

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

Juan Carlos Díaz Alvarez^{1*}; Ramiro Martínez Rey²; Rigoberto Barrero Acosta³

¹ Grupo de Investigación en Campos Maduros. Universidad Industrial de Santander

² Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander.

³ Ecopetrol S.A – Instituto Colombiano del Petróleo, A.A. 4185.

*jc.diaz.alvarez@hotmail.com

Fecha Recepción: 16 de enero de 2012

Fecha Aceptación: 14 de marzo de 2012

Resumen

En este trabajo se presenta una revisión de recientes avances en el campo de los líquidos iónicos como nuevas alternativas de aplicación en catálisis homogénea con especial atención en reacciones catalizadas por metales de transición y en el mejoramiento de la calidad de los crudos pesados. Esto se realiza mediante una introducción hacia el mundo de los líquidos iónicos exhibiendo su historia, síntesis, propiedades físicas y químicas y aplicaciones. La revisión selecciona y analiza algunos ejemplos de las diferentes maneras en que los líquidos iónicos han sido aplicados en catálisis homogénea, es decir, como solvente, como catalizador y como co-catalizador. Adicionalmente se presenta una discusión acerca del posible potencial de los líquidos iónicos como agentes que mejoran la calidad de los crudos pesados a través de un análisis de diversos estudios de investigación reportados en la literatura.

Palabras clave: líquidos iónicos, catálisis bifásica, hidrogenación, oxidación, mejoramiento de crudo pesado.

Abstract

This paper presents a review of recent advances in the field of ionic liquids as alternative reaction media in homogeneous catalysis with emphasis on transition metal catalyzed reactions and upgrading of heavy oils. This is done through an introduction to ionic liquids exhibiting their history, synthesis, physical and chemical properties and applications. This review selects and discusses examples of the different ways in which ionic liquids have been applied in homogeneous catalysis, i.e. as solvent, catalyst and and co-catalyst. In addition, we present an analysis of research studies reported in the literature to discuss the potential of ionic liquids in heavy oils upgrading.

Keywords: ionic liquids, biphasic catalysis, hydrogenation, oxidation, heavy oil upgrading.

Introducción

Los avances en el campo de la catálisis homogénea son reportados constantemente en forma de nuevos catalizadores, nuevas reacciones catalíticas y metodologías alternativas de reacción. Gran parte de la fuerza impulsora para que esto se dé, se debe a la necesidad económica de desarrollar sistemas en los cuales exista una fácil separación de los productos y la re-utilización

del catalizador, junto con una alta reactividad y selectividad. En los últimos años, se ha presentado un avance significativo en los procesos catalíticos homogéneos en cuanto a este tema, lo que se ha denominado la catálisis bifásica, donde el catalizador se encuentra aislado en una fase y el producto se mantiene en otra, permitiendo la fácil separación de los productos y el catalizador. Como parte de este esfuerzo, los investigadores han presentado un grado de interés cada vez mayor

hacia los líquidos iónicos como medios de reacción para catálisis, tanto para reacciones bifásicas como homogéneas. Esto se debe principalmente a las propiedades singulares que poseen este tipo de fluidos. Los líquidos iónicos son simplemente fluidos que están compuestos principalmente por iones, pero estos se deben distinguir de las sales fundidas clásicas (NaCl) por su bajo punto de fusión, generalmente $<100^{\circ}\text{C}$. Esto es un indicativo de que ellos pueden ser usados convenientemente en lugar de solventes orgánicos convencionales, por ejemplo en procesos catalíticos como se indicará en una sección de esta revisión. Este artículo no pretende ser exhaustivo en la discusión de líquidos iónicos en síntesis orgánica y catálisis, lo cual ya sea ha realizado en otros trabajos [1,2]. Si no dar a conocer el potencial que poseen estas sustancias para lograr algunos beneficios cuando son aplicados en algunos procesos catalíticos homogéneos.

La industria del petróleo es una de las industrias más importantes en el mundo, y en las últimas décadas ha entrado en un proceso continuo de modernización de las diferentes tecnologías debido a la necesidad de satisfacer dos temáticas principales, la primera es cumplir con las normas ambientales referentes al contenido máximo de contaminantes en los combustibles líquidos, y la segunda, es minimizar los problemas operacionales y tecnológicos que se presentan comúnmente como corrosión, formación de emulsiones, floculación de asfaltenos durante las etapas de producción y procesamiento, entre otros, los cuales requieren de la implementación de nuevos procesos [3].

Debido a su versatilidad y propiedades, los líquidos iónicos poseen un amplio rango de aplicaciones potenciales para la industria química, en especial la industria del petróleo. Es así, como actualmente se ha presentado un incremento en el número de publicaciones acerca de la evaluación de líquidos iónicos para aplicaciones en áreas como la exploración, explotación, transporte y refinación. Debido a las propiedades que presentan los líquidos iónicos como catalizadores ha surgido un gran interés en evaluar su aplicación en el proceso de mejoramiento de crudos pesados, la cual es una etapa fundamental en la obtención de productos más valiosos como los combustibles. En este sentido, diferentes grupos de investigación han realizado algunos estudios exploratorios a nivel de laboratorio evaluando su comportamiento. Los resultados han demostrado

que el uso de este tipo de fluidos originan diversos procesos tales como: *hydrocracking* de moléculas complejas, hidrogenación, e hidrodeshidrosulfurización, los cuales generan como producto un crudo con mejores propiedades fisicoquímicas a partir de crudo pesado. Esto ocasiona como consecuencia grandes beneficios desde el punto de vista de la refinación, lo cual será discutido en la última parte de este artículo.

La presentación de esta revisión se divide en tres partes. Inicialmente se dará a conocer una visión general de los líquidos iónicos presentando su historia, proceso de síntesis, y propiedades fisicoquímicas. La siguiente etapa consiste en presentar un análisis de los beneficios que se obtienen al utilizar líquidos iónicos como solventes, catalizadores y co-catalizadores en algunos procesos catalíticos homogéneos, y finalmente se mostrará una discusión acerca del surgimiento de una tecnología de mejoramiento parcial de crudos pesados que se fundamenta en la aplicación de líquidos iónicos como catalizadores. Además, este artículo busca crear en el lector un análisis crítico acerca de esta nueva tecnología mediante la presentación de ciertos enfoques de aplicación, y de esta manera conducir a una discusión más estimulante en un futuro.

Introducción a los líquidos iónicos

En los últimos años, la comunidad científica ha demostrado preocupación por las metodologías y los procesos químicos de transformación empleados por la industria química, los cuales están generando un impacto negativo al medio ambiente y la salud humana mediante la generación de residuos tóxicos, y el elevado consumo de energía y recursos no renovables. Por tal razón, diversas entidades internacionales interesadas en generar procesos más sostenibles han instaurado diversas restricciones ambientales, las cuales han motivado la generación de nuevas tecnologías que permitan minimizar el impacto ambiental.

En la industria química los procesos más utilizados en la transformación de materias primas en productos de mayor valor agregado se basan en reacciones orgánicas, procesos catalíticos y tecnologías de separación, las cuales deben ser modificadas o reemplazadas con el fin de generar procesos ambientalmente más amigables. Los solventes en la mayoría de los casos son las bases sobre las cuales giran este tipo de procesos, es así como la nueva industria se ha enfocado en el diseño, desarrollo y aplicación de nuevos solventes.

Actualmente, la investigación se ha dirigido a la aplicación de fluidos supercríticos, compuestos fluorados y líquidos iónicos, los cuales podrían poseer el potencial de realizar algunas mejoras en diversos procesos de síntesis orgánica, catálisis, separación, etc.

Los líquidos iónicos han sido definidos por diversos autores como: sales iónicas, cuyo punto de fusión es menor de 100°C y no deben ser confundidos con las sales fundidas de altos puntos de fusión (NaCl, KCl, LiCl, LiF, NaBr etc), las cuales son altamente viscosas y corrosivas a las altas temperaturas a las cuales están en fase líquida [1,4]. Por otro lado, estos fluidos han sido considerados como “solventes verdes” debido a que poseen algunas propiedades que han sido definidas como las propiedades ideales de un solvente, tales como: baja volatilidad, alta estabilidad física y química, reutilizable y eventualmente fácil de manipular [2]. Es así, como su empleo como medios de reacción podría ofrecer una solución a los problemas de emisión de disolventes y de generación de residuos. Adicionalmente, existe un gran interés hacia el uso de estas sustancias iónicas como solventes para un amplio rango de aplicaciones, incluyendo catálisis, debido a las siguientes propiedades [5]:

- Generalmente son líquidos incoloros con viscosidades relativamente bajas
- Exhiben una presión de vapor despreciable a condiciones de ambiente
- Son buenos solventes para un amplio rango de compuestos orgánicos, inorgánicos y complejos organometálicos
- Están frecuentemente compuestos de iones débilmente coordinados, así que tienen el potencial para ser altamente polares
- Son inmiscibles con un número de solventes orgánicos, y provee una alternativa polar y no-acuosa para sistemas de dos fases (reacciones bifásicas)
- Se componen de dos partes (catión y anión), originando una flexibilidad sintética en la síntesis que no está disponible para solventes moleculares simples. Esto hace que el espectro de sus propiedades fisicoquímicas sea más amplio que los solventes orgánicos
- Potencial para ser re-utilizado

Los líquidos iónicos han generado un creciente interés en la última década en el campo de la catálisis homogénea, pues debido a sus propiedades fisicoquímicas inusuales podrían ser un solvente potencial para diversas reacciones [6]. Es así, como han sido aplicados en procesos bien

conocidos como hidrogenación, hidroformilación, oxidación y dimerización, donde su uso ha generado mejoras en la selectividad, conversión, velocidades de reacción y re-utilización del catalizador [2,5,7]. Además, se puede obtener una fácil separación de los productos y la solución catalítica, generando de esta manera una alta eficiencia del proceso catalítico homogéneo [8,9]. Por otra parte, algunos estudios han demostrado que los líquidos iónicos tienen la capacidad de comportarse como catalizadores, co-catalizadores y fuente de ligando en los compuestos organometálicos [5]. No obstante, el desempeño que presentan estas sustancias ha dejado una cierta intriga en los investigadores, ya que no se ha logrado entender como estas sustancias presentan estas mejorías en las reacciones catalíticas, y que posibles rutas mecanísticas siguen en un proceso catalítico determinado cuando es empleado como catalizador [9].

