicos convencionales.

3. OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GENERAL

Comparar el rendimiento y la eficiencia de los líquidos iónicos frente a los disolventes orgánicos convencionales usados en la industria petroquímica para la separación de compuestos aromáticos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar los líquidos iónicos y los disolventes orgánicos convencionales aplicados como solventes en la separación de compuestos aromáticos en la industria petroquímica.
- Investigar y comparar el rendimiento y la eficiencia de los líquidos iónicos y de los disolventes orgánicos usados en la separación de compuestos aromáticos.
- Analizar si los líquidos iónicos tienen posibilidad, teniendo en cuenta su rendimiento y eficiencia, así como también la rentabilidad, de sustituir a los solventes orgánicos en la separación de compuestos aromáticos.

4. ESTADO ACTUAL – LOS LÍQUIDOS IÓNICOS EN LA SEPARACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

4.1 COMPUESTOS AROMÁTICOS EN LA INDUSTRIA PETROLERA

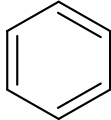
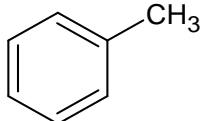
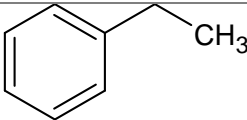
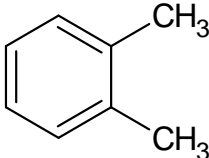
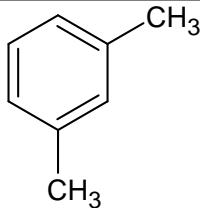
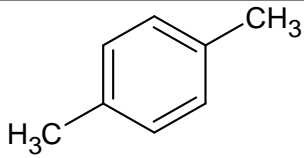
Los compuestos aromáticos tales como el benceno, etilbenceno, tolueno y xilenos, son de gran importancia en la industria química debido a su uso como disolventes y como materia prima en la síntesis de diferentes compuestos como plásticos, colorantes, resinas, adhesivos, cosméticos, tintas, cauchos, entre otros (Bustillo-lecompte, Kakar, & Mehrvar, 2018). Estos hidrocarburos aromáticos son derivados del petróleo y se generan durante el procesamiento de productos del petróleo, más exactamente durante el reformado catalítico de nafta y la gasolina de pirólisis. (Leusch, Bartkow, & Water, 2010)

4.1.1 Generalidades

Un compuesto aromático es aquel hidrocarburo (compuesto de carbono e hidrógeno) cuya estructura molecular contiene uno o más anillos de seis átomos de carbono, en donde al menos uno de estos anillos contiene enlaces simples y dobles alternantes, resonantes, además, tiene una energía de resonancia relativamente grande. El benceno es el más simple de estos compuestos y tiene fórmula molecular C_6H_6 (Gooch, 2011), este compuesto aromático es el producido en mayor volumen y se utiliza en la industria como precursor en la producción de plásticos, como espuma de poliestireno y nailon, así como en medicamentos, detergentes, pesticidas, caucho sintético, entre otras.

El benceno, etilbenceno, tolueno y xileno (o-xileno, m-xileno y p-xileno), más conocidos como BETX, hacen parte de los hidrocarburos aromáticos, estos compuestos comparten muchas de las propiedades del benceno, entre esas, la estabilidad del anillo aromático, facilidad para la sustitución química y elevados puntos de fusión en comparación con otros hidrocarburos (Wade, 2012). Estos compuestos también presentan baja polaridad por lo que no son solubles en agua, pero si en compuestos no polares como hexano y éter etílico, además, presentan entre sí tamaños y fórmulas moleculares muy semejantes, es por esto que sus temperaturas de ebullición son muy próximas entre sí. Para complementar lo anterior, en la Tabla 1 se muestran algunas propiedades de estos compuestos aromáticos, además de su estructura y fórmula desarrollada.

Tabla 1. Propiedades generales de compuestos aromáticos.

Compuesto	Fórmula molecular	Fórmula desarrollada	Peso molecular (g/mol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C) a 1 atm
Benceno	C ₆ H ₆		78,1	6	80
Tolueno	C ₇ H ₈		92,1	-95	111
Etilbenceno	C ₈ H ₁₀		106,2	-95	136
o-xileno	C ₈ H ₁₀		106,2	-26	144
m-xileno	C ₈ H ₁₀		106,2	-48	139
p-xileno	C ₈ H ₁₀		106,2	13	138

Fuente: Adaptado de Wauquier, (2000)

4.1.2 Obtención de hidrocarburos aromáticos

Los hidrocarburos aromáticos específicamente el benceno, tolueno, etilbenceno y xileno, se obtienen como subproductos en las fracciones del petróleo, principalmente de dos corrientes de refinería: reformado catalítico de nafta (68%) y gasolina de pirolisis (29%), sin embargo, a parte de la refinería, también puede obtenerse una pequeña parte de aromáticos de derivados del carbón, como se evidencia en la Figura 1.

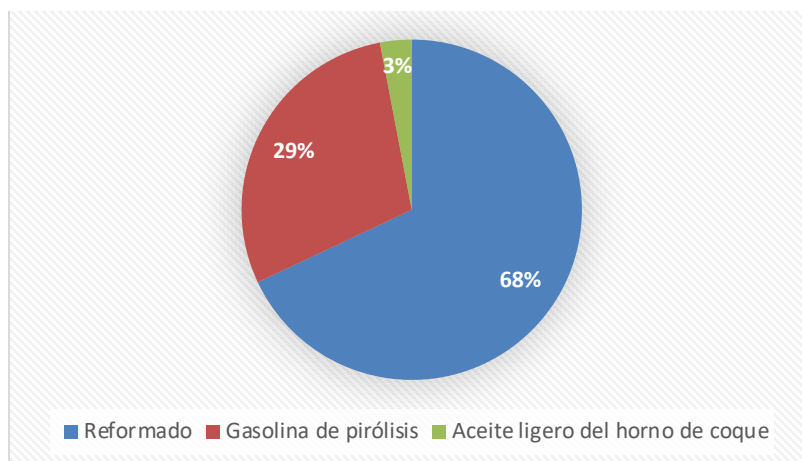


Figura 1. Principales corrientes de obtención de compuestos aromáticos en la industria petroquímica.

Adaptado de ThyssenKrupp Industrial Solutions, (2014).

Continuando, es importante ahora, conocer la demanda de estos compuestos aromáticos, según ThyssenKrupp Industrial Solutions, (2014) en todo el mundo se producen 110 millones de toneladas aproximadamente de compuestos aromáticos BETX al año. Asimismo, se espera un aumento de la demanda del 4% anual para el benceno debido al crecimiento del mercado de sus subproductos como el poliestireno, el policarbonato, las resinas fenólicas y el nailon. En el caso del p-xileno, se espera un crecimiento en su consumo de aproximadamente 5% anual, este se usa principalmente en la producción de poliéster, y, por último, para el tolueno, se espera un crecimiento menor al 3%, siendo su principal uso la producción de poliuretano.

Por otra parte, se debe tener en cuenta la composición de cada una de las corrientes de obtención, tanto de compuestos aromáticos como de otros compuestos, esta información se presenta en la Tabla 2. Se evidencia que en las corrientes gasolina de pirólisis y reformado catalítico de nafta un 60% en peso aproximadamente de la composición total corresponde a los compuestos aromáticos, siendo el benceno el componente en mayor cantidad en la corriente de gasolina de pirólisis y el xileno en la corriente de reformado.

Tabla 2. Composición típica de las corrientes de obtención de aromáticos [%p/p].

Componente	Gasolina de pirólisis	Reformado
Benceno	30	3
Tolueno	20	13
Xileno	4	18
Etilbenceno	3	5
C₉₊ Aromáticos	3	16
Total aromáticos	60	55
Naftenos	Alta	Baja
Olefinas	Alta	Alta
Parafinas	Baja	Alta
Sulfuro	1000 ppm	<1 ppm

Fuente: Adaptado de ThyssenKrupp Industrial Solutions, (2014)

4.1.2.1 Reformado catalítico de nafta

El reformado catalítico es una operación dentro del refino del petróleo que consiste en tratar la nafta pesada, proveniente de la torre de destilación, para aumentar su octanaje, esto se lleva a cabo por medio de la transformación de compuestos parafínicos y nafténicos en isoparafínicos y aromáticos. Las corrientes alimentadas a estas unidades de reformado por lo general son naftas con un elevado contenido de parafinas y nafténicos. Las principales reacciones que se llevan a cabo son deshidrogenación, ciclación e isomerización, estas reacciones suceden simultáneamente en el reactor de la siguiente manera: las parafinas son isomerizadas y se transforman en nafténicos, las olefinas se saturan para obtener parafinas y a la vez estas son isomerizadas. Por último, los nafténicos se convierten en hidrocarburos aromáticos.

En la Tabla 3 se muestra la composición de la corriente de reformado catalítico, se observa que del 80 al 90% p/p de toda la corriente corresponde a los compuestos aromáticos, siendo el xileno el de mayor cantidad. Adicionalmente, las impurezas presentes son las parafinas, además de los naftenos y olefinas, estos últimos en menor proporción.

Tabla 3. Composición corriente de reformado catalítico.

	Componente	Contenido %p/p
Aromáticos	Benceno	1 a 8
	Tolueno	8 a 24
	Xileno	30 a 50
	C ₉₊	0,1 a 6
Parafinas	C ₅	0,6 a 6
	C ₆	1,5 a 11
	C ₇	1 a 7
	C ₈	0,5 a 2
	C ₉	0 a 1
Naftenos y olefinas		0,5 a 2

Fuente: adaptado de Wauquier, (2000)

En la Figura 2 se muestra el diagrama de proceso de la obtención de los compuestos aromáticos a partir de la corriente de reformado catalítico.

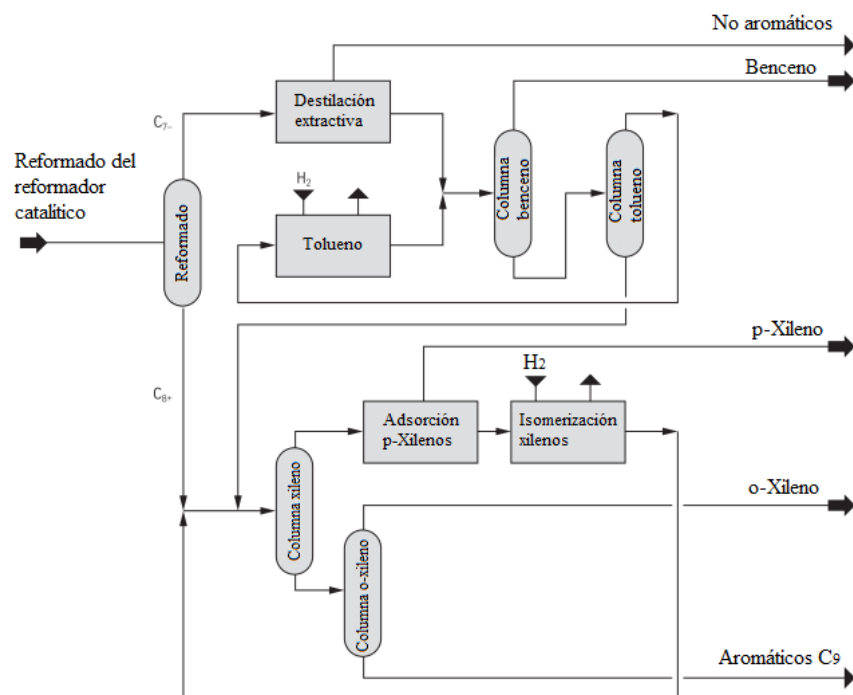


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso de obtención de aromáticos a partir de la corriente de reformado catalítico de Nafta.