Desarrollo histórico

El desarrollo de los líquidos iónicos se remonta a 1914 cuando Walden reportó la síntesis de nitrato de etilamonio ($[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, punto de fusión: 285K) [10]. Este material simplemente se forma mediante una reacción entre etilamina y ácido nítrico concentrado, pero su descubrimiento no estimuló ningún interés en ese momento. Posteriormente, en el año de 1948 surgió el desarrollo de líquidos iónicos conformados por iones cloroaluminatos por parte de Hurley y Wier [11] en el Instituto Rice en Texas como soluciones baño para electrodeposición de aluminio. Sin embargo, estos sistemas lograron ser conocidos a un nivel mas global de investigación solo hasta finales de 1970, cuando los grupos de trabajo de Osteryoung y Wilkes [12-14] los re-descubrieron generando una síntesis exitosa de sales líquidas a temperatura ambiente. Durante ese tiempo, la investigación y el desarrollo se centraron principalmente en aplicaciones electroquímicas. A mediados de 1967, una publicación realizada por Swain *et al.* [15] modificaron la dirección de las aplicaciones mediante la descripción y empleo de benzoato tetra-n-hexilamonio como solvente para estudios cinéticos.

En la década de 1980, Hussey *et al.* [16-18] y Seddon *et al.* [19] estudiaron la aplicación de líquidos iónicos cloroaluminatos como solventes polares, no-acuosos en la formación y estabilidad de complejos de metales de transición. Es ese mismo año, surgieron las primeras publicaciones

en las que los líquidos iónicos fueron descritos como nuevos medios de reacción y catalizadores en la síntesis orgánica, donde los líquidos iónicos ácidos constituidos por iones cloroaluminatos demostraron ser catalizadores efectivos de Friedel–Crafts [20], y ciertos halogenuros de fosfonio fueron usados exitosamente en reacciones de sustitución aromática nucleofílica [21]. Posteriormente, en el año 1990 se estudió el uso de líquidos iónicos como solventes para catálisis homogénea de metales de transición en reacciones bifásicas, en el cual Chauvin *et al.* [22], reportaron la dimerización de propeno mediante complejos de níquel disueltos en líquidos iónicos cloroaluminatos, y Wilkes *et al.* [23], realizaron la polimerización de etileno con catalizadores de Ziegler-Natta utilizando el mismo tipo de líquidos iónicos. El principal problema con los líquidos iónicos basados en aniones cloroaluminatos es que son sensibles al agua y al oxígeno. Además, estos fluidos son incompatibles con algunos compuestos orgánicos, tales como alcoholes y acetona.

En el año 1992, el concepto de líquidos iónicos recibió un sustancial cambio debido a los estudios realizados por el grupo de trabajo de Wilkes, cuando ellos descubrieron la síntesis de sistemas con una estabilidad significativamente mejorada contra la hidrólisis, por ejemplo, fluidos iónicos basados en los aniones tetrafluoroborato $[BF_4]^-$ y hexafluorofosfato $[PF_6]^-$ [24]. En comparación con los líquidos iónicos a base de iones cloroaluminatos, estos sistemas brindan una alta tolerancia a la hidrólisis, generando una gama más amplia de aplicaciones especialmente para catálisis de metales de transición. Es así, como los líquidos iónicos con iones tetrafluoroborato han sido usados exitosamente, por ejemplo, en la hidroformilación de olefinas catalizadas por rodio [25]. Finalmente, los trabajos más recientes se han enfocado en la síntesis de nuevos líquidos iónicos [26-28], caracterización de sus propiedades físicas y químicas [29,30], y el desarrollo de nuevas aplicaciones como solventes y catalizadores [31-33]. Además, dos excelentes revisiones realizadas por Welton [1] y por Seddon *et al.* [34] han sido publicadas, en las cuales describen en detalle el uso de líquidos iónicos cloroaluminatos en aplicaciones catalíticas y sintéticas. Las investigaciones de líquidos iónicos en electroquímica [35] y química compleja [36] también han sido revisadas.

Síntesis de líquidos iónicos

Los líquidos iónicos pueden ser vistos como redes tridimensionales de cationes y aniones enlazados por medio de interacciones, tales como: enlaces de hidrógeno, fuerzas dispersivas o electrostáticas [37]. Los cationes son generalmente orgánicos, voluminosos, asimétricos, poseen débiles interacciones intermoleculares y bajas densidades de carga. Además, pueden ser acoplados a un amplio rango de aniones para proveer solventes o catalizadores con propiedades físicas y químicas específicas [5]. En cuanto a los aniones, ellos pueden ser clasificados de dos formas: los que generan aniones polinucleares durante el proceso de síntesis, por ejemplo $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, $Au_2Cl_7^-$, $FeCl_4^-$, $Fe_2Cl_7^-$, $Sb_2F_{11}^-$, y los que están presentes como aniones mononucleares en el líquido iónico, es decir la presencia de una sola especie iónica, por ejemplo BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- etc [2]. Los tipos de cationes y aniones más importantes reportados en la literatura se muestran en la Figura 1.

Por otro lado, el proceso de síntesis se fundamenta en dos etapas: la reacción de cuaternización de una amina o fosfina principalmente con un haluro de alquilo para formar el catión [36,38], y la reacción de intercambio iónico que generará el producto deseado.

Reacción de cuaternización. La formación de los cationes que posteriormente constituirán el líquido iónico, se fundamenta en poli-sustituir una amina o una fosfina hasta conseguir hacerla cuaternaria mediante la reacción con un haluro de alquilo (etapa I Figura 2). Aquí se esquematiza la síntesis con base en el catión imidazolio. Sin embargo, esta metodología puede ser aplicada para cualquier catión [38]. En esta etapa un haluro de alquilo (RCl) (un cloruro se muestra en el esquema 2, pero los bromuros y los ioduros son también empleados) reacciona con la amina metilimidazolio $[MIM]^+$ (1) para formar la sal de haluro de imidazolio $[RMIM]^+Cl^-$ (2). Estas sales de haluro con diferentes aniones son obtenidas por medio de la reacción de cuaternización dependiendo del reactivo de alquilación. Curiosamente, algunos líquidos iónicos con puntos de ebullición inferiores a $100^\circ C$ pueden ser obtenidos por una serie de combinaciones específicas de catión/anión mediante este camino de reacción (ver Tabla 1).

Estos procesos de cuaternización poseen como ventajas el amplio rango de haloalcanos disponibles, y el hecho que las reacciones

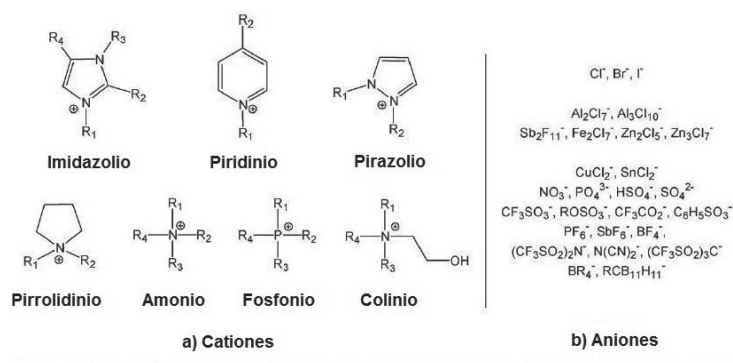


Figura 1. Ejemplos de los principales cationes y aniones usados para la formación de líquidos iónicos [8].

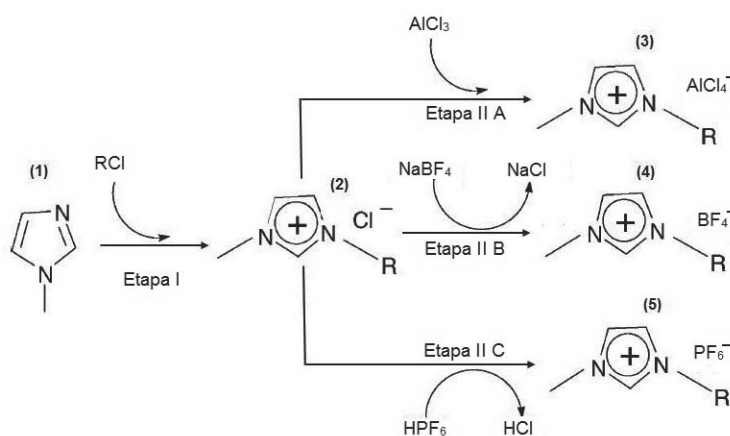


Figura 2. Trayectorias de síntesis de líquidos iónicos (1): metilimidazolio [MIM]⁺. (2): R-metilimidazolio cloro [RMIM]⁺Cl⁻, (3): R-metilimidazolio tetracloroaluminato [RMIM]⁺[AlCl₄]⁻, (4): R-metilimidazolio tetrafluoroborato [RMIM]⁺[BF₄]⁻, (5): R-metilimidazolio hexafluorofosfato [RMIM]⁺[PF₆]⁻ [9].

transcurran a temperaturas moderadas. Sin embargo, el tiempo de reacción es muy dependiente de la reactividad del haloalcano utilizado, por ejemplo, para el clorobutano el tiempo de la reacción es de aproximadamente 96 horas. Recientemente ha surgido un método que involucra la síntesis de líquidos iónicos imidazolio asistida con radiación de microondas, reduciendo el tiempo de reacción desde varias horas a minutos y evitando el uso de solventes orgánicos como

medio de reacción [39,40]. Por otra parte, algunas sales de haluro obtenidas mediante la reacción de cuaternización (etapa I), pueden ser obtenidas a nivel comercial a precios razonables, así lo único que se requiere para formar el líquido iónico deseado es el intercambio del anión mediante la reacción de intercambio iónico.

Reacciones de intercambio. En situaciones donde no es posible formar el anión deseado por medio de la reacción de cuaternización, se

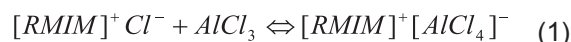
Tabla 1. Algunos Líquidos iónicos obtenidos por cuaternización directa.

| Líquido iónico | Reactivo de alquilación | Punto de fusión [K] | Ref |
|--|-------------------------|---------------------|------|
| [EMIM]CF ₃ SO ₃ ^[a] | Metil triflate | 264 | [41] |
| [BMIM]CF ₃ SO ₃ ^[b] | Metil triflate | 289 | [41] |
| [Ph ₃ Poc]OTs | OcOTs | 343-344 | [42] |
| [EMIM]MetilSO ₄ | Dimetilsulfato | 346 | [43] |
| [BMIM]Cl | Clorobutano | 338-342 | [38] |

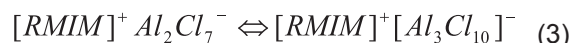
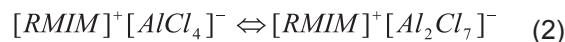
[a] EMIM=1-etil-3-metilimidazolio, [b] BMIM=1-*n*-butil-3-metilimidazolio, CF₃SO₃⁻ = el anión triflate

requiere de una etapa adicional de intercambio iónico (etapas de síntesis II A, II B o II C en la Figura 2). Por ejemplo, iniciando desde una sal de haluro de metilimidazolio $[RMIM]^+Cl^-$ (2), tres diferentes trayectorias pueden ser utilizadas para variar el anión. Primero, el haluro $[RMIM]^+Cl^-$ (2) puede ser tratado con un ácido de Lewis $AlCl_3$ (forma esquemática QCl_y) conduciendo a un líquido iónico del tipo $[RMIM]^+[AlCl_4]^-$ (3) (forma esquemática $[RMIM]^+[QCl_{y+1}]^-$, etapa II A) [38]. La segunda alternativa se fundamenta en la adición de una sal metálica $NaBF_4$ ($W^+[A]^-$) (con precipitación de $NaCl$, QCl) sobre la sal de haluro $[RMIM]^+Cl^-$ (2) para obtener el líquido $[RMIM]^+[BF_4]^-$ (4) (etapa II B). Finalmente, el tercer camino para modificar el anión consiste en la reacción de desplazamiento del ion haluro por un ácido fuerte HPF_6 ($H^+[A]^-$) (con generación de HCl) generando el líquido iónico $[RMIM]^+[PF_6]^-$ (5) (etapa II C).

Con respecto a la primera trayectoria de síntesis (etapa II A) varias especies anionicas pueden presentarse en equilibrio, las cuales dependen de la relación molar del catión $[RMIM]^+Cl^-$ y el ácido de Lewis $AlCl_3$ (Ecuación 1) utilizado en la síntesis.



Con un exceso del ácido de Lewis, una especie de anión adicional puede ser formada desde las reacciones ácido-base con el anión ya presente. Tal comportamiento es presentado por los líquidos iónicos cloroaluminatos, por ejemplo Ecuación 2 y 3 [44,45].



Las anteriores reacciones pueden ser esquematizadas como se muestra en la Figura 3. De la Figura 3 se puede observar que la adición de

triclorigenato de aluminio al cloruro inicialmente resulta en la formación del anión $AlCl_4^-$. Con una fracción molar de exactamente 0,5 solamente se presenta este anión. En sistemas con $X(AlCl_3) > 0,5$ son formados los aniones cloroaluminato polinucleares, los cuales están en equilibrio uno con el otro. Los líquidos iónicos cloroaluminatos son los más conocidos pero no los únicos que pueden ser elaborados por medio de la reacción de un haluro con un ácido de Lewis (etapa II A). Varios ejemplos se muestran en la Tabla 2. En este caso varias especies anionicas pueden existir en equilibrio, las cuales son función de la fracción molar de los dos componentes en el medio ($[RMIM]^+Cl^-$ y $AlCl_3$ en este esquema) [38,44].

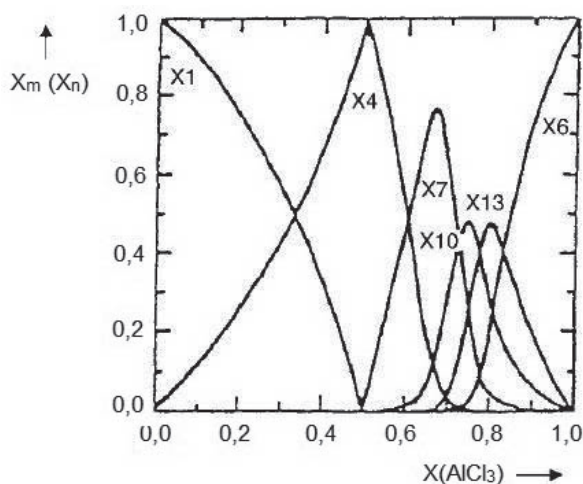


Figura 3. Fracción molar X_m en el líquido iónico conformado por diferentes especies anionicas en sales cloroaluminatos ($X_1=Cl^-$, $X_4=AlCl_4^-$, $X_7=Al_2Cl_7^-$, $X_{10}=Al_3Cl_{10}^-$, $X_{13}=Al_4Cl_{13}^-$, $X_6=Al_2Cl_6^-$, ..., X_n). [44]

Cuando el anión es modificado por medio de la reacción de intercambio, los líquidos iónicos obtenidos son del tipo $[catión]^+[A]^-$ (etapa II B y II C), y solo contienen una especie aniónica cuando la reacción de intercambio ha finalizado (Tabla 3).

Tabla 2. Algunos líquidos iónicos generados por la reacción de un haluro con un ácido de Lewis.

| Líquido iónico | Ion establecido | Ref. |
|------------------------|--|---------|
| [catión]Cl/ $AlCl_3$ | Cl^- , $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$ | [44,45] |
| [catión]Cl/ $AlEtCl_2$ | $AlEtCl_3^-$, $Al_2Et_2Cl_5^-$ | [46,47] |
| [catión]Cl/ BCl_3 | Cl^- , BCl_4^- | [48] |
| [catión]Cl/ $CuCl$ | $CuCl_2^-$, $Cu_2Cl_3^-$, $Cu_3Cl_4^-$ | [49] |
| [catión]Cl/ $SnCl_2$ | $SnCl_3^-$, $Sn_2Cl_5^-$ | [50] |

[Catión] = ion imidazolio, ion piridinio

Tabla 3. Algunos líquidos iónicos generados por intercambio iónico. [Cación] = ion imidazolio, piridinio, amonio.

| Líquido iónico | Ref. |
|--|---------|
| [cación]BF ₄ | [24,51] |
| [cación]PF ₆ | [51,52] |
| [cación]SbF ₆ | [49] |
| [cación]NO ₃ | [24] |
| [cación]CH ₃ CO ₂ | [24] |
| [cación]HSO ₄ | [53] |
| [cación]B(Et ₃ Hex) | [54] |
| [cación]AuCl ₄ | [28] |
| [cación]CB ₁₁ H ₁₂ | [55] |

Los métodos descritos pueden también ser usados para preparar previamente combinaciones no conocidas de cationes y aniones, los cuales pueden resultar en sales de bajo punto de fusión. Además, existe la posibilidad de obtener líquidos iónicos con nuevas propiedades por el mezclado de diversas sales iónicas [56].

Propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos pueden ser especialmente variadas sobre un amplio rango por medio de la selección adecuada de cationes y aniones. Por lo tanto, surge la posibilidad de optimizar el medio de reacción iónico para una aplicación específica mediante un ajuste sistemático de las propiedades deseadas para un solvente. Es así, como los líquidos iónicos han sido referidos como “solventes de diseño” en diversas publicaciones [57]. En esta sección, se ilustra la relación entre las características estructurales de un líquido iónico y sus propiedades físicas y químicas más importantes sobre las bases de unos pocos ejemplos seleccionados.

Punto de fusión

El criterio clave para la evaluación de un líquido iónico es por definición su punto de fusión. Por tal razón, es de gran importancia preguntarse cuál es la relación entre la estructura y composición química de un líquido iónico y su punto de fusión. La comparación de los puntos de fusión de diferentes sales de cloruro ilustran claramente la influencia del catión: los altos puntos de fusión son característicos de cloruros de metales alcalinos, mientras los cloruros con cationes orgánicos adecuados se funden a temperaturas inferiores de 423K (Tabla 4) [38].

Tabla 4. Puntos de fusión de varias sales de cloruro.

| Sal iónica | Punto de fusión [K] |
|-----------------------------------|---------------------|
| NaCl | 1076 |
| KCl | 1045 |
| 1,3-Dimetilimidazolio cloruro | 398 |
| 1-Etil-3-Etilimidazolio cloruro | 360 |
| 1-Butil-3-Metilimidazolio cloruro | 338 |

En la literatura, las siguientes características son discutidas con el fin de entender los bajos puntos de fusión para los cationes que conforma estas sales: baja simetría, [4,58] interacciones intermoleculares débiles [41,59] y una buena distribución de carga en el catión [60]. Además del catión, el anión tiene cierta influencia en el punto de fusión. La comparación de los puntos de fusión de diferentes sales con el ion 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM) hace hincapié en que en la mayoría de los casos, un incremento en el tamaño del anión con la misma carga conduce a un decremento adicional en el punto de fusión (Tabla 5).

Tabla 5. Influencia de diferentes aniones sobre el punto de fusión de líquidos iónicos tipo imidazolio.

| Líquido iónico | Punto de fusión [K] | Ref. |
|---------------------------------------|---------------------|------|
| [EMIM]Cl | 360 | [14] |
| [EMIM]NO ₂ | 328 | [24] |
| [EMIM]NO ₃ | 311 | [24] |
| [EMIM]AlCl ₄ | 280 | [61] |
| [EMIM]BF ₄ | 279 | [62] |
| [EMIM]CF ₃ SO ₃ | 264 | [41] |
| [EMIM]CF ₃ CO ₂ | 259 | [41] |

[EMIM]=1-etil-3-metilimidazolio

Presión de vapor y estabilidad térmica

De acuerdo a los estudios realizados en cuanto a la determinación del punto de ebullición, los autores han encontrado que los líquidos iónicos no presentan una presión de vapor medible por los métodos convencionales, inclusive a altas temperaturas, indicando de cierta manera que estos fluidos no presentan un punto de ebullición definido. Esto es una gran ventaja desde el punto de vista de un proceso de ingeniería, ya que la separación por destilación de una mezcla de reacción se hace más eficaz como un método de separación del producto. Debido a que estos fluidos no exhiben un punto de ebullición, se ha definido el concepto de estabilidad térmica que

hace referencia a la temperatura en la cual el líquido iónico se descompone estructuralmente perdiendo sus propiedades. Sin duda, esta propiedad depende directamente de la resistencia que presenten los enlaces heteroátomo-carbono y heteroátomo-hidrógeno en la estructura química de un líquido iónico en particular.

Los líquidos iónicos sintetizados por protonación directa de una amina o fosfina demuestran, por ejemplo, una estabilidad térmica significativamente restringida. Muchas sales con iones trialquilamonio se descomponen a temperaturas por debajo de 80°C en vacío (dependiendo del punto de ebullición de la amina o ácido relacionado), mientras que para los líquidos iónicos obtenidos por alquilación de una amina o fosfina presentan una temperatura de descomposición mucho más alta.