Fuente: adaptado de ThyssenKrupp Industrial Solutions, (2014).

Como productos de este proceso, Figura 2, se obtiene una corriente con bajo contenido de benceno, esta es utilizada principalmente para producir p-xileno. Adicionalmente, se obtienen corrientes con alto contenido de tolueno y xileno. En este proceso, el reformado catalítico se divide en una fracción de hidrocarburos de menos de siete carbonos y una fracción de hidrocarburos con más de ocho carbonos (C_{8+}) a continuación, la fracción de hidrocarburos de menos de siete carbonos (C_{7-}) se envía a la etapa de destilación extractiva o destilación líquido-líquido, donde el benceno y el tolueno se separan de los no aromáticos, estos posteriormente son separados por medio de dos columnas de destilación. Luego, la fracción C_{8+} es enviada junto con los xilenos reciclados de la isomerización a la adsorción de p-xileno, donde el p-xileno se separa de los xilenos. Por último, los xilenos restantes (m-xileno y p-xileno y una pequeña cantidad de etilbenceno) se envían a isomerización para así convertirse en p-xileno. Si se quiere obtener o-xileno, este se elimina como producto puro por destilación en un sistema de columnas de separación antes de que los xilenos entren en la corriente hacia la etapa de isomerización de p-xileno. (ThyssenKrupp Industrial Solutions, 2014)

4.1.2.2 Gasolina de pirólisis

La gasolina de pirólisis es un subproducto en la fabricación de olefinas, principalmente en la producción de etileno y propileno mediante craqueo con vapor de hidrocarburos, generalmente de naftas y cortes ligeros. La composición de esta corriente varía dependiendo de las condiciones de operación, así como de la composición de la nafta alimentada, se tiene que al aumentar las condiciones de craqueo incrementa la proporción de benceno en la gasolina de pirólisis. (García Sanchez, 2012)

En la Tabla 4 se presenta la composición de la corriente de gasolina de pirólisis, en esta se evidencia que la cantidad de aromáticos es mayor que en la corriente de reformado catalítico, asimismo, su concentración decrece de benceno a xilenos y las impurezas asociadas con estos aromáticos son las parafinas y los naftenos aproximadamente en la misma cantidad.

Tabla 4. Composición corriente de gasolina de pirólisis.

	Componente	Contenido en % p/p
Aromáticos	Benceno	25 a 50
	Tolueno	14 a 23

	Componente	Contenido en % p/p
	Xileno	10 a 17
	C ₉₊	0,1 a 6
Parafinas y naftenos	C ₅	0,2 a 2
	C ₆	6 a 27
	C ₇	1 a 6
	C ₈	0,5 a 4
	C ₉	0 a 1

Fuente: Wauquier, (2000)

En la Figura 3 se muestra el diagrama de flujo del proceso de obtención de hidrocarburos aromáticos a partir de la gasolina de pirólisis. Este proceso se utiliza principalmente para recuperar benceno puro, así como también benceno y tolueno. La producción de xilenos no es rentable debido a su baja concentración en esta corriente. En el primer paso, de acuerdo al proceso, la hidrogenación selectiva provoca saturación en diolefinas a una temperatura baja para evitar la polimerización. Posteriormente, los hidrocarburos de menos de cinco carbonos se separan mediante un despentanizador. En la segunda etapa de hidrogenación, las olefinas se saturan totalmente. A continuación, en el desheptanizador, se separan los hidrocarburos de más de ocho carbonos, como los xilenos y el etilbenceno. Finalmente, los hidrocarburos no aromáticos se separan mediante destilación extractiva y son enviados a la corriente al craqueo con vapor. Los hidrocarburos aromáticos, benceno y tolueno, son separados por medio de columnas de destilación. (ThyssenKrupp Industrial Solutions, 2014)

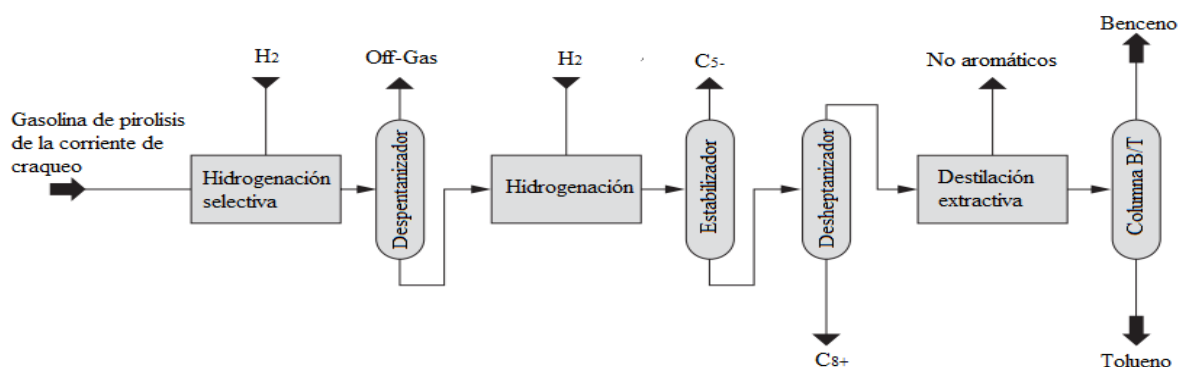


Figura 3. Diagrama de flujo del proceso de obtención de aromáticos de la corriente de gasolina de pirólisis.

Fuente: adaptado de ThyssenKrupp Industrial Solutions, (2014).

4.1.3 Métodos de separación obtención de hidrocarburos aromáticos.

La separación de los hidrocarburos aromáticos como el benceno, etilbenceno, tolueno y xilenos de las fracciones de petróleo presentan ciertas dificultades debido a la proximidad de los puntos de ebullición y a la formación de azeótropos. En la Tabla 5 se muestran los puntos de ebullición de los compuestos no aromáticos que comúnmente se presentan en las corrientes de obtención de aromáticos y la temperatura de formación de azeótropos con el benceno.

Tabla 5. Punto de ebullición de compuestos no aromáticos y sus azeótropos con benceno.

	Punto de ebullición (°C)	Azeótropo (°C)	Benceno en el azeótropo (%p/p)
Benzene	80,1	-	-
Ciclohexano	80,6	77,7	51,8
Metilciclopentano	71,8	71,5	9,4
Hexano	69,0	68,5	9,7
2,2-dimetilpentano	79,1	75,9	46,3
2,3-dimetilpentano	89,8	79,2	79,5
2,4-dimetilpentano	80,8	75,2	48,3
n-heptano	98,4	80,1	99,3
2,2,3-trimetil-butano	79,9	75,6	50,5
2,2,4-trimetil-pentano	99,2	80,1	97,7

Fuente: adaptado de Franck & Stadelhofer, (1988)

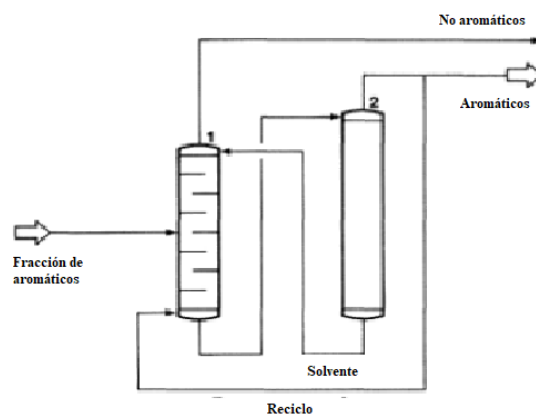
Generalmente no es posible obtener aromáticos a partir de la corriente de refinado solamente por destilación, por lo tanto, para la separación de estos se debe aplicar uno de estos tres métodos: extracción líquido-líquido, destilación extractiva y destilación azeotrópica. En la industria las más usadas son la extracción líquido-líquido y la destilación extractiva.

Una de las ventajas de la extracción líquido-líquido es que en una sola etapa del proceso se puede obtener una fracción aromática que contiene benceno, tolueno y aromáticos con menos

de ocho y nueve carbonos, posteriormente los aromáticos se separan en una etapa. El problema de esta extracción es que el proceso tiene alto costo de inversión y operación. Respecto a la destilación extractiva, en esta solo se obtienen los aromáticos deseados, generalmente benceno, sin embargo, este tipo de separación requiere una destilación previa y está asociada a altos costos de energía. Por último, la destilación azeotrópica sólo puede ser utilizada en fracciones con alta concentración de benceno, pero su desventaja es el alto consumo de energía debido a la vaporización del medio azeotrópico, si es que se llega a presentar. (Franck & Stadelhofer, 1988)

4.1.3.1 Extracción líquido-líquido

La extracción líquido-líquido se basa en la miscibilidad parcial de los líquidos, y es usada para separar un componente disuelto en un solvente transfiriéndolo a un segundo solvente. Esta técnica es comúnmente usada industrialmente en la separación de hidrocarburos aromáticos ya que es energéticamente eficiente debido a que no se requieren operaciones de cambio de fase. En esta operación de transferencia de masa, se separan los componentes de una corriente líquida (alimento) por medio de otra corriente líquida (disolvente) que presenta afinidad por uno o más componentes del alimento (solutos), pero es inmisible con este (Haan, Eral, & Schuur, 2020). En la extracción de aromáticos, Figura 4, generalmente la corriente de aromáticos se alimenta a mitad del extractor, el disolvente fluye hacia abajo (en contra corriente) y disuelve los hidrocarburos aromáticos presentes en esta. Luego, estos se eliminan por la parte inferior del extractor y, posteriormente, se separan del disolvente por medio de la columna de destilación.