Estudios termogravimétricos han demostrado que existe una fuerte relación entre la naturaleza del anión y la temperatura de descomposición térmica de los líquidos iónicos obtenidos por procesos de alquilación. Por ejemplo, 150°C ha sido considerado como la temperatura máxima de trabajo para la mayoría de las sales cuaternarias de cloruro de amonio, mientras el 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato [EMIM] [BF₄] ha reportado ser estable cerca de los 300°C y el [EMIM] [(CF₃SO₂)₂N] (punto de fusión -3°C) es estable hasta 400°C [41]. En consecuencia, algunos líquidos iónicos tienen en comparación al agua y la mayoría de los solventes orgánicos un rango más amplio de temperaturas en el cual permanecen como líquidos, permitiendo de esta manera una aplicación más extensa como solventes a diferentes condiciones.

Densidad

La dependencia de la densidad de un líquido iónico sobre el tipo de catión y anión puede ser ilustrado claramente por medio del ejemplo de las sales cloroaluminatos y bromoaluminatos que se verá a continuación. Una comparación de sales cloroaluminatos con diferentes cationes revela una relación casi lineal entre la densidad y la longitud de la cadena *N*-alquilo en el catión imidazolio (ver Figura 4) [61].

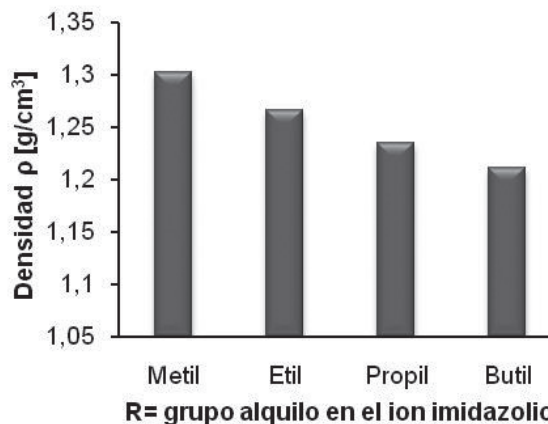


Figura 4. Dependencia de la densidad (ρ) del líquido iónico 1-R-3-metilimidazolio tetracloroaluminato [RMIMAlCl₄] sobre el tipo de radical alquilo utilizado [R], mediciones realizadas a 60°C, fracción molar X(AlCl₄)=0,5.

En general, se puede concluir que la densidad de los líquidos iónicos disminuye a medida que el volumen de los cationes aumenta. Ligeros cambios estructurales en el catión permiten realizar un fino ajuste de la densidad, debido a las pequeñas variaciones que se presentan con el cambio de grupo alquilo.

Por otra parte, la variación del anión resulta en efectos más evidentes en varios casos. Por ejemplo, la Figura 5 muestra el cambio de densidades que se presentan al modificar el anión tetracloroaluminato por tetrabromoaluminato, logrando densidades inusuales en comparación a solventes orgánicos normalmente utilizados [63]. Mediciones de densidad de líquidos iónicos con iones triflato o trifluoroacetato han confirmado el resultado más general, que un cierto rango de densidad es establecido por la elección del anión, dentro del cual un fino ajuste es posible por medio de una selección cuidadosa del catión [41].

La densidad de los líquidos iónicos es la propiedad física más frecuentemente medida y reportada, probablemente debido a que casi todas las aplicaciones requieren el conocimiento de ésta. En general, los líquidos iónicos son más densos que el agua. La Tabla 6 contiene algunos datos de densidad para el catión imidazolio. La mayoría de los valores de densidad están reportados a una sola temperatura, usualmente a 20 o 25°C.

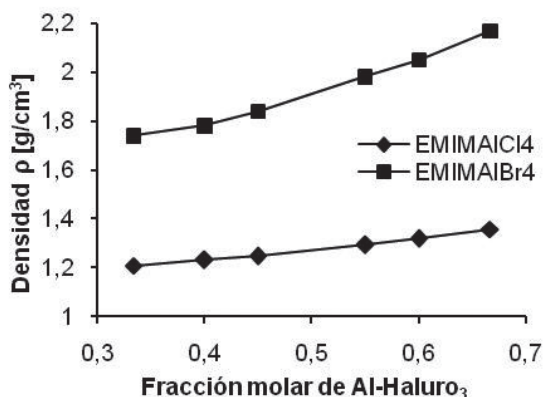


Figura 5. Dependencia de la densidad ρ de dos líquidos iónicos de 1-etil-3-metilimidazolio tetrahaloaluminato con la fracción molar de trihaluro de aluminio (Al-Haluro₃) a 60°C.

Tabla 6. Datos de densidad. Adquiridos de [64]

| Catión | Anión | Temperatura [K] | Densidad [g cm ⁻³] |
|-------------------|--|-------------------|--------------------------------|
| EMIM ⁺ | BF ₄ ⁻ | 298 | 1,240 |
| EMIM ⁺ | CF ₃ CO ₂ ⁻ | 293 | 1,285 |
| EMIM ⁺ | C ₃ F ₇ CO ₂ ⁻ | 293 | 1,450 |
| EMIM ⁺ | CH ₃ SO ₃ ⁻ | 298 | 1,240 |
| EMIM ⁺ | CF ₃ SO ₃ ⁻ | 298 | 1,380 |
| BMIM ⁺ | BF ₄ ⁻ | 298 | 1,140 |
| BMIM ⁺ | PF ₆ ⁻ | 293 | 1,363 |
| BMIM ⁺ | CF ₃ CO ₂ ⁻ | 298 | 1,296 |

Viscosidad

La viscosidad de los líquidos iónicos está esencialmente determinada por su tendencia a formar puentes de hidrógeno y por la resistencia de sus interacciones de van der Waals [41]. El efecto de los puentes de hidrógeno llega a ser claro cuando se comparan las viscosidades de sales cloroaluminatos de diferentes composiciones (Figura 6) [61]. El incremento en la viscosidad en el líquido iónico con $X(\text{AlCl}_3) < 0,5$ es un resultado de la formación de enlaces de hidrógeno entre los átomos de hidrógeno del catión imidazolio y el ion cloruro básico. Esta afirmación es soportada por espectroscopia infrarroja (IR) [65], espectroscopia de rayos X, [66] y cálculos teóricos [67]. Sin embargo, en mezclas ácidas $X(\text{AlCl}_3) > 0,5$ los aniones AlCl_4^- y Al_2Cl_7^- están presentes, en los cuales la carga negativa está mejor distribuida. Esto

conduce a la formación de enlaces de hidrógeno débiles y a una viscosidad relativamente más baja.

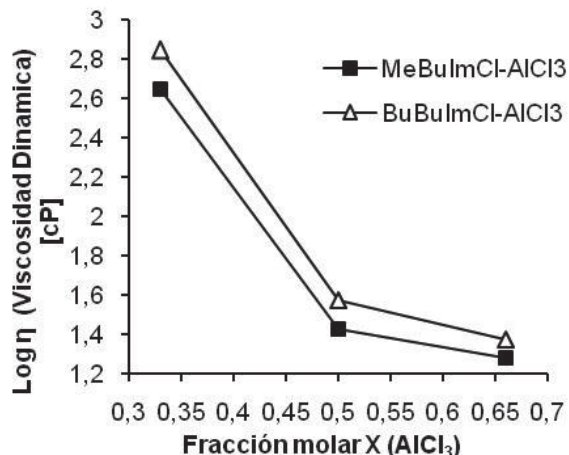
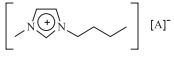


Figura 6. Dependencia de la viscosidad dinámica η [cP] de dos líquidos iónicos 1,3-dialquimidazolio tetracloroaluminato con respecto a la fracción molar de tricloruro de aluminio a 25°C.

La comparación de la viscosidad de diferentes líquidos iónicos hidrofóbicos con iones 1-*n*-butil-3-metilimidazolio (BMIM) se enfoca en la relación entre las interacciones de van der Waals y puentes de hidrógeno (Tabla 7) [41]. La transición desde el ion triflato CF_3SO_3^- al ion $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, y desde el ion trifluoroacetato CF_3COO^- al ion $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ revela un incremento evidente en la viscosidad. Es claro que las interacciones fuertes de van der Waals en el caso de los iones $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ y $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{COO}^-$ resulta en una viscosidad más alta del líquido iónico. La comparación de las viscosidades de $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ con $[\text{BMIM}](\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, revela una viscosidad más baja a pesar de las fuertes interacciones de van der Waals presentes en los líquidos iónicos con el ion $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$. En este caso, la inhibición casi completa de los puentes de hidrógeno compensa en exceso el incremento esperado en la viscosidad [41]. La estructura del catión también influye la viscosidad del líquido iónico. Las viscosidades más bajas son usualmente obtenidas para sales que contienen el ion 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM), en el cual una cadena lateral con suficiente movilidad es combinada con una masa molar baja. Las cadenas alquilo fluoradas o más largas resultan en viscosidades más altas debido a la existencia de interacciones más fuertes de van der Waals [41].

Tabla 7. Viscosidades dinámicas η de varias sales 1-*n*-butil-3-metilimidazolio (BMIM) a 20°C

| Catión: BMIM | Anión [A] ⁻ | η [cP] |
|---|--|-------------|
|  | CF ₃ SO ₃ ⁻ | 90 |
| | <i>n</i> -C ₄ F ₉ SO ₃ ⁻ | 373 |
| | CF ₃ COO ⁻ | 73 |
| | <i>n</i> -C ₃ F ₇ COO ⁻ | 182 |
| | (CF ₃ SO ₂) ₂ N ⁻ | 52 |

La viscosidad de los líquidos iónicos usualmente es reportada como viscosidad dinámica, también llamado el coeficiente de viscosidad. Esta propiedad afecta la difusión de solutos y aspectos prácticos en ingeniería, tales como la agitación y el bombeo. Los líquidos iónicos son inherentemente mucho más viscosos que los solventes moleculares, y pueden variar sobre un rango de 10-1000 cP a temperatura ambiente. En la Tabla 8, se presenta una pequeña recopilación de algunos datos de viscosidad para el catión imidazolio.

La dependencia de la viscosidad con la temperatura en la mayoría de los solventes moleculares se puede expresar mediante una ecuación tipo Arrhenius (ver Ecuación 4), donde T es la temperatura, R es la constante de los gases, E es la energía de activación para flujo viscoso y η_0 es una constante. Esta expresión nos dice que la viscosidad disminuye exponencialmente con la temperatura. En un diagrama logarítmico esta ecuación presentaría un comportamiento lineal con pendiente E/R e intercepto $\ln(\eta_0)$.

Tabla 8. Datos de Viscosidad. Adquiridos de [64]

| Catión | Anión | Temp[K] | Viscosidad (η), [cP] |
|-------------------|--|---------|-----------------------------|
| EMIM ⁺ | BF ₄ ⁻ | 298 | 34 |
| EMIM ⁺ | CF ₃ CO ₂ ⁻ | 293 | 35 |
| EMIM ⁺ | C ₃ F ₇ CO ₂ ⁻ | 293 | 105 |
| EMIM ⁺ | CH ₃ SO ₃ ⁻ | 298 | 160 |
| EMIM ⁺ | CF ₃ SO ₃ ⁻ | 298 | 43 |
| BMIM ⁺ | BF ₄ ⁻ | 298 | 115 |
| BMIM ⁺ | PF ₆ ⁻ | 293 | 320 |
| BMIM ⁺ | CF ₃ CO ₂ ⁻ | 298 | 70 |

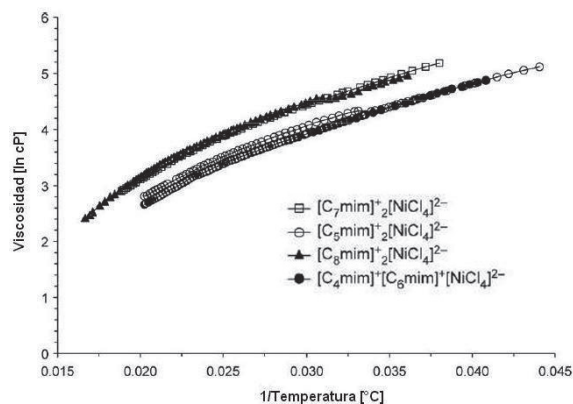
En el caso de los líquidos iónicos los resultados experimentales han demostrado que en determinados intervalos de temperatura (temperaturas moderadas) los datos experimentales no se ajustan a este tipo de ecuación, ya que presentan una ligera curvatura en una gráfica

logarítmica (ver Figura 7) [68], por ejemplo, para el líquido iónico [C₈mim]₂[NiCl₄] este comportamiento se presenta alrededor de una temperatura de 44°C (0,0225 en el eje de las abscisas).

$$\eta = \eta_0 * e^{E/RT} \quad (4)$$

La importancia de la pureza del líquido iónico

En este punto cabe señalar la relevancia de la pureza del líquido iónico, la cual es esencial para diversas aplicaciones y para la caracterización de sus propiedades físicas y químicas. Se ha encontrado que ciertas impurezas provenientes de la etapa de síntesis pueden alterar las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos [69], y el desempeño como solvente o catalizador en las reacciones químicas. Por otra parte los solventes orgánicos son usualmente purificados por destilación antes de usar. Sin embargo, el empleo de este método no es adecuado para purificar los líquidos iónicos debido a su carácter no volátil. Por esta razón, la pureza más alta posible debe ser lograda durante la síntesis misma. Por ejemplo, durante el intercambio de iones cloruro por los aniones deseados, se debe asegurar que los iones cloruro no permanezcan en el sistema. También las trazas del ácido usado en la síntesis pueden conducir a una reactividad química no deseada.


Figura 7. Dependencia de la viscosidad dinámica η [cP] de líquidos iónicos 1,3-dialquimidazolio tetracloroniquelato con respecto a la temperatura, intervalo de temperatura de los datos 23-60°C [68].

Recientemente un método colorimétrico ha sido desarrollado para determinar el nivel de alquilimidazolio sin reaccionar (<0,2 mol%) en el líquido iónico [70], garantizando de esta manera la no presencia de reactivos en el producto final. Como las impurezas de haluro pueden tener un efecto perjudicial sobre las reacciones catalizadas

por metales de transición, se han propuesto métodos alternativos de síntesis para evitar el uso de haluro en el material inicial. Los ejemplos están dados por la alquilación directa de los derivados alquilimidazol [71,72]. Los líquidos iónicos son usualmente secados por calentamiento al vacío. Sin embargo, el agua es difícil de eliminar probablemente debido a la existencia de puentes de hidrógeno. La presencia de agua puede reducir la densidad y la viscosidad pero puede también modificar propiedades químicas. En algunos casos, por ejemplo las sales basadas en el anión PF_6^- , las trazas de agua pueden generar la descomposición del anión y la formación de HF.

Aplicación de líquidos iónicos en catálisis homogénea

En la última década el número de artículos enfocados en la aplicación de líquidos iónicos en diferentes áreas se ha incrementado. Esto se debe principalmente a las características inusuales que poseen los líquidos iónicos permitiendo ser usados en diferentes procesos tales como: electroquímica, catálisis, extracción, separación, biocatálisis, síntesis orgánica etc. La aplicación más importante de los líquidos iónicos ha sido como solvente. Sin embargo se han encontrado otras aplicaciones interesantes como catalizadores y co-catalizadores. Aquí se presenta una visión general de las implicaciones de utilizar líquidos iónicos como solventes y co-catalizadores en reacciones químicas catalizadas por metales de transición, ahondando someramente en las reacciones que se consideran de mayor importancia. Además, se presentan las ventajas que se generan cuando se utilizan líquidos iónicos con propiedades ácidas en reacciones catalizadas por ácidos de Lewis.

Líquidos iónicos como solventes en reacciones catalizadas por metales de transición

Los líquidos iónicos son capaces de disolver eficazmente un amplio rango de compuestos, y entre ellos se encuentran los complejos organometálicos de metales de transición. Es así, como el proceso catalítico que se desarrolla pasa a ser homogéneo. La catálisis homogénea presenta como ventaja frente a la heterogénea que sus centros activos están muy bien definidos y por lo general es sencilla y muy efectiva su optimización. Sin embargo, presenta una gran desventaja desde el punto de vista de la separación de productos y solución catalítica para un posterior proceso de re-utilización del catalizador. Es así, como se

requiere de la implementación de tecnologías de separación para obtener un proceso más eficiente a nivel industrial.

En la mayoría de los casos existe una interesante interacción entre el líquido iónico (disolvente) y el complejo metálico, que puede tanto beneficiar (potenciando su actividad) como perjudicar (desactivando) el proceso catalítico, todo depende de la influencia que el disolvente tenga sobre las propiedades electrónicas y estéricas del complejo metálico activado. Cuanto mayor sea el conocimiento que se tenga sobre el mecanismo de reacción y las propiedades del líquido iónico, mayor será el éxito de la consecución de una reacción en un medio líquido iónico. Aquí se presentarán algunas de las reacciones más importantes en el campo de catálisis homogénea, en la cual se está investigando la aplicación de líquidos iónicos.

Reacciones de hidrogenación. Los sistemas bifásicos que incluyen líquidos iónicos como medios de reacción han proporcionado buenos rendimientos de reacción para hidrogenaciones de todo tipo, desde las más simples (olefinas), hasta las más complejas (asimétricas) [73]. Además, estos sistemas permiten una fácil separación de productos. El único problema que puede afectar a estas reacciones es la baja solubilidad del hidrógeno en el medio de reacción que provoca una baja concentración de éste y por lo tanto, la necesidad de trabajar a altas presiones para lograr altas conversiones [74]. Sin embargo, la transferencia de hidrógeno desde la fase gaseosa a la del líquido iónico, así como la difusión de éste en el medio es muy rápida, lo cual podría compensar la solubilidad y hace que las reacciones se den con buenos rendimientos [75]. Los primeros ejemplos exitosos de hidrogenación de olefinas aparecieron publicados en 1995, Chauvin *et al.* [25] propusieron la hidrogenación bifásica del 1-penteno con el “complejo de Osborn” como catalizador en el medio $[\text{BMIM}][\text{SbF}_6]$ según el esquema de reacción presentado a continuación y con los resultados obtenidos dispuestos en la Tabla 9.

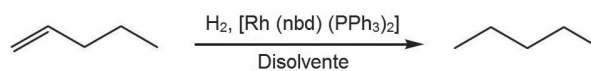


Figura 8. Hidrogenación del 1-penteno

Los resultados demostraron que los reactivos tienen una solubilidad limitada en la fase del

Tabla 9. Hidrogenación de 1-Penteno con el uso del “Complejo Osborn” como catalizador

| Disolvente | Conversión (%) 1-Penteno | Rendimiento | TOF (min ⁻¹) |
|--|-----------------------------|-------------|--------------------------|
| | | Pentano | |
| ^b Acetona | 99 | 38 | 0,55 |
| ^a [BMIM][SbF ₆] | 96 | 83 | 2,54 |

TOF= mol (pentano) por mol de (Rodio) y unidad de tiempo (min).

^a Catalizador: 0,05 mmol; 1-Penteno: 8,4 mmol; [BMIM][SbF₆]: 4 ml.

^b Catalizador: 0,05 mmol; 1-Penteno: 9,2 mmol; Acetona: 10 ml.

T= 30°C, P(H₂)= 0,1 MPa; t=2 h.

catalizador. No obstante, el uso del líquido iónico como medio de reacción presenta un incremento en la velocidad de reacción (TOF) de casi 5 veces y un incremento de aproximadamente 2 veces en el rendimiento con respecto al pentano que cuando se utiliza acetona como disolvente. Además, los autores demostraron que las soluciones catalíticas iónicas pudieron ser re-utilizadas repetidamente pero existe una posible pérdida de rodio por lixiviación en la fase orgánica por debajo del límite de detección de 0,02%. Lo anterior nos demuestra los beneficios que se pueden obtener cuando los líquidos iónicos son utilizados como medios de reacción. Además, estos resultados han sido de gran importancia para el campo de la catálisis bifásica, ya que es la primera vez que un catalizador de rodio puede ser “inmovilizado” en una solución polar sin el uso de ligandos especialmente diseñados.

Existen más ejemplos de reacciones de hidrogenación llevadas a cabo con éxito en el laboratorio mediante el uso de líquidos iónicos como disolventes, pero sería muy tedioso presentar una discusión al respecto de cada una. Por tal motivo, para conocer en mejor detalle las diversas investigaciones se recomienda revisar el artículo desarrollado por Zhao *et al.* [76].