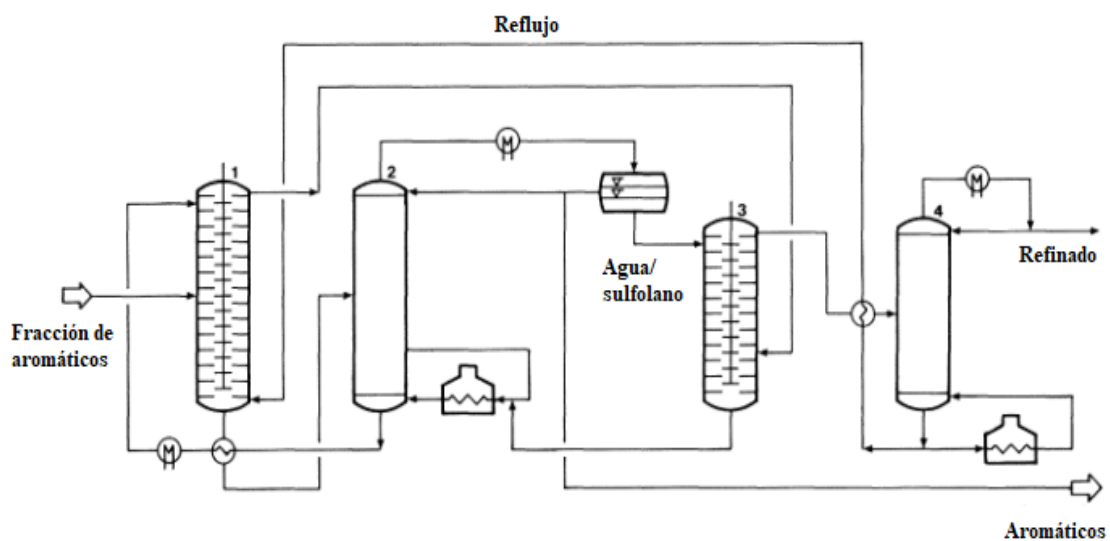
1 Columna de extracción; 2 Columna de destilación

Figura 4. Diagrama de flujo para para la extracción de aromáticos.

Fuente: adaptado de Franck & Stadelhofer, (1988)

Existen diferentes procesos industriales de extracción líquido-líquido para la separación de hidrocarburos aromáticos, la principal diferencia entre uno y otro es el disolvente utilizado. Los procesos más utilizados son: Udex, Sulfolano, Arosolvan y DMSO. El proceso Udex, desarrollado por *Dow* y *Universal Oil Products* (UOP), tiene como solvente base al dietilenglicol y el trietilenglicol y ha sido aplicado desde el año 1952. Actualmente no se considera un proceso competitivo ya que hay muchos solventes más eficientes que lo han reemplazado.

Por otro lado, el proceso Sulfolano fue desarrollado por Shell y UOP, es el más utilizado para recuperar BETX con alta pureza. El disolvente utilizado es el 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno más conocido como sulfolano, este presenta mayor capacidad de extracción de aromáticos que el dietilenglicol, así como también mejor estabilidad térmica y menor sensibilidad de oxidación.



1 Columna de extracción; 2 Stripper extractivo; 3 Columna de lavado; 4 Columna de rectificación.

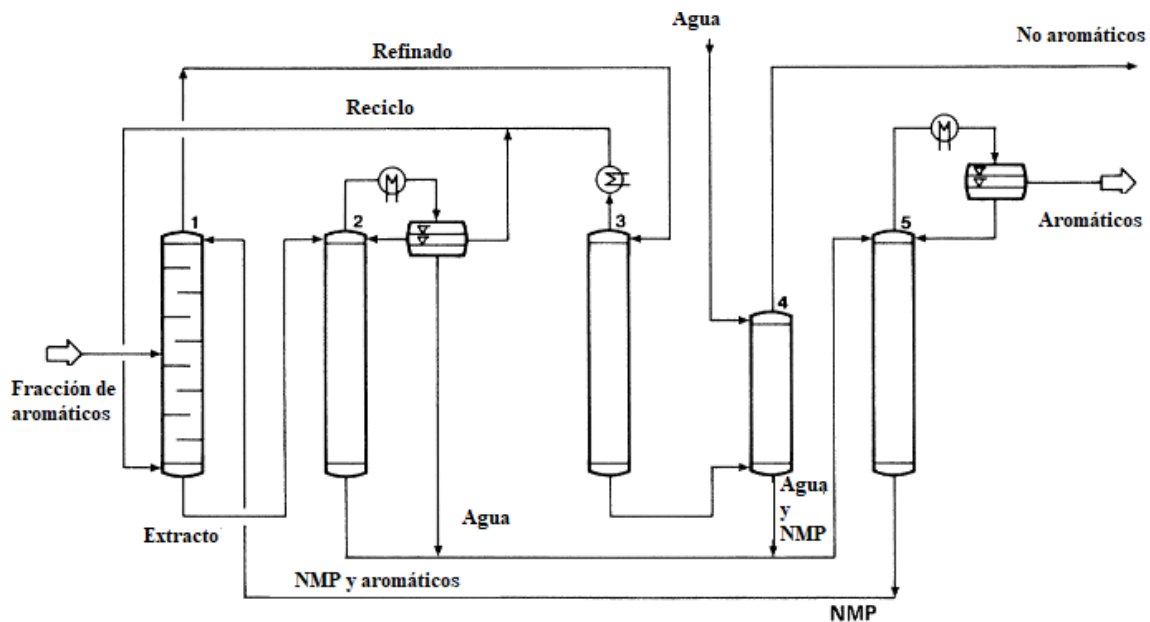
Figura 5. Diagrama de flujo para la extracción de aromáticos usando el proceso Sulfolano.

Fuente: adaptado de Franck & Stadelhofer, (1988)

En el proceso Sulfolano para la extracción de aromáticos, Figura 5, la fracción de aromáticos se calienta a una temperatura aproximada de 115°C y se alimenta a una columna de extracción en donde los aromáticos se disuelven con el sulfolano. El disolvente es separado de la mezcla de aromáticos a una temperatura de 190°C y a una presión de 1 bar, el sulfolano que tiene un punto de ebullición de 287°C permanece en la base de la columna y se recicla a la parte superior

de la columna de extracción, por último, los alifáticos son recuperados mediante lavado a contracorriente con sulfolano luego de la destilación. Los porcentajes de recuperación generalmente son de 99,9% para el benceno, 99,0% para el tolueno y 97,0% para los xilenos. (Gary, Handwerk, & Kaiser, 2007)

Continuando con los procesos, el Arosolvan usa N-metilpirrolidona (NMP) como solvente, con una adición de 12% a 14% de agua, fue desarrollado por la empresa alemana Lurgi. Como el solvente tiene baja viscosidad y un poder disolvente adecuado para aromáticos, la extracción puede realizarse a bajas temperaturas (20 a 40°C) y a presión atmosférica. Este proceso al igual que el proceso Sulfolano, combina la extracción líquido-líquido con un stripper extractivo. En la Figura 6 se presenta el diagrama de flujo para el proceso Arosolvan. (Gary *et al.*, 2007)



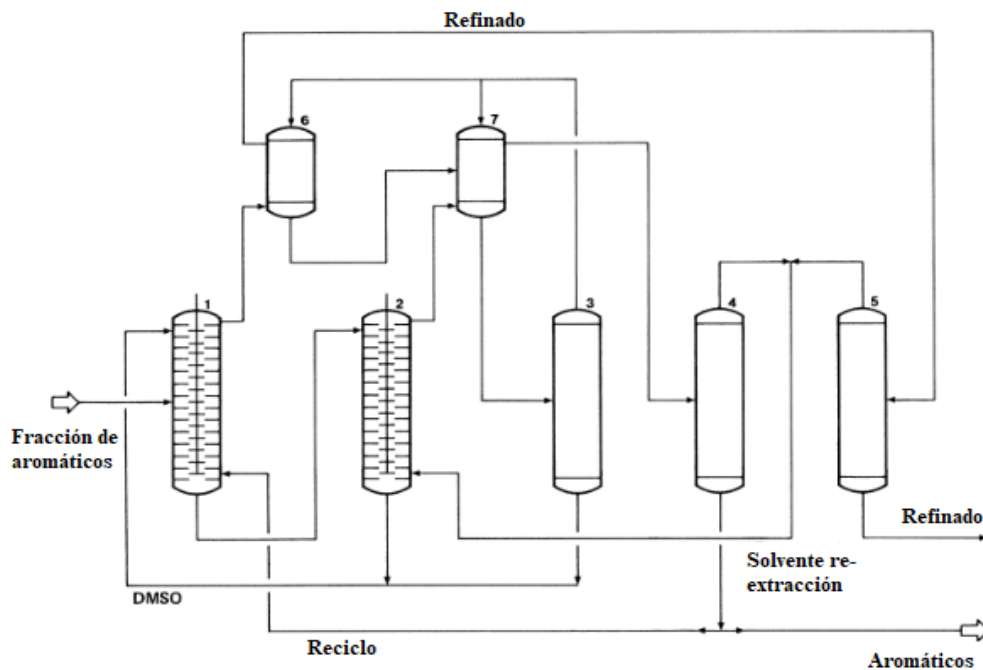
1 Columna de extracción; 2 Stripper extractivo; 3 Recuperación de pentano; 4 Recuperación NMP; 5 Stripper.

Figura 6. Diagrama de flujo del proceso Arosolvan desarrollado por Lurgi.

Fuente: adaptado de Franck & Stadelhofer, (1988)

Por último, el proceso DMSO desarrollado por el *Institut Francais du Petrole (IFP)*, usa al dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente de extracción con adición de alrededor 10% de agua, la separación se lleva a cabo en dos extractores. En el primer extractor ocurre la extracción de aromáticos, mientras que el segundo es usado para recuperar el solvente. Los rendimientos de extracción para este proceso son superiores al 99% para el benceno, 99,5%

para el tolueno y cerca del 97% para los xilenos. En la Figura 7 se muestra el diagrama de flujo correspondiente a este proceso.



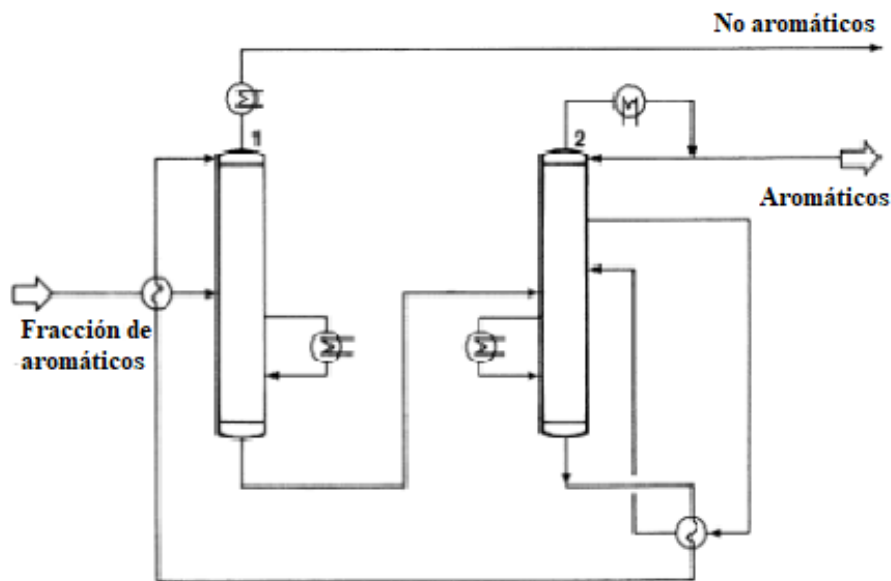
1 Columna de extracción; 2 Columna de extracción 2; 3 Recuperación solvente; 4 Columna de aromáticos; 5 Columna de no aromáticos; 6 Lavado de refinado; 7 Lavado de extracto.

Figura 7. Diagrama de flujo proceso DMSO.

Fuente: adaptado de Franck & Stadelhofer, (1988)

4.1.3.2 Destilación extractiva

En la destilación extractiva para la producción de aromáticos, Figura 8, un solvente auxiliar es agregado a la fracción de aromáticos para lograr una mejor separación por destilación. Este material extractivo debe tener alto poder solvente de aromáticos y presentar menor volatilidad que los compuestos que serán separados. Lo que hace el solvente auxiliar es cambiar las presiones de vapor de los hidrocarburos de tal manera que se puede hacer más fácil la separación.



1 Destilación extractiva; 2 Stripper.

Figura 8. Diagrama de flujo de destilación extractiva.

Fuente: adaptado de Franck & Stadelhofer, (1988)

Los principales métodos de destilación extractiva usan como agentes extractivos dimetilformamida, N-formilmorfolina (Krupp-Koppers), N-metilpirrolidona (Distapex/Lurgi) y sulfolano (Shell/UOP). El proceso más utilizado es el Morphylane desarrollado por Thyssen Krupp, en este se emplea la N-formilmorfolina como agente extractivo, este compuesto reduce las presiones de vapor de los aromáticos facilitando el proceso de destilación.

En la Figura 9 se observa el diagrama de flujo de la destilación extractiva con N-formilmorfolina. En este proceso, el disolvente se agrega por la parte superior de la columna de destilación, los vapores no aromáticos salen de la columna con algunas trazas de disolvente. El disolvente se recupera del producto superior en una columna. El producto de la columna de destilación extractiva se alimenta a una etapa de destilados en donde se separan los aromáticos puros y el disolvente, posteriormente el disolvente se recicla a la columna de destilación extractiva. El rendimiento de recuperación del benceno de este proceso está sobre 99%. (ThyssenKrupp Industrial Solutions, 2014)

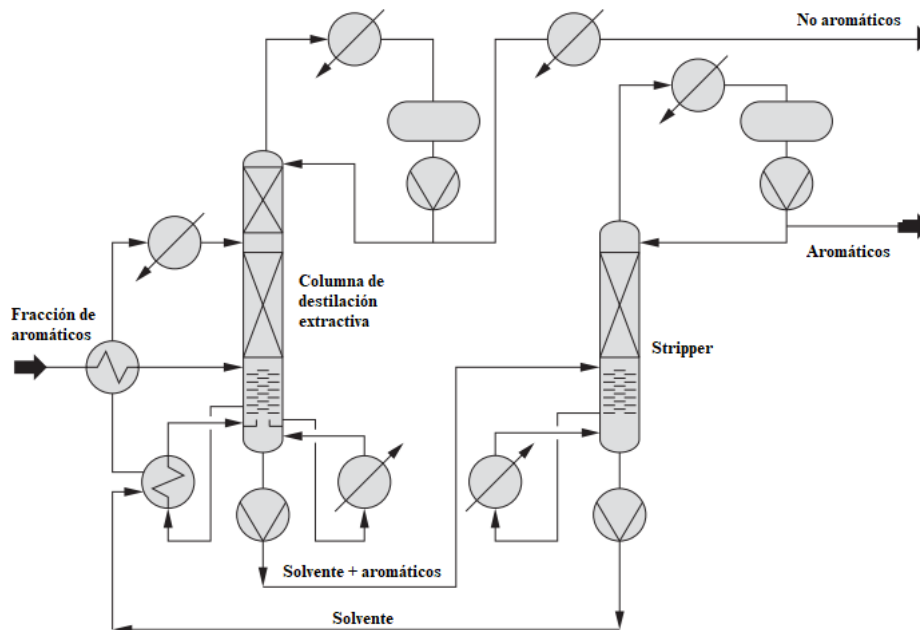


Figura 9. Diagrama de flujo proceso Morphylane.

Fuente: adaptado de ThyssenKrupp Industrial Solutions, (2014)

4.2 DISOLVENTES CONVENCIONALES EN LA SEPARACIÓN DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

Los métodos de separación en la actualidad para la recuperación de aromáticos a partir de corrientes de hidrocarburos utilizan la extracción líquido-líquido, siendo los poliglicoles y el sulfolano los disolventes de extracción más usados en las refinerías. Ahora bien, se deben tener en cuenta ciertos requisitos para elegir un buen solvente: alta selectividad para compuestos aromáticos, alta capacidad (solubilidad de aromáticos), capacidad para formar dos fases a temperaturas razonables, capacidad de separación rápida de fases, buena estabilidad térmica, no corrosividad y no reactividad. (Gary *et al.*, 2007)

En la Tabla 6 se presentan los procesos industriales más usados y el disolvente empleado en cada caso, así como las condiciones de operación para cada uno.

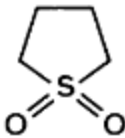
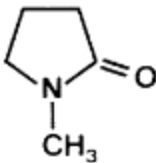
Tabla 6. Procesos y disolventes separación de aromáticos.

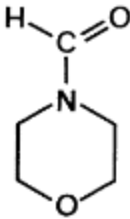
Proceso	Solvente	Temperatura de operación °C	Relación de solvente-materia prima
Udex	Dietilenglicol	140	6-8:1
Sulfolano	Sulfolano	100	3-6:1
Arosolvan	N-metilpirrolidona	30	4-5:1
DMSO	Dimetilsulfóxido	35	3-5:1
Morphylane	N-formilmorfolina	180	5-6:1

Fuente: adaptado de Haan *et al.*, (2020)

Por otra parte, en la Tabla 7 se presentan los disolventes más utilizados en los procesos industriales de recuperación de aromáticos y sus puntos de ebullición.

Tabla 7. Propiedades de los disolventes convencionales.

Disolvente	Formula estructurada	Punto de ebullición °C
Dietilenglicol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	245
Sulfolano		287
N-metilpirrolidona		206
Dimetilsulfóxido	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3$ O	189

Disolvente	Formula estructurada	Punto de ebullición °C
N-formilmorfolina		244

Fuente: Canales & Brennecke, (2016)

La N-metilpirrolidona es un disolvente básico aprótico dipolar, utilizado como extractante altamente selectivo para la recuperación de aromáticos de fracciones de petróleo. Según Al-jimaz *et al.*, (2007), el rendimiento máximo de extracción de componentes aromáticos de corrientes de nafta se obtuvo a temperaturas bajas, entre 293 y 303 K, con un porcentaje de rendimiento de remoción de aromáticos de 60%.

El sulfolano (1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno) es un disolvente industrial aprótico dipolar generalmente utilizado en la refinación de petróleo. Es un compuesto soluble en agua, de polaridad media y muy estable, así mismo es estable a temperaturas altas presentando valores muy bajos de descomposición. Teniendo en cuenta su punto de ebullición y su estabilidad, este compuesto se recupera fácilmente. Por otro lado, el sulfolano es miscible en agua y en disolventes orgánicos polares, por lo tanto, es completamente miscible con disolventes aromáticos. Por último, al ser un disolvente aprótico dipolar no se disuelve en alcanos. (Tilstam, 2012)

Según estudios de comparación de solventes para la extracción de aromáticos de una corriente de nafta, el sulfolano en comparación con el dimetilsulfóxido y el dietilenglicol, tiene una adecuada capacidad disolvente para aromáticos con una selectividad bastante buena, se le agrega a esto, que presenta ciertas propiedades propias como alta densidad, baja capacidad calorífica y un punto de ebullición suficientemente alto como para la separación de disolvente del extracto. Debido a esto el sulfolano es el solvente utilizado comúnmente en la industria para la obtención de aromáticos y, por ende, se toma como referencia para este estudio. (Hamid & Ali, 2007)

A continuación, en la Tabla 8 se compara la relación de recuperación de cada aromático en cada proceso industrial de separación con cierta composición en la alimentación. Ahora bien, como se evidencia, para todos los procesos, la tasa de recuperación cae de benceno (>99,5%) a xilenos (95-96%) y llega a presentar valores bajos (70% en promedio) para aromáticos con nueve átomos de carbono.

Tabla 8. Composición de la alimentación (A) y tasa de recuperación (b) (%p/p).

Proceso	Udex		Sulfolano		Arosolvan		DMSO	
	A	B	A	B	A	B	A	B
Benceno	7,5	99	6,5	99,8	34,0	99,8	34,0	99,5
Tolueno	21,2	98	23,7	99,0	19,0	99,0	19,0	99,0
Aromáticos C₈	20,0	94	33,5	95,0	17,0	96,0	17,0	95,0
Aromáticos C₉	0,9	75	0,1	60,0	0,2	70,0	0,2	
No aromáticos	50,4		36,2		29,8		29,8	
Total	100,0		100,0		100,0		100,0	

Fuente: adaptado de Gary *et al.*, (2007)

4.3 LÍQUIDOS IÓNICOS

4.3.1 Generalidades

Los líquidos iónicos son sustancias compuestas por iones con un punto de fusión por debajo de 100°C (Lei, 2017). En los últimos años su estudio ha ido en aumento debido sus propiedades y son considerados posibles candidatos para sustituir a los disolventes orgánicos, además de esto clasifican como solventes verdes debido a que no son inflamables, no son volátiles y pueden ser reciclados. También poseen otras propiedades como baja viscosidad, estabilidad térmica y química, alta conductividad iónica y sus propiedades pueden ser ajustadas mediante la elección de cationes y aniones. (Ghandi, 2018)

Un ejemplo de líquidos iónicos son los basados en imidazolio, estos son los más estudiados y populares. Esto se debe a que el catión imidazolio presenta estabilidad en condiciones oxidativas y reductoras, además de baja viscosidad y facilidad de síntesis (Zhao, 2010). Los cationes comúnmente usados son alquilamonio, alquifosfonio, N,N-dialquilimidazolio y N-

alquilpiridinio. Varias combinaciones de cationes y aniones proporcionan líquidos iónicos diseñados para diversas aplicaciones.