Reacciones de oxidación. Teniendo en cuenta la importancia que tienen hoy en día las reacciones de oxidación y el riesgo que puede existir debido a la formación de mezclas explosivas de disolventes volátiles y oxígeno, la aplicación de líquidos iónicos en reacciones de oxidación ha atraído el interés de muchos grupos de investigación (debido fundamentalmente a su baja o casi nula presión de vapor). Sin embargo, dos son los inconvenientes que presenta esta aplicación, por una parte la baja solubilidad del oxígeno en la mayoría de líquidos iónicos y por otra, la alta polaridad que suelen presentar los productos finales de reacción, que hacen que el proceso de extracción a veces sea

bastante complicado [77]. De todos modos, son problemas que se pueden ir minimizando con el tiempo trabajando en sistemas bifásicos y empleando catalizadores que aumenten la eficacia del oxígeno en el medio.

Existe un gran número de publicaciones que demuestran la viabilidad de estos sistemas, ante todo en oxidaciones de alcoholes a compuestos carbonílicos y de estos a carboxilos, en epoxidaciones y oxidaciones de tioles. Una de las más representativas es la epoxidación asimétrica de Jacobsen-Katsuki del 2,2-dimetilcromeno con un complejo quiral de manganeso (catalizador de Jacobsen) en un medio conformado por una mezcla de [BMIM][PF₆] y CH₂Cl₂ (1:4v/v), tal y como se muestra en el esquema de reacción [78].

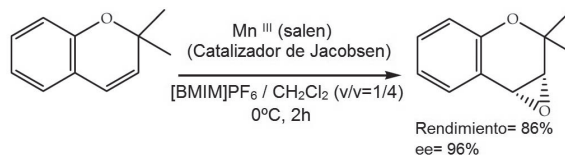


Figura 9. Epoxidación asimétrica de Jacobsen-Katsuki del 2,2-dimetilcromeno con un complejo de manganeso en medio [BMIM][PF₆].

Los autores describen una mejora en la actividad del catalizador debido a la adición de líquido iónico como solvente. Los resultados demostraron que en la presencia de líquido iónico se logró una conversión del 86% en un periodo de tiempo de dos horas, mientras que sin la existencia de líquido iónico solamente se alcanzó un grado comparable de conversión después de 6 horas de reacción. Además, la aplicación del líquido iónico como solvente permite un fácil reciclaje del catalizador sin la necesidad de realizar modificaciones en éste. Por otra parte, los autores realizaron experimentos de reutilización de la solución iónica del catalizador presentando como resultado una disminución en la conversión desde 83% a 53% sobre condiciones de reacción idénticas después de cinco ciclos

del catalizador. Ellos explican esta pérdida de actividad posiblemente por una ligera degradación del complejo.

Estos resultados indican el gran potencial que poseen los líquidos iónicos para obtener procesos más eficientes y rentables a través de la modificación de parámetros tales como: la actividad de los catalizadores y la selectividad hacia ciertos productos, los cuales son de gran importancia en la evaluación de procesos catalíticos. No obstante, se requieren de más estudios enfocados hacia el entendimiento de estas nuevas ventajas y el posterior desarrollo de nuevos líquidos iónicos para este tipo de aplicaciones, pues no todo es benéfico, existen ciertas dificultades (como la mencionada anteriormente) durante la ejecución de las reacciones, las cuales deben ser superadas si se quiere potenciar el uso de líquidos iónicos en un futuro a mayor escala.

Reacciones de acoplamiento C-C (Heck, Suzuki, Stille). Este tipo de reacciones tienen gran importancia a nivel sintético y se han utilizado en química fina con el fin de producir nuevas moléculas que aumenten el número de carbonos en su estructura química. El paladio es el metal de transición que mejores resultados ha dado al ser empleado como catalizador, tanto en forma de sales como formando parte de compuestos organometálicos. La introducción de líquidos iónicos como disolventes para este tipo de reacciones ha proporcionado estabilidad al catalizador evitando la precipitación del metal en su estado elemental, y alargando la vida media del catalizador. Desde los primeros trabajos que datan de 1996 se pudo comprobar por los buenos resultados, que la combinación de paladio con líquidos iónicos suponía una gran ventaja sobre los disolventes convencionales en las reacciones de formación de enlaces C-C [79,80]. En los últimos años muchas reacciones de acoplamiento se han llevado a cabo empleando nanopartículas de paladio como catalizadores, que en su mayoría fueron preparadas en un medio iónico [81,82]. Los resultados son muy interesantes, por eso, en parte se ha incrementado de forma exponencial el número de grupos de investigación dedicados a este tema. Algunos ejemplos típicos de las reacciones llevadas a cabo en diversas investigaciones están representados en los siguientes esquemas de reacción:

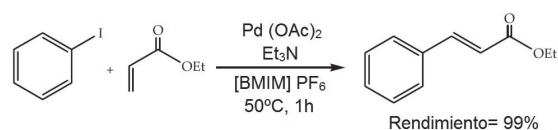


Figura 10. Reacción de Heck entre el Yodobenceno y el Etilacrilato con Acetato de Paladio como catalizador y [BMIM][PF₆] como medio de reacción.

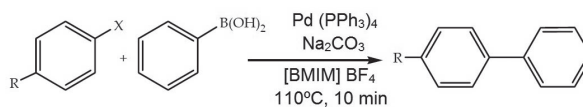


Figura 11. Reacción de Suzuki entre un haluro de arilo y el Ácido fenilborónico con Tetra-trifenilfosfina de Paladio como catalizador y [BMIM][BF₄] como medio de reacción.

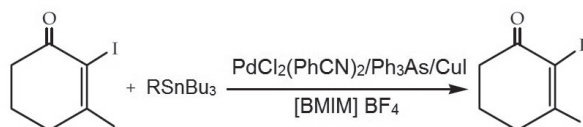


Figura 12. Reacción de Stille catalizada por un complejo de paladio entre yodoenonas y vinil o arilestanadatos en medio [BMIM][BF₄].

Hay muchos más ejemplos de reacciones catalíticas con metales de transición como centros activos y en las que poco a poco se han estado introduciendo los líquidos iónicos como medios de reacción, entre ellas se encuentran los procesos: Hidroformilación, Dimerización, Oligomerización, Alcoxycarbonilación, Reacción de Trost-Tsuji, etc. Un análisis más detallado del desempeño de los diferentes líquidos iónicos utilizados en estos procesos a nivel de laboratorio puede ser consultado en los trabajos realizados Welton [5], Olivier *et al.* [8] y Zhao *et al.* [76].

La aplicación de líquidos iónicos como solventes en diferentes procesos de síntesis orgánica y reacciones catalíticas a nivel de laboratorio ha generado diferentes beneficios, tales como: incremento en las selectividades, rendimientos, y actividades de las reacciones, no genera residuos tóxicos y/o peligrosos para el medio ambiente, facilita la separación de los productos, reactivos y solución catalítica, y además, permite un fácil reciclaje tanto del solvente como el catalizador. Sin embargo, existen ciertos inconvenientes durante el desarrollo de las reacciones tales como: lixiviación de metales, ligeros decrementos en la actividad de los catalizadores etc., que deben ser analizados en mejor detalle mediante la realización de estudios más sofisticados. Por otra parte, estos trabajos realizados no sólo han

generado un impacto en el área investigativa sino que también han contribuido de forma positiva en la consecución de procesos a nivel industrial como se verá al final de esta sección.

Líquidos iónicos como catalizadores

Los líquidos iónicos no sólo pueden actuar como medios de reacción sino también como catalizadores, es decir, acelerando la velocidad de la reacción y manteniendo su naturaleza física y química después del proceso. El comportamiento como catalizador puede ser debido a diversos factores como: efecto de polaridad, presencia de acidez o basicidad, o una interacción específica entre el líquido iónico y el catalizador [5]. Los líquidos iónicos basados en cloroaluminatos ($[AlCl_4^-]$, $[Al_2Cl_7^-]$) tiene la propiedad de ser ácidos de Lewis fuertes. Esto, asociado con el hecho de que son relativamente fáciles de manejar, hacen que estos compuestos se presenten como alternativas no volátiles a los catalizadores ácidos de Lewis convencionales, tales como $AlCl_3$ y a los ácidos de Brønsted tan peligrosos como el HF. Las primeras reacciones que se estudiaron en los líquidos iónicos como catalizadores fueron las acilaciones y las alquilaciones Friedel-Craft. Boone *et al.* [20] demostraron que los líquidos iónicos derivados de la reacción entre $[EMIM][Cl]$ y $AlCl_3$ poseen un grado de acidez que depende de la relación de los reactantes. Si ésta es 1:1 se genera el $[EMIM][AlCl_4]$ que no tiene la capacidad de actuar como catalizador de Friedel-Crafts, cuando la relación de reactantes es 1:2 se genera el $[EMIM][Al_2Cl_7]$, el cual es fuertemente ácido y activo en las alquilaciones y acilaciones de Friedel-Crafts. Utilizando este último líquido iónico, Adams *et al.* [83] estudiaron la acilación de Friedel-Crafts de tolueno, clorobenceno y anisol con cloruro de acetilo.

Un proceso de síntesis de Friedel-Craft de gran interés en la industria farmacéutica es la obtención de pravadolina. Esta síntesis se ha ensayado en $[BMIM][PF_6]$, eliminando así la necesidad de incorporar un ácido de Lewis y la generación de residuos de aluminio que habitualmente se forman en este tipo de mecanismos. La reacción da lugar a altos rendimientos con escasos residuos y además con la ventaja de que el líquido iónico se puede re-utilizar [84]. Varios autores han estudiado las reacciones de Diels-Alder en líquidos iónicos. El primer ejemplo publicado fue la cicloadición de ciclopentadieno con metacroleína

como dienófilo en sales de dialquilimidazolio. Los resultados demostraron claramente que el líquido iónico actúa como un ácido de Lewis permitiendo llevar a cabo la reacción a baja temperatura y conduciendo a una alta selectividad endo:exo, con la ventaja añadida de que el líquido iónico se puede recuperar del medio de reacción y re-utilizar [85].

Líquidos iónicos como co-catalizadores

Otra forma en la que un líquido iónico puede ser útil, es si uno de los iones del líquido iónico puede actuar como un activador del catalizador, o como co-catalizador (promotor) de una reacción. Es decir, generando una especie activa del catalizador metálico mediante el contacto entre el líquido iónico y el complejo o mejorando la actividad catalítica de la reacción.