Por otro lado, una tecnología limpia requiere procesos seguros ambientalmente y así mismo busca reducir al mínimo los desechos de un proceso industrial. Los líquidos iónicos no presentan una presión de vapor medible y es una de las razones por las que se convierten en alternativas para sustituir compuestos orgánicos volátiles empleados convencionalmente como disolventes en la industria, hay que agregar a esto que con el uso de líquidos iónicos en separaciones de este tipo no se presenta formación de azeótropos entre el disolvente y los productos.

Según Zhao, (2010), los líquidos iónicos son considerados buenos disolventes para compuestos inorgánicos, orgánicos y poliméricos. Además de esto, la solubilidad de estos puede ajustarse cambiando la estructura del catión y el anión. Ahora bien, respecto a la miscibilidad del líquido iónico con los compuestos de interés, importante en las extracciones líquido-líquido, se deben tener en cuenta dos factores: la similitud de la polaridad entre el líquido iónico y el otro fluido, y el espacio libre entre moléculas dado por las grandes cadenas laterales.

4.3.2 Líquidos iónicos en la extracción líquido-líquido de compuestos aromáticos

El uso de líquidos iónicos en la separación de compuestos aromáticos ha sido de gran interés en la última década, esto se debe a la búsqueda de procesos más amigables con el medio ambiente y con menores costos de operación, los procesos convencionales usan solventes como el sulfolano, etilenglicol o N-metilpirrolidona y estos además de ser tóxicos tienen un costo significativo derivado de su recuperación. (Dominguez, 2012)

A continuación, se muestran las propiedades que debe tener un disolvente ideal en extracciones líquido- líquido,

- Alta selectividad.
- Alta diferencia de volatilidad con los compuestos a recuperar.
- Baja presión de vapor.
- Químicamente estable.
- No inflamable.

- Diferencia de densidad relativa con el inerte.
- Baja viscosidad.
- Moderada tensión interfacial.
- No corrosivo.
- Costo bajo.

Teniendo en cuenta lo anterior y las características que presentan los líquidos iónicos, se evidencia que estos son muy buenos candidatos para solventes en extracciones líquido-líquido. Algunas de estas propiedades son intrínsecas de estos y otras propiedades pueden ser personalizadas mediante la elección adecuada de iones y su estructura química, por ejemplo, capacidad de solvatación, costo, entre otras, de esta manera es posible diseñar un disolvente de extracción óptimo. Teniendo en cuenta esto, para llegar a reemplazar un proceso de separación convencional por procesos con líquidos iónicos, estos deben ser más económicos, que demanden menos energía y se produzcan menos residuos. También es importante la regeneración del solvente para obtener un proceso económicamente viable, este es una ventaja que presentan los líquidos iónicos, al tener una presión de vapor insignificante, una simple destilación instantánea permite su recuperación. (Springer, 2016)

Los requerimientos que debe presentar un líquido iónico para emplearse como disolvente en la extracción de hidrocarburos aromáticos son los siguientes:

- Alta solubilidad de los compuestos con el líquido iónico (elevada capacidad de extracción).
- Baja o nula solubilidad de los hidrocarburos alifáticos con el líquido iónico (alta selectividad).
- Fácil separación del líquido iónico de los compuestos aromáticos.
- Propiedades termofísicas adecuadas para ser empleado en un proceso industrial.

La elección de un disolvente para un proceso de extracción debe tener en cuenta dos criterios, selectividad y capacidad (solubilidad de aromáticos). Teniendo en cuenta que el sulfolano es el disolvente comúnmente empleado en la industria y que mejores propiedades extractivas presenta, el líquido iónico con selectividad y capacidad de extracción mayores a las del sulfolano, sería una alternativa para sustituirlo. Sin embargo, también es importante tener en

cuenta el costo del proceso, y un punto a favor para los líquidos iónicos es que no requiere mayores gastos como el sulfolano para su regeneración. (García Sanchez, 2012)

Los líquidos iónicos que en los últimos diez años han sido sintetizados con aplicabilidad en extracciones líquido-líquido son cientos, pero de estos tantos solo unos pocos han presentado selectividad y rendimientos adecuados en la extracción de hidrocarburos aromáticos como para competir con el sulfolano.

Existen aniones que han sido investigados en múltiples ocasiones como por ejemplo el bis(trifluorometilsulfonyl) imida ($[\text{Tf}_2\text{N}]$), este anión en especial tiene la capacidad de disolver aromáticos, su viscosidad es relativamente baja además de que posee estabilidad química y térmica aún en presencia de agua, estudios de líquidos iónicos que tienen de base este anión, por ejemplo, el trietil-n-octilfosfonio ($[\text{P}_{2228}][\text{Tf}_2\text{N}]$), el 1-n-hexil-3-metilimidazolio ($[\text{hmpy}][\text{Tf}_2\text{N}]$), el 1-n-hexil-3-metilimidazolio ($[\text{hmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$) y el 1-n-butiltiolanio ($[\text{bthiol}][\text{Tf}_2\text{N}]$), fueron aplicados a la extracción de aromáticos de mezclas de alifáticos, encontrando que cuando se tiene una cadena larga de alquilo en los cationes estos hacen que la solubilidad del heptano aumente lo que ocasiona que la selectividad disminuya, así mismo el $[\text{bthiol}][\text{Tf}_2\text{N}]$ fue el líquido iónico que mejor selectividad obtuvo, abriéndole camino a estudios posteriores para esta aplicación (Lubben *et al.*, 2020).

Por otro lado, otros líquidos iónicos estudiados en la extracción de aromáticos son líquidos a base de piridinio, como el N- etilpiridinio ($[\text{epy}]$), 2-metil-N-etilpiridinio ($[\text{2empy}]$), 3-metil-N-etilpiridinio ($[\text{3empy}]$) y 4-metil-N-etilpiridinio ($[\text{4empy}]$) con un anión imida de bis(trifluorometilsulfonyl) ($[\text{Tf}_2\text{N}]$), estos fueron aplicados como solventes para la extracción de tolueno de heptano, encontrando que estos, en especial el $[\text{epy}][\text{Tf}_2\text{N}]$ y el $[\text{2empy}][\text{Tf}_4\text{N}]$, muestran factores de separación mayores que el sulfolano (J. García, García, Torrecilla, & Rodriguez, 2010).

También se aplicaron los líquidos iónicos 1-etil-4-metilpiridinio bis(trifluorometilsulfonyl) imida ($[\text{4empy}][\text{Tf}_2\text{N}]$) y dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio ($[\text{emin}][\text{DCA}]$) en la remoción de compuestos aromáticos de gasolinas de pirólisis y fueron comparados con el sulfolano, se evidenció que la selectividad de compuestos aromáticos utilizando líquidos iónicos eran de casi el doble que la selectividad del sulfolano teniendo en cuenta las mismas condiciones de temperatura y relación de solvente/alimentación, sin embargo, el rendimiento

de extracción de aromáticos en este tipo de corriente fue mayor para el sulfolano, por ejemplo, una columna de extracción líquido-líquido utilizando líquidos iónicos como disolvente requiere un mayor número de etapas de equilibrio para alcanzar rendimientos de extracción similares al del sulfolano. (Larriba, Navarro, González, García, & Rodríguez, 2015a)

Según Meindersma G. & De Haan, (2012) los líquidos iónicos que contienen ciano tienen una densidad más baja que el solvente sulfolano y una viscosidad más alta, por lo que no son mejores desde un punto hidrodinámico para este tipo de extracciones, sin embargo, sus estudios dieron como resultado que los líquidos iónicos más adecuados para la extracción de hidrocarburos aromáticos de una mezcla de hidrocarburos aromáticos y alifáticos son [bmim]C(CN)₃, [3-mebupy]N(CN)₂, [3-mebupy]C(CN)₃, [3-mebupy]B(CN)₄ y [mebupyrr]B(CN)₄; estos compuestos tienen una selectividad aromática/alifática similar o superior que la del sulfolano. Así mismo, el [3-mebupy]N(CN)₂ es un mejor extractante para la separación de tolueno de una mezcla de tolueno/ n-heptano que el sulfolano.

Otros de los líquidos estudiados en esta aplicación son los líquidos iónicos a base de alquilsulfato como metilsulfato de 1,3-dimetilimidazolio ([mmim][CH₃SO₄]), hidrogenosulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim][HSO₄]), 1-etil-metilsulfato de 3-metilimidazolio ([emim][CH₃SO₄]) y etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim][C₂H₅SO₄]) estos presentaron mayores factores de separación que el sulfolano, pero menor capacidad de recuperación de compuestos aromáticos (S. García, Larriba, García, Torrecilla, & Rodríguez, 2012a); así mismo, presentaron valores altos de selectividad en la extracción de aromáticos de gasolina de pirólisis los líquidos iónicos a base de tetratiocianatocobalto, tetratiocianatocobalto de bis(1-etil-3-metilimidazolio) ([emim]₂[Co(SCN)₄]) y tetratiocianatocobalto de bis(1-butil-3-metilimidazolio) ([bmim]₂[Co(SCN)₄] (Larriba *et al.*, 2017), así mismo los líquidos a base de sulfonato, como el metanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim][CH₃SO₃]), el trifluorometanosulfonato de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim][CF₃SO₃]), o el 1-etil-3-metilimidazolio 1,1,2,2-tetrafluoroetanosulfonato ([emim][CHF₂CF₂SO₃]) (S. García, Larriba, Torrecilla, & Rodríguez, 2011).

4.4 COMPARACIÓN LÍQUIDOS IÓNICOS Y DISOLVENTES CONVENCIONALES

Los líquidos iónicos estudiados como solventes para la extracción de compuestos aromáticos no han sido analizados a mayor escala, las pruebas se han realizado en una planta piloto y en poca cantidad, esto se debe a la síntesis de los líquidos iónicos, en muchos casos, es costosa, por lo que no se tiene información sobre extracciones con líquidos iónicos a nivel industrial. Hay que agregar también, que la mayoría de los estudios encontrados no se aplican a corrientes de refinería, sino que se hacen sobre simulaciones, principalmente, para hallar el equilibrio líquido-líquido, coeficientes de distribución y selectividad de mezclas de tolueno o benceno o xileno, con hidrocarburos alifáticos.

El rendimiento y la eficiencia de los disolventes en las extracciones líquido-líquido está dada por la capacidad de extracción y la selectividad, en las Tablas 9, 10 y 11, se muestran los líquidos iónicos que hasta este momento se han estudiado para extracciones de compuestos aromáticos y que presentan mayor selectividad (tolueno/n-heptano, benceno/n-hexano, xileno/n-octano) y además el disolvente de referencia Sulfolano, también se presentan los coeficientes de distribución molar y másico, estos datos fueron tomados de cada equilibrio líquido-líquido (ELL). Hay que tener en cuenta que entre mayor sean los coeficientes de distribución menor es la cantidad de solvente a utilizar y mayor es la extracción, por eso se busca que el líquido iónico tenga un valor alto tanto de selectividad como de coeficientes de distribución.

Tabla 9. Resumen de los coeficientes de distribución de tolueno en fracciones molares y de masa y selectividades de tolueno/n-heptano (T=40°C, 10%p/p tolueno).

Solvente	Nombre	D_{tolueno} (mol/mol)	D_{tolueno} (masa/ masa)	Selectividad
Sulfolano	-	0,31	0,26	30,9
[emim]I ₃	Triyoduro de 1-etil-3-metilimidazolio	0,84	0,17	48,6
[emim]Cl-1.0AlCl ₃	Clorhidrato de 1-etil-3-metilimidazolio- cloruro de aluminio	1,80	0,69	69,6
[bmim]BF ₄	Tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio	0,34	0,15	46,1
[bmim]CH ₃ SO ₄	Metilsulfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio	0,33	0,14	31,2

Solvente	Nombre	D _{tolueno} (mol/mol)	D _{tolueno} (masa/ masa)	Selectivi- dad
[bmim]N(CN) ₂	Dicianamida de 1-butil-3- metilimidazolío	0,63	0,32	59,0
[bmim]C(CN) ₃	Tricianometano de 1-butil-3- metilimidazolío	0,85	0,39	49,3
[bmim]SCN	Tiocianato de 1-butil-3- metilimidazolío	0,50	0,26	65,8
[bmim]Cl-1.0AlCl ₃	Clorhidrato de 1-butil-3- metilimidazolío- cloruro de aluminio	1,57	0,57	35,7
[N-bupy]BF ₄	Tetrafluoroborato de N- butilpiridinío	0,43	0,20	74,4
[2-me bupy]BF ₄	Tetrafluoroborato de 4-metil- N-butilpiridinío	0,52	0,23	60,0
[3-me bupy]BF ₄	Tetrafluoroborato de 3-metil- N-butilpiridinío	0,54	0,24	51,5
[3-me bupy]N(CN) ₂	Dicianamida de 3-metil-N- butilpiridinío	0,86	0,41	44,7
[3-me bupy]C(CN) ₃	Tricianometano de 3-metil-N- butilpiridinío	1,12	0,51	34,8
[3-me bupy]B(CN) ₄	Tetracianoborato de 3-metil- N-butilpiridinío	1,48	0,64	38,5
[4-me bupy]BF ₄	Tetrafluoroborato de 4-metil- N-butilpiridinío	0,43	0,21	50,0
[4-me bupy]CH ₃ SO ₄	Metilsulfato de 4-metil-N- butilpiridinío	0,61	0,24	42,3
[4-me bupy]N(CN) ₂	Dicianamida de 4-metil-N- butilpiridinío	0,63	0,31	35,1
[4-me bupy]SCN	Tiocianato de 4-metil-N- butilpiridinío	0,51	0,25	45,0
[N- C ₃ OHpy](C ₂ F ₅) ₃ PF ₃	Trifluorotris (perfluoroetil) fosfato de 1- (3-hidroxi- propil) piridinío	0,75	0,14	37,5
[me bupyrr]N(CN) ₂	Dicianamida de 1-butil-1- metilpirrolidinío	0,55	0,27	42,0
[me bupyrr]SCN	Tiocianato de 1-butil-1- metilpirrolidinío	0,53	0,27	47,7

Fuente: adaptado de G. Meindersma, Hansmeier, & Haan, (2010), Kato & Gmehling, (2004), Canales & Brennecke, (2016), Meindersma G. *et. al.*, (2007)

El líquido iónico que presenta mayor selectividad para tolueno/n-heptano es el [N-bupy]BF₄, es mucho mayor que la presentada por el sulfolano, sin embargo, este presenta coeficientes de distribución menores al del sulfolano. Ahora bien, los que cumplen estos dos criterios, mayor selectividad y mayor coeficiente de distribución son [emim]Cl-1.0AlCl₃, [bmim]N(CN)₂,

[bmim]C(CN)₃, [bmim]SCN, [bmim]Cl-1.0AlCl₃, [3-mebupy]N(CN)₂, [3-mebupy]C(CN)₃, [3-mebupy]B(CN)₄, [4-mebupy]N(CN)₂, [mebupyrr]N(CN)₂ y [mebupyrr]SCN, por lo que son una opción para sustituirlos. Por otro lado, los líquidos iónicos que contienen AlCl₃ muestran coeficientes de distribución aromática y selectividades altas, pero no son adecuados porque reaccionan con agua y los líquidos iónicos que contienen BF₄ pueden presentar un precio demasiado alto, ya que todos los líquidos iónicos con aniones que contienen flúor son costosos. (G. Meindersma *et al.*, 2010)

En la Tabla 10 se muestran los coeficientes de distribución en fracciones molares y másica y la selectividad benceno/n/hexano para ciertos líquidos iónicos y además para el sulfolano.

Tabla 10. Descripción general de los coeficientes de distribución de benceno en fracciones molares y de masa y selectividades de benceno/n-hexano. (T=40°C, 10%p/p benceno)

Solvente	Nombre	D _{benceno} (mol/mol)	D _{benceno} (masa/masa)	Selectividad
Sulfolano	-	0,58	0,43	28,5
[emim]C ₂ H ₅ SO ₄	Etilsulfato de 1-etil-3-metilimidazolio	0,59	0,22	66,4
[bmim]CH ₃ SO ₄	Metilsulfato de 1-n-butil-3-metilimidazolio	0,81	0,3	46,4
[bmim]N(CN) ₂	Dicianamida de 1-butil-3-metilimidazolio	0,75	0,32	30,5
[bmim]C(CN) ₃	Tricianometano de 1-butil-3-metilimidazolio	1,54	0,61	32,3
[bmim]SCN	Tiocianato de 1-butil-3-metilimidazolio	0,70	0,31	55,4
[bmim]Cl-2.0AlCl ₃	Clorhidrato de 1-butil-3-metilimidazolio- cloruro de aluminio	1,96	0,53	80,0
[N-epy][Tf ₂ N]	Imida de 1-etilpiridinio bis(trifluorometilsulfonyl)	1,24	0,30	29,7
[3-mebupy]BF ₄	Tetrafluoroborato de 3-metil-N-butilpiridinio	0,67	0,25	36,2
[3-mebupy]N(CN) ₂	Dicianamida de 3-metil-N-butilpiridinio	1,45	0,62	54,3
[3-mebupy]C(CN) ₃	3-metil-N-butilpiridinio tricianometano	1,84	0,70	34,8
[4-mebupy]BF ₄	Tetrafluoroborato de 4-metil-N-butilpiridinio	0,95	0,39	55,9
[4-mebupy]N(CN) ₂	Tetrafluoroborato de 4-metil-N-butilpiridinio	0,83	0,34	34,3
[4-mebupy]SCN	Dicianamida de 4-metil-N-butilpiridinio	0,67	0,28	45,2

Solvente	Nombre	D_{benceno} (mol/mol)	D_{benceno} (masa/masa)	Selectividad
[N-C ₃ OHpy](C ₂ F ₅) ₃ PF ₃	Trifluorotris (perfluoroetil) fosfato de 1- (3-hidroxiopropil) piridinio	1,09	0,18	36,5
[mebupyrr]CF ₃ SO ₃	Trifluorometanosulfonato de 1-butil-1-metilpirrolidinio	0,68	0,21	31,8
[Me ₃ NH]Cl-2.0AlCl ₃	Clorhidrato de trimetilamina-cloruro de aluminio	1,54	0,70	35,0
[Et ₃ NH]Cl-2.0AlCl ₃	Clorhidrato de trietilamina-cloruro de aluminio	1,63	0,47	35,0
[N111(C ₂ OH)][Tf ₂ N]	Amida de bis((trifluorometil)sulfonyl) trimetilhexilamonio	0,67	0,16	41,9
[S222][Tf ₂ N]	Amida de trietilsulfonio bis(trifluorometilsulfonyl)	1,23	0,28	32,2

Fuente: adaptado de G. Meindersma *et al.*, (2010), Canales & Brennecke, (2016), Kato & Gmehling, (2004).

De acuerdo con esto, el líquido iónico que presenta mayor selectividad benceno/n-hexano es el [bmim]Cl-2.0AlCl₃, esta selectividad (80,0) es mayor a la del sulfolano que es de solo 28,5, además su coeficiente de distribución también es mayor, sin embargo, estos compuestos no son adecuados para este tipo de separación porque reaccionan con agua. Según G. Meindersma *et al.*, (2010) los más adecuados para la separación de aromáticos son los líquidos iónicos: [bmim]C(CN)₃, [3-mebupy]N(CN)₂ y [3-mebupy]C(CN)₃.

Tabla 11. Descripción general de coeficientes de distribución de p-xileno en fracciones molares y de masa selectividades de p-xileno/n-octano (T=40°C, 10%p/p p-xileno).

Solvente	Nombre	$D_{\text{p-xileno}}$ (mol/mol)	$D_{\text{p-xileno}}$ (masa/masa)	Selectividad
Sulfolano	-	0,27	0,26	24,90
[emim][Tf ₂ N]	Imida de bis(trifluorometilsulfonyl) de 1-etil-3-metilimidazolio	0,48	0,15	32,30
[N-epy][Tf ₂ N]	Imida de 1-etilpiridinio bis(trifluorometilsulfonyl)	0,38	0,11	27,70
[3-mebupy]N(CN) ₂	Dicianamida de 3-metil-N-butilpiridinio	0,54	0,30	25,20
[3-mebupy]C(CN) ₃	3-metil-N-butilpiridinio triciano metano	0,83	0,42	25,80

Solvente	Nombre	D _{p-xileno} (mol/mol)	D _{p-xileno} (masa/masa)	Selectividad
[4-mebupy]BF ₄	Tetrafluoroborato de 4-metil-N-butilpiridinio	0,36	0,18	42,70
[N-C ₃ OHpy](C ₂ F ₅) ₃ PF ₃	Trifluorotris (perfluoroetil) fosfato de 1- (3-hidroxiopropil) piridinio	0,50	0,10	36,90
[C ₂][Tf ₂ N]	Etil (2-hidroxietil) dimetilamonio.	0,30	0,09	27,00

Tomado de: G. Meindersma *et al.*, (2010), Arce, A. *et al.*, (2010), Kato & Gmehling, (2004) y Canales & Brennecke, (2016).

Como se evidencia en la Tabla 11, todos los líquidos iónicos presentan mayor selectividad p-xileno/n-octano que el sulfolano, el líquido iónico con mayor selectividad es el [4-mebupy]BF₄ con un valor de 42,7, ahora bien, como se deben tener en cuenta los coeficientes de distribución, el líquido iónico más indicado para esta separación es el [3-mebupy]N(CN)₂.