La dimerización de olefinas de cadena corta catalizada por níquel en líquidos iónicos basados en aniones cloroaluminatos, es probablemente la reacción más estudiada en los líquidos iónicos. A principios de 1990, el grupo de Chauvin y colaboradores en el Instituto Francés del Petróleo, estudiaron la dimerización de propeno catalizada por níquel en $[BMIM][AlCl_4]$. El precursor del catalizador consistía en un complejo de níquel del tipo L_2NiCl_2 ($L=Ph_3P$ o piridina) el cual, en combinación con el líquido iónico ternario ($bmimCl-AlCl_3-EtAlCl_2=1:1,2:0,25$), daba lugar a la forma activa del catalizador, que era un complejo de Ni(II), $[LNiCH_2CH_3][AlCl_4]$. A 5°C y presión atmosférica se obtuvieron unas productividades mucho más altas que las que se obtenían con los disolventes orgánicos convencionalmente usados (>250kg de dímeros por g de Ni) [22,49,86]. Estas dimerizaciones, como reacciones bifásicas en líquidos iónicos ofrecen importantes beneficios: una mejor selectividad de dimerización (debido a la baja miscibilidad de los dímeros en el líquido iónico), un mejor uso de los componentes del catalizador, y además, una reducción de los costos de venta, generada por la reducción del tamaño del reactor y la ausencia de corrosión [49].

Líquidos iónicos en la industria

Hoy en día existen numerosos ejemplos industriales en los que se emplean líquidos iónicos como catalizadores, soportes o medios de reacción. Es interesante remarcar en este punto los recursos que pusieron de manifiesto las compañías que accedieron a adentrarse en el inexplorado mundo del diseño de plantas

industriales empleando líquidos iónicos. En la mayoría de los casos, los resultados superan muy bien las expectativas creadas. La Tabla 10 presenta algunas de las aplicaciones que

se están probando en planta piloto o que ya llevan unos cuantos años funcionando a nivel comercial, así como las empresas que las han hecho posibles.

Tabla 10. Aplicaciones industriales publicadas de líquidos iónicos [87].

| Empresa | Proceso | Acción del líquido iónico | Escala de aplicación |
|------------------|-----------------------------|---------------------------|----------------------|
| BASF | Eliminación de ácidos | Auxiliar | Comercial |
| | Destilación extractiva | Extractor | Planta Piloto |
| | Cloración | Disolvente | Comercial |
| IFP | Dimerización de olefinas | Disolvente | Planta Piloto |
| | Hidrosililación | Disolvente | Planta Piloto |
| Degussa | Compatibilización | Aditivo | Comercial |
| Arkema | Fluoración | Disolvente | Planta Piloto |
| Chevron Phillips | Oligomerización de olefinas | Catalizador | Planta Piloto |
| Scionix | Electrólisis (Cr) | Electrolito | Planta Piloto |
| Eli Lilly | Escisión de éteres | Catalizador/Reactivo | Planta Piloto |
| Air Products | Almacenamiento de gases | Soporte de líquidos | Planta Piloto |
| Iolitec/Wandres | Limpieza de fluidos | Aditivo | Comercial |
| Linde | Compresión de Gases | Pistón para líquidos | Planta Piloto |
| Solar Millennium | Acumulador energético | Disolvente/Reactivo | Comercial |

Nuevos retos en el procesamiento de crudos pesados y extrapesados

La refinación del petróleo es una fase fundamental dentro del plan estratégico de aprovechamiento de reservas de petróleo crudo, ya que permite obtener productos de alto valor y de gran utilidad, entre los cuales se destacan los destilados medios, gasolina y aceites lubricantes. Es así, como la industria de la refinación del petróleo está ingresando en una era muy importante debido al agotamiento de petróleo liviano y un aumento en la exploración y producción de crudo pesado y extrapesado. Esto recae principalmente en los problemas que se presentan cuando los crudos pesados son sometidos a diferentes procesos de conversión generando bajos rendimientos en las fracciones ligeras e incrementos en la producción de fondos de barril (residuos), lo cual se ve reflejado directamente en la economía del uso de tecnologías que existen actualmente para tratar este tipo de crudos no convencionales. De acuerdo al surgimiento de estos inconvenientes, las refinerías han estado trabajando bajo presión para cumplir con la demanda del mercado de combustibles de alta calidad con menores cantidades de compuestos contaminantes. Por esta razón, algunas refinerías ya han estado realizando re-estructuraciones para manipular esta clase de crudo, especialmente en países como China, Canadá, Japón y EE.UU con crecientes demandas de energía.

Durante los últimos 50 años, la catálisis se ha convertido en una de las herramientas más poderosas en los sectores del petróleo, en especial la catálisis de hidrotratamiento (HDT), la cual ha sido reconocida como un campo multidisciplinario que se ha enfocado en estudiar el efecto del soporte, caracterización del catalizador, y actividad catalítica para el proceso de hidrodesulfurización profunda de combustibles [88], lo cual se manifiesta en el desarrollo de catalizadores altamente activos para destilados medios como NEBULA™ (*New Bulk Activity Exxon Mobil*) y STARS™ (*Super Type II Active Reaction Sites, Akzo Noble Catalyst*) [89]. No obstante, la nueva era de exploración y producción de petróleo crudo pesado ha generado en los investigadores un nuevo desafío en la obtención de productos de alta calidad a partir de este tipo de crudo sin dejar de lado la preservación de la rentabilidad económica durante la etapa de hidroprocesamiento, la cual será una tarea difícil para las refinerías, así como para los investigadores. Es por esto, que diversas investigaciones son llevadas a cabo continuamente con el fin de obtener nuevos catalizadores que presenten un desempeño catalítico más eficiente para este tipo de alimento pesado.

Por otra parte, se ha observado un comportamiento creciente en la demanda de productos del petróleo de alto valor, tales como destilados medios, gasolina y aceites lubricantes, mientras que la demanda de productos de bajo valor como el *fuel-*

oil y productos basados en residuos ha presentado ligeros decrementos en el mercado. Esto trae como consecuencia una atención inmediata en las refinerías hacia la maximización del rendimiento de productos líquidos a partir de diversos procesos y la valorización de residuos. Al mismo tiempo las preocupaciones ambientales han aumentado, lo que resulta en especificaciones más rigurosas para productos del petróleo, en especial los aceites combustibles.

Estas tendencias han puesto de relieve la importancia de los procesos que convierten las fracciones pesadas de petróleo a productos más valiosos, livianos y limpios [90]. Es así, como una serie de tecnologías de procesamiento se han desarrollado a lo largo de los años en el mejoramiento de crudos pesados y residuos, que incluyen procesos que se basan en el rechazo de carbono que redistribuyen el hidrógeno entre los diferentes componentes, resultando en dos fracciones globales, una con una relación atómica H/C más alta y otra con una relación atómica H/C más baja y los procesos de adición de hidrógeno que involucran la reacción del crudo pesado con una fuente externa de hidrógeno, ocasionando como resultado un incremento global en la relación H/C [91,92]. Dentro de este rango de procesos, todas las tecnologías de mejoramiento pueden

ser subdivididas como se muestra en la Tabla 11. Estos procesos de conversión operan bajo ciertas condiciones que determinan la calidad, cantidad y el tipo de productos.

La selección y aplicación de un esquema de procesamiento sobre un crudo determinado se fundamenta en el conocimiento preciso de la composición fisicoquímica del alimento y los diferentes cambios que presentan las moléculas que lo conforman cuando son sometidas a determinados procesos de craqueo térmico y catalítico, los cuales influyen fuertemente la calidad y cantidad de los productos de refinación [93]. Sin embargo, debido a la naturaleza compleja de las moléculas que conforman los crudos pesados y extra-pesados, y a que no se conoce con exactitud la secuencia de los mecanismos de reacción de las moléculas complejas (resinas y asfaltenos) cuando son convertidas a productos de bajo peso molecular y bajo punto de ebullición, es difícil realizar una selección adecuada del proceso de conversión que permita obtener productos con la calidad requerida, generando simultáneamente una eficiencia máxima en el proceso [93,94]. En este contexto, diferentes investigaciones se han llevado a cabo con el fin de comprender los cambios físicos y químicos de las moléculas asfaltenos durante el hidroprocesamiento de crudos pesados [95].

Tabla 11. Clasificación de tecnologías de mejoramiento de crudos pesados y residuos.

| Subdivisión | Tecnologías |
|----------------------------------|--|
| Procesos de rechazo de carbono | Viscorreducción Coquización Craqueo con vapor Craqueo catalítico fluido |
| Procesos de separación | Desalfaltado |
| Procesos de adición de hidrógeno | Hidroconversión catalítica, (hidrocracking) Hidroconversión catalítica de lecho fijo Hidroconversión catalítica de lecho fluidizado Hidroconversión térmica de fase de mezcla (hidrocracking) Hidroviscorreducción Hidropirólisis |
| | Procesos de solventes donores |

En la actualidad la implementación de algunas tecnologías existentes de mejoramiento de crudos pesados se realiza en dos etapas secuenciales. La primera etapa consiste en generar crudos de mejor calidad mediante la aplicación de procesos de conversión primaria tales como viscorreducción, coquización, desalfaltado etc. y la segunda etapa se fundamenta en tecnologías de hidroprocesamiento

(hidrotratamiento, hidrocracking) con el fin de obtener combustibles que cumplan con las especificaciones requeridas para su posterior comercialización [94]. Sin embargo, cuando los crudos pesados se someten a procesos de rechazo de carbono los rendimientos son relativamente bajos y químicamente ineficientes, y que estos degradan fracciones útiles de alimento a coque

[96]. Por otro lado, cuando los procesos catalíticos son utilizados surgen ciertos inconvenientes tales como: decremento en la actividad catalítica del catalizador ocasionada por el contacto directo entre el catalizador y alimentos con altas concentraciones de metales pesados, nitrógeno, azufre etc. (características de crudos pesados), y la difícil movilidad del crudo debido a su alta viscosidad hacia los sitios activos del catalizador donde se generan las reacciones de *hidrocracking*, hidrodesulfurización, hidrogenación etc., lo cual se ve reflejado directamente en el decremento de la eficiencia de estas tecnologías [97 - 100].

La emersión de estas dificultades técnicas durante el hidroprocesamiento de fracciones pesadas del petróleo y la creciente necesidad de obtener procesos de conversión más eficientes y rentables, ha ocasionado la fuerza impulsora para el desarrollo de nuevas tecnologías de mejoramiento de crudos pesados. Entre las cuales se encuentra la tecnología de catalizadores líquidos iónicos, la cual es el tema central de discusión de este artículo y que se abordará en la siguiente sección de una forma más detallada.