Por otro lado, según Canales & Brennecke, (2016), los líquidos iónicos basados en el catión 1-ethyl-3-methylimidazolium ([emim]⁺) presentan buena selectividad, mucho mejor que la del sulfolano, principalmente junto con los aniones [SCN]⁻, [CH₃SO₃]⁻ y [DCA]⁻, pero estos líquidos iónicos no presentan altos coeficientes de distribución (Larriba, Navarro, García, & Rodríguez, 2013). De igual manera, los estudios realizados, demuestran que las mejores opciones de separación de compuestos aromáticos, pero no tan buenas como el sulfolano, son los líquidos iónicos [emim]⁻ [Tf₂N] y [emim][TCM].

Teniendo en cuenta lo anterior, se evidencia que los líquidos iónicos presentan la tendencia de tener alta selectividad, pero baja relación de distribución, sin embargo, autores proponen el uso de mezclas de líquidos iónicos, uno con alta selectividad y otro con alta relación de distribución, para sintetizar un compuesto completo que pueda llegar a reemplazar al sulfolano. Por ejemplo, en una investigación, se utilizaron mezclas binarias de líquidos iónicos de N-butilpiridinio tetrafluoroborato y N-butilpiridinio bis(trifluorometilsulfonil) imida en la extracción de tolueno a partir de n-heptano, en donde se halló que, al utilizar la mezcla binaria, se mejoró tanto la relación de distribución como la selectividad respecto a los líquidos iónicos usados individualmente y así mismo en comparación a los del sulfolano. (S. García, Larriba, García, Torrecilla, & Rodríguez, 2012)

Por otra parte, además de elegir los líquidos iónicos adecuados, es importante determinar la composición del disolvente mixto, investigaciones en donde se aplicaron este tipo de mezclas binarias de líquidos iónicos, revelaron que para la extracción líquido-líquido de tolueno de mezclas de alcanos, la fracción de composición en donde se obtuvo una selectividad tres veces mayor y mejores coeficientes de distribución que los del sulfolano, bajo las mismas condiciones, es de 0,3 para el bis(trifluorometilsulfonyl) imida de 1-etil-4-metilpiridinio ([4empy][Tf₂N]) y de 0,7 para el dicianamida de 1-etil-3-metilimidazolio ([emim] [DCA]), esta mezcla presentó propiedades extractivas más altas que las del sulfolano, por lo que puede ser un disolvente potencial para extraer hidrocarburos aromáticos de corrientes industriales con bajo contenido de aromáticos (Larriba, Navarro, García, & Rodríguez, 2014). Estos mismos líquidos iónicos, [4empy][Tf₂N] y [emim] [DCA], fueron aplicados a la extracción de BETX de corrientes de nafta, por medio de simulaciones se encontró que, aunque el rendimiento de extracción del sulfolano es mayor que el de los líquidos iónicos, la pureza de los compuestos aromáticos extraídos con estos últimos fue sustancialmente mayor, esto se debe a la alta selectividad aromática/alifática de la mezcla de líquidos iónicos. Lo anteriormente dicho, infiere que, si se tiene mayor pureza del BETX, se reducirían los costos de inversión y de operación porque la purificación del BETX sería más simple. (Larriba, Navarro, González, García, & Rodríguez, 2015b)

Para complementar el estudio de las mezclas de líquidos iónicos, estos se han simulado usando una herramienta integrada en COSMO/Aspen Plus, en la investigación de Larriba *et al.*, (2018), se simuló el proceso de extracción de hidrocarburos aromáticos de pirólisis con una la mezcla de líquidos iónicos con un 75% de [4empy][NTf₂] y 25% de [emim][DCA] en donde se obtuvo una recuperación de aromáticos del 99,8% y una pureza de 99,8%; este tipo de simulaciones permite introducir criterios técnicos para seleccionar el disolvente con propiedades adecuadas. De acuerdo con lo anterior, es importante que se amplíe el conocimiento de mezclas de líquidos iónicos aplicados a la extracción de aromáticos.

Los líquidos iónicos, a pesar de las múltiples propiedades ventajosas como por ejemplo excelente selectividad, algunos de estos poseen propiedades químicas desfavorables que limitan su uso a mayor escala o limita su aplicación a otros procesos, por lo que no podrían reemplazar solventes convencionales como el sulfolano. Estas limitaciones por ejemplo son la inestabilidad causada por la corrosividad, la cual está relacionada con los líquidos iónicos que

contienen halógenos, así como también la reacción de algunos líquidos iónicos con agua. (Hansmeier, 2010)

Ahora bien, de acuerdo con estudios económicos, en la extracción de compuestos aromáticos usando líquidos iónicos se requieren menos pasos de proceso y así mismo menor consumo de energía que en una extracción convencional, esto se debe a que los líquidos iónicos tienen una presión de vapor insignificante por lo que su recuperación es sencilla (G. Meindersma *et al.*, 2010). El proceso Sulfolano, uno de los procesos más usados para este tipo de extracciones, utiliza corrientes de alimentación con un 68% de contenido de aromáticos, según estudios, en este proceso, aproximadamente el 28% de los costos de inversión equivalen a las columnas necesarias para la separación, además, la alta temperatura requerida en ciertas etapas como, por ejemplo, en la extracción que se realiza a 100 °C y en el stripper extractivo y la columna de recuperación que operan a 190 °C, demandan el uso de vapor a alta presión y eso equivaldría a un gasto energético.

Ahora, si se compara al sulfolano con los líquidos iónicos, se tiene que, para el proceso con líquidos iónicos exactamente en la etapa de recuperación, solo se requiere una columna *flash*, por lo que la inversión, en cuanto a los límites internos de batería, que hacen referencia al costo de adquisición e instalación de todo el equipo del proceso, incluyendo costos de los equipos, terreno, infraestructura, tuberías, es decir, el costo asociado con el desarrollo de la planta, como se observa en la Tabla 12, es menor para este proceso que para el sulfolano. De igual manera, los límites externos de baterías, es decir, el costo asociado con los elementos o factores externos requeridos para que la planta funcione, como servicios públicos, oficinas y laboratorios y servicios para empleados, presentan un mayor costo para el sulfolano que para el proceso con líquidos iónicos (Shah, Baral, & Manandhar, 2016). Sin embargo, los líquidos iónicos son más costosos que el disolvente convencional, pero, hay que agregar que la carga de calor para el proceso de sulfolano es aproximadamente de 160 MW y para el líquido iónico es de 32 MW, por lo que la inversión en equipos de calor será mayor para el sulfolano, así que, al tener en cuenta lo anterior, los costos de inversión para extracciones de aromáticos con líquidos iónicos serán menores que para el sulfolano, así mismo, los costos anuales son mucho más bajos debido a los menores costos de regeneración de los líquidos iónicos. (G. W. Meindersma & Haan, 2008)

En la Tabla 12, se muestran los costos estimados en el estudio para el sulfolano y el líquido iónico.

Tabla 12. Costos estimados, en millones de €.

	Sulfolano (UOP)	Líquido iónico [mebupy]BF₄
Materiales y mano de obra	46,0	21,0
Ingeniería	15,0	6,0
Límites internos de batería	61,0	27,0
Límites externos de la batería.	20,0	9,0
Solventes	5,0	20,0
Costos totales de inversión	86,0	56,0
Costos anuales	34,4	22,4
Costos de energía	24,0	5,0
Costos totales anuales	58,4	27,4

Fuente: adaptado de G. W. Meindersma & Haan, (2008), G. Meindersma *et al.*, (2010).

Según lo anterior, los líquidos iónicos pueden reemplazar los disolventes orgánicos en las extracciones líquido- líquido de compuestos aromáticos, un proceso de extracción con líquidos iónicos tendría menor consumo de energía por lo que los costos anuales serían más bajos que los del sulfolano y además menores costos de inversión, pero se debe tener en cuenta que los coeficientes de distribución y la selectividad sean mayores a los que presenta el sulfolano y ahí es cuando muchos líquidos iónicos fallan. Sin embargo, la viabilidad económica de la extracción líquido-líquido con líquidos iónicos, necesita ser explorada con más profundidad para determinar si son aplicables a este tipo de proceso.

5. CONCLUSIONES

Los líquidos iónicos pueden reemplazar a los disolventes orgánicos en la extracción de compuestos aromáticos, ya que por la baja presión de vapor que estos presentan pueden recuperarse en un solo paso de destilación y de esta manera se minimizan los gastos energéticos durante el proceso, sin embargo, se deben tener en cuenta que los criterios de selectividad y capacidad de extracción se cumplan, es decir, que estos valores sean más altos que los presentados por el sulfolano para llegar a competir con este y reemplazarlo.

Muchos de los líquidos iónicos sintetizados y estudiados para las extracciones líquido-líquido presentan alta selectividad, pero bajos coeficientes de distribución, por lo que no pueden aplicarse a este proceso. Sin embargo, se han investigado mezclas binarias de líquidos iónicos, combinando uno con alta selectividad y uno con altos coeficientes de distribución, los cuales presentaron valores de extracción de aromáticos más altos que el sulfolano.

La utilización de los líquidos iónicos como disolventes en extracciones de aromáticos en la industria petroquímica no se ha podido realizar porque, a pesar de que se han sintetizado cientos de estos, muy pocos presentan la selectividad y la capacidad adecuada para la separación aromática/alifática.

Adicionalmente, cabe recalcar que muchos de los líquidos iónicos que cumplen con los criterios, alta selectividad y capacidad de extracción de aromáticos, no pueden ser utilizados debido a sus altos precios de síntesis, así como a limitaciones propias como: la corrosividad o la reacción con agua. Lo anterior hace que estos sean inservibles y poco viables para el proceso de obtención de aromáticos.

6. RECOMENDACIONES Y TRABAJOS FUTUROS

Se recomienda para estudios futuros, adentrarse un poco más en los estudios de mezclas binarias de líquidos iónicos como disolventes de extracciones de aromáticos en corrientes de refinería, que es donde mejores resultados se han obtenido y en mi opinión, los que podrían llegar a reemplazar al sulfolano. Teniendo en cuenta esto, se deben realizar más simulaciones, utilizando programas como Cosmos/Aspen Plus, de estos procesos de separación con los disolventes de líquidos iónicos estudiados anteriormente, teniendo en cuenta valores reales de cada una de las corrientes, ya sea reformado catalítico de nafta o gasolina de pirólisis, para que se puedan tener avances respecto a esto y llegar a sustituir al disolvente convencional y reducir el impacto ambiental de estos procesos. De la misma manera, se requieren más estudios económicos, donde se comparen los costos de operación de extracciones líquido-líquidos de aromáticos con disolventes orgánicos utilizando líquidos iónicos que presenten buena selectividad y altos valores de coeficientes de distribución.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-jimaz, A. S., Fandary, M. S., Alkhaldi, K. H. A. E., & Al-kandary, J. A. (2007). *Extraction of Aromatics from Middle Distillate Using N -Methyl-2-pyrrolidone: Experimente, modeling, and optimization*. 5686–5696.
- Al, G. M. J., Ibrahim, M., Mutalib, A., Azmi, M., Leveque, J., & Muhammad, N. (2016). Liquid-Liquid extraction of aromatics and sulfur compounds from base oil using ionic liquids. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(4), 4786–4793. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.11.011>
- Alonso, D. A., Baeza, A., Chinchilla, R., Gómez, C., Guillena, G., Marset, X., ... Saavedra, B. (2018). *Mezclas eutécticas como alternativa sostenible a los disolventes convencionales en Química Orgánica*.
- Arce, A.; Earle, M. J.; Rodríguez, H.; Seddon, K. R.; Soto, A. (2010). Isomer effect in the separation of octane and xylenes using the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide. *Fluid Phase Equilib.*, 180–186.
- Bustillo-lecompte, C. F., Kakar, D., & Mehrvar, M. (2018). Photochemical treatment of benzene , toluene , ethylbenzene , and xylenes (BTEX) in aqueous solutions using advanced oxidation processes : Towards a cleaner production in the petroleum re fi ning and petrochemical industries. *Journal of Cleaner Production*, 186, 609–617. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.135>
- Canales, R. I., & Brennecke, J. F. (2016). Comparison of Ionic Liquids to Conventional Organic Solvents for Extraction of Aromatics from Aliphatics. *Journal of Chemical & Engineering Data*. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00077>
- Dinh, M., Gilak, S., & Pham, A. L. (2020). Treatment of sulfolane in groundwater : A critical review. *Journal of Environmental Management*, 263(February), 110385. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110385>
- Dominguez, I. (2012). *Aplicación de los líquidos iónicos en la separación de los compuestos aromáticos*.
- Fernández, E., & Vidal, L. (2014). Chapter 3 - Liquid-Phase Extraction and Microextraction. In *Ionic Liquids in Separation Technology*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63257-9.00003-1>
- Franck, H. G., & Stadelhofer, J. W. (1988). *Industrial Aromatic Chemistry* (Springer-Verlag,

Ed.).

- García, J., García, S., Torrecilla, J., & Rodríguez, F. (2010). Solvent Extraction of Toluene from Heptane with the Ionic Liquids N-Ethylpyridinium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide and z -Methyl- N -ethylpyridinium Bis (trifluoromethylsulfonyl) imide (z = 2 , 3 , or 4) at T = 313 . 2 K. *J. Chem, Eng Data*, 4937–4942.
- García, S., Larriba, M., García, J., Torrecilla, J. S., & Rodríguez, F. (2012a). Alkylsulfate-based ionic liquids in the liquid- liquid extraction of aromatic hydrocarbons. *J Chem Thermodynamics*, 45, 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.09.009>
- García, S., Larriba, M., García, J., Torrecilla, J. S., & Rodríguez, F. (2012b). Liquid – liquid extraction of toluene from n -heptane using binary mixtures of N -butylpyridinium tetrafluoroborate and N -butylpyridinium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*, 180, 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.11.069>
- García, S., Larriba, M., Torrecilla, S., & Rodríguez, F. (2011). *Sulfonate-Based Ionic Liquids in the Liquid À Liquid Extraction of Aromatic Hydrocarbons*. 3188–3193.
- García Sanchez, S. (2012). *Extracción de hidrocarburos aromáticos de fracciones de petróleo utilizando mezclas de líquidos iónicos como disolvente*. Universidad Complutense de Madrid.
- Gary, J. H., Handwerk, G. E., & Kaiser, M. J. (2007). *PETROLEUM REFINING* (Fifth Edit).
- Ghandi, K. (2018). *A Review of Ionic Liquids , Their Limits and Applications*. (May). <https://doi.org/10.4236/gsc.2014.41008>
- Gooch, J. W. (2011). Aromatic Hydrocarbon. In J. W. Gooch (Ed.), *Encyclopedic Dictionary of Polymers* (pp. 47–48). https://doi.org/10.1007/978-1-4419-6247-8_791
- Haan, A. B. de, Eral, H. B., & Schuur, B. (2020). *Industrial Separation Processes* (2nd Editio). DE GRUYTER.
- Hamid, S. H., & Ali, M. A. (2007). *Comparative Study of Solvents for the Extraction of Aromatics from Naphtha Comparative*. (May 2012), 37–41.
- Hansmeier, A. R. (2010). Ionic Liquids as Alternative Solvents for Aromatics Extraction. *Technische Universiteit Eindhoven*, (2010). <https://doi.org/10.6100/IR675398>
- Kato, R., & Gmehling, J. (2004). Activity coefficients at infinite dilution of various solutes in the ionic liquids [MMIM]+[CH3SO4]-, [MMIM]+[CH3- OC2H4SO4]-, [MMIM]+[(CH3)2PO4]-, [C5H5NC2H5]+[(CF3SO2)2N]- and [C5H5NH]+[C2H5OC2H4OSO3]-. *Fluid Phase Equilib.*, 37–44.
- Larriba, M., Navarro, P., Delgado-mellado, N., Stanisci, V., García, J., & Rodríguez, F. (2017).

- Extraction of aromatic hydrocarbons from pyrolysis gasoline using tetrathiocyanatocobaltate-based ionic liquids : Experimental study and simulation. *Fuel Processing Technology*, 159, 96–110. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.01.027>
- Larriba, M., Navarro, P., García, J., & Rodríguez, F. (2014). Liquid–Liquid Extraction of Toluene from n-Alkanes using {[4empy][Tf 2 N] + [emim][DCA]} Ionic Liquid Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1692–1699.
- Larriba, M., Navarro, P., García, J., & Rodríguez, F. (2013). Selective extraction of toluene from n -heptane using [emim][SCN] and [bmim][SCN] ionic liquids as solvents. *THE JOURNAL OF CHEMICAL THERMODYNAMICS*, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.005>
- Larriba, M., Navarro, P., González, E. J., García, J., & Rodríguez, F. (2015a). Dearomatization of pyrolysis gasolines from mild and severe cracking by liquid – liquid extraction using a binary mixture of [4empy][Tf 2 N] and [emim][DCA] ionic liquids. *Fuel Processing Technology*, 137, 269–282. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.03.009>
- Larriba, M., Navarro, P., González, E. J., García, J., & Rodríguez, F. (2015b). Separation of BTEX from a naphtha feed to ethylene crackers using a binary mixture of [4empy][Tf2N] and [emim][DCA] ionic liquids. *Separation and Purification Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.02.021>
- Larriba, M., Riva, J. De, Navarro, P., Moreno, D., Delgado-Mellado, N., García, J., ... Palomar, J. (2018). COSMO-based/Aspen Plus process simulation of the aromatic extraction from pyrolysis gasoline using the {[4empy][N Tf 2] + [emim][DCA]} ionic liquid mixture. *Separation and Purification Technology*, 190(June 2017), 211–227. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.08.062>
- Lei, Z. (2017). *Introduction: Ionic Liquids*. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00246>
- Lenoir, D., Schramm, K., & Lalah, J. O. (2020). Green Chemistry : Some important forerunners and current issues. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 18(September), 100313. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100313>
- Leusch, F., Bartkow, M., & Water, S. (2010). *A short primer on benzene , toluene , ethylbenzene and xylenes (BTEX) in the environment and in hydraulic fracturing fluids*.
- Lubben, M. J., Canales, R. I., Lyu, Y., Held, C., Gonzalez-miquel, M., Stadtherr, M. A., & Brennecke, J. F. (2020). Promising Thiolanium Ionic Liquid for Extraction of Aromatics from Aliphatics: Experiments and Modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02292>
- Marco, B. A. De, Rechelo, B. S., Tótolí, E. G., Kogawa, A. C., Regina, H., & Salgado, N.

- (2019). Evolution of green chemistry and its multidimensional impacts: A review. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27(1), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2018.07.011>
- Meindersma, G., Hansmeier, A. R., & Haan, A. B. de. (2010). *Ionic Liquids for Aromatics Extraction. Present Status and Future Outlook*. 7530–7540.
- Meindersma G., W., & De Haan, A. B. (2012). *Cyano-containing ionic liquids for the extraction of aromatic hydrocarbons from an aromatic/aliphatic mixture*. 55(8), 1488–1499. <https://doi.org/10.1007/s11426-012-4630-x>
- Meindersma G., W., Galán Sánchez, L. M., Hansmeier, A. R., & De Haan, A. B. (2007). Application of Task-specific Ionic Liquids for Intensified Separations. *Monatshefte Für Chemie Chemical Monthly*, 1136, 1125–1136. <https://doi.org/10.1007/s00706-007-0757-4>
- Meindersma, G. W., & Haan, A. B. De. (2008). *Conceptual process design for aromatic / aliphatic separation with ionic liquids*. 6, 745–752. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2008.02.016>
- Navarro, P. (2017). Fraccionamiento del extracto de la separación de aromáticos de gasolinas y naftas con líquidos iónicos.
- Pena-Pereira, F., & Namieśnik, J. (2014). Ionic Liquids and Deep Eutectic Mixtures: Sustainable Solvents for Extraction Processes. *ChemSusChem*, 7(7), 1784–1800. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/cssc.201301192>
- Shah, A., Baral, N. R., & Manandhar, A. (2016). Chapter Four - Technoeconomic Analysis and Life Cycle Assessment of Bioenergy Systems. *Advances in Bioenergy, Volumen 1*, 189–247.
- Springer. (2016). *Ionic Liquids for Better Separation Processes* (H. Rodríguez, Ed.).
- Sun, X., Luo, H., Dai, S. (2012). Ionic liquids-based extraction: A promising strategy for the advanced nuclear fuel cycle. *Chemical Reviews*, 2100–2128. <https://doi.org/10.1021/cr200193x>
- ThyssenKrupp Industrial Solutions. (2014). *World Market Leader in Aromatics Extraction*.
- Tilstam, U. (2012). *Sulfolane: A Versatile Dipolar Aprotic Solvent*.
- Wade, L. G. (2012). *Química Orgánica* (Séptima Ed; PERSON, Ed.).
- Wauquier, J.-P. (2000). *CRUDE OIL PETROLEUM PROCESS FLOWSHEETS* (Editions TCHNIP, Ed.).
- Werner, S., Haumann, M., & Wasserscheid, P. (2010). Ionic liquids in chemical engineering. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 1, 203–230. Retrieved from <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-073009-100915>

Zhao, H. (2010). *Physics and Chemistry of Liquids: An Review: Current studies on some physical properties of ionic liquids.* (August 2013), 37–41.
<https://doi.org/10.1080/003191031000117319>