Mejoramiento parcial de crudos pesados mediante el uso de líquidos iónicos

Uno de los grandes inconvenientes en la generación de productos livianos de mayor calidad a partir del procesamiento directo de crudos pesados en refinería mediante el uso de tecnologías de conversión, es la baja eficiencia que se presenta en los procesos debido a las características inusuales que poseen este tipo de crudos [93,95,97]. Es por esto que ha surgido la idea de generar un crudo sintético o mejorado a partir de crudos pesados mediante la implementación de tecnologías de mejoramiento parcial. Este proceso consiste en obtener crudo con mejores propiedades fisicoquímicas, es decir: baja viscosidad, alta gravedad API, y bajas concentraciones de compuestos complejos y de contaminantes, lo cual puede llevar a diversos beneficios desde el punto de vista del proceso de refinación, tales como: un aumento en el porcentaje de la fracción destilable y una posible mejoría en el desempeño de los catalizadores que usualmente son utilizados en el procesamiento de crudos en refinería, asociado a la no presencia de procesos de desactivación por acción de ciertos contaminantes.

El proceso de mejoramiento parcial de crudos pesados en la obtención de un crudo sintético es una buena alternativa de adecuación de alimentos

a unidades de procesamiento secundario en refinería, ya que mediante estos procesos se logra obtener crudos con mejores propiedades fisicoquímicas, los cuales pueden ser más fácilmente manipulados y procesados mediante las tecnologías de conversión que existen actualmente. En consecuencia, la industria del petróleo está abordando este tema de forma muy entusiasta mediante el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan aprovechar al máximo este recurso no convencional, las cuales deben generar los márgenes de rentabilidad necesarios que les permitan competir con las tecnologías que se utilizan convencionalmente en el proceso de *upgrading* de crudos pesados. Es así como recientemente ha surgido una nueva tecnología de mejoramiento parcial de crudos pesados que se fundamenta en el uso de líquidos iónicos como catalizadores. Este proceso ha generado un gran interés por parte de los investigadores debido a la actividad catalítica inusual que poseen estas nuevas sustancias en procesos que implican reacciones catalíticas. En los últimos años se ha presentado un aumento en el número de artículos y patentes relacionadas con este tema de estudio, indicando la necesidad por parte de los investigadores en encontrar una tecnología que sea altamente eficiente en el manejo de este tipo de hidrocarburos pesados, y así, reducir o eliminar los problemas técnicos y operacionales presentes en la actualidad.

La primera investigación enfocada en la utilización de líquidos iónicos se desarrolló a mediados del año 2007 por Fan Hong-Fu *et al.* [101]. Ellos reportaron el efecto de los líquidos iónicos sobre la viscosidad, composición de hidrocarburos y peso molecular promedio de un crudo pesado proveniente del campo *Liaohé*. Los experimentos fueron realizados en una autoclave con una carga de 0,1kg de crudo y 0,005kg de líquido iónico, los cuales fueron mezclados homogéneamente mediante un agitador. El sistema fue mantenido a una temperatura de 363K con un tiempo de residencia de 120h. El líquido iónico utilizado fue trietilamina tetracloroaluminato $[(Et)_3NH][AlCl_4]$ con modificaciones de iones metálicos como Ni^{2+} , Cu^{2+} y Fe^{3+} . Los resultados demostraron que los líquidos iónicos sintetizados lograron reducir la viscosidad del crudo pesado (ver Figura 13). La viscosidad se redujo en 44,05% desde 0,42 a 0,235Pa.s con el uso del líquido iónico $[(Et)_3NH][AlCl_4]$. Además los resultados indicaron que los líquidos iónicos modificados con un ion metálico tienen aún un

efecto más positivo logrando reducir la viscosidad en 64,76%, y 61,43% con los metales estudiados, siendo el ion Ni²⁺, el metal que presenta el mejor desempeño.

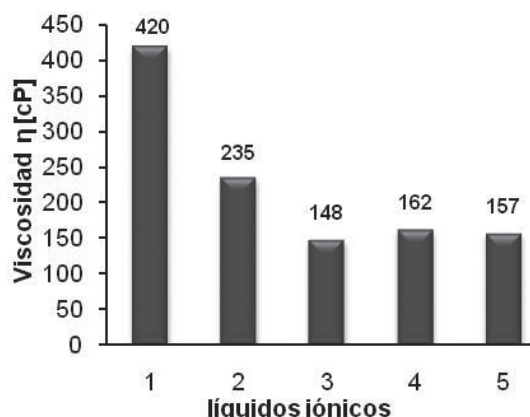


Figura 13. Efecto de los líquidos iónicos sobre la viscosidad del crudo pesado. 1: Crudo sin tratar; 2: [(Et)₃NH][AlCl₄]; 3: [(Et)₃NH][AlCl₄]-Ni²⁺; 4: [(Et)₃NH][AlCl₄]-Fe³⁺; 5: [(Et)₃NH][AlCl₄]-Cu²⁺.

Después de que el crudo fue tratado con los líquidos iónicos el contenido de saturados, aromáticos y resinas se incrementó, mientras el contenido de asfaltenos disminuyó para todos los casos (ver Tabla 12). La máxima reducción en el contenido de asfaltenos se logró mediante el uso del ion Ni²⁺, logrando una reducción cerca del 43%. Por otro lado, en la Figura 14 se presenta la variación del peso molecular promedio de los crudos tratados en función de los líquidos iónicos utilizados. En esta figura se puede observar que existe una disminución en el peso molecular promedio del crudo cuando este es tratado con los líquidos iónicos. La presencia de este fenómeno se debe principalmente a la disminución del contenido de asfaltenos asociado a la ruptura de estos compuestos, generando como producto estructuras químicas de menor peso molecular. Por otro parte, los autores observaron un descenso en el contenido de azufre de las muestras tratadas con los líquidos iónicos (ver Tabla 13).

Tabla 12. Análisis composicional (SARA) de los crudos tratados con los líquidos iónicos.

| Sistema | Composición de hidrocarburos % p | | | |
|---|----------------------------------|------------|---------|------------|
| | saturados | aromáticos | resinas | asfaltenos |
| Crudo sin tratar | 28,4 | 27,6 | 32,4 | 11,6 |
| [(Et) ₃ NH][AlCl ₄] | 29,4 | 28,3 | 32,8 | 9,5 |
| [(Et) ₃ NH][AlCl ₄]-Ni ²⁺ | 30,6 | 29,2 | 33,6 | 6,6 |
| [(Et) ₃ NH][AlCl ₄]-Fe ²⁺ | 29,8 | 28,5 | 32,5 | 9,2 |
| [(Et) ₃ NH][AlCl ₄]-Cu ²⁺ | 30,2 | 28,7 | 33,8 | 7,3 |

Tabla 13. Contenido de azufre en las muestras de crudo tratadas con los líquidos iónicos.

| Sistema | Contenido de Azufre % p | % de reducción de azufre en el crudo tratado |
|---|-------------------------|--|
| Crudo sin tratar | 1,68 | ----- |
| [(Et) ₃ NH][AlCl ₄] | 0,86 | 48,8 |
| [(Et) ₃ NH][AlCl ₄]-Ni ²⁺ | 0,26 | 84,5 |
| [(Et) ₃ NH][AlCl ₄]-Fe ²⁺ | 0,52 | 69,0 |
| [(Et) ₃ NH][AlCl ₄]-Cu ²⁺ | 0,34 | 79,8 |

Esto se debe principalmente a la existencia del proceso de hidrodesulfurización, en el cual intervienen los compuestos que contienen azufre e hidrógeno molecular como agente de hidrogenación de anillos aromáticos para obtener como productos hidrocarburos saturados y sulfuro de hidrógeno.

De este modo los autores intuyen que el descenso en la viscosidad y el peso molecular promedio del crudo posiblemente pueden ser causados por la ruptura de los enlaces C-S de los compuestos

azufrados que conforman la estructura química compleja de los asfaltenos.

De acuerdo a los resultados observados, se puede afirmar claramente que el líquido iónico [(Et)₃NH][AlCl₄] tiene la capacidad de catalizar la reacción de hidrodesulfurización mediante la eliminación de S como H₂S a las condiciones a las cuales fue llevado a cabo el experimento, generando como resultado global un cambio en ciertas propiedades como la viscosidad y el peso molecular promedio en el crudo pesado.

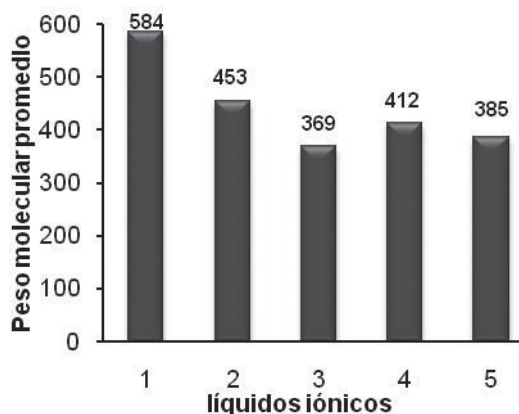


Figura 14. Efecto de los líquidos iónicos sobre el peso molecular promedio del crudo pesado. 1: Crudo sin tratar; 2: [(Et)₃NH] [AlCl₄]; 3: [(Et)₃NH] [AlCl₄]-Ni²⁺; 4: [(Et)₃NH] [AlCl₄]-Fe³⁺; 5: [(Et)₃NH] [AlCl₄]-Cu²⁺.

Posteriormente en el año 2009, Fan Ze-Xia, *et al.* [102] realizaron la aplicación de un líquido iónico basado en el mismo anión [AlCl₄]⁻ utilizado en la investigación anterior con la modificación del tipo de catión, que en este caso fue el catión orgánico

imidazolio [BMIM]⁺ sobre muestras de crudo pesado provenientes del campo *Xinjiang*. Ellos estudiaron la influencia del contenido de azufre y agua en el crudo, la temperatura de reacción y la presencia de sales metálicas sobre el proceso de mejoramiento de crudo pesado. Los experimentos fueron realizados en un reactor *batch* a una presión de 3,5MPa, en un intervalo de temperaturas de 323-363K con tiempos de residencia de aproximadamente 100h. Los ensayos fueron realizados con una carga de crudo de 0,1kg y una cantidad definida de líquido iónico, los cuales fueron mezclados homogéneamente. En la Tabla 14 se presentan las propiedades iniciales de las muestras de crudo pesado, en la cual se puede observar que existe cierta discrepancia en cuanto a la definición de crudos pesados y medianos asociados a las parámetros viscosidad y gravedad API, ya que de acuerdo a la variable °API estas muestras se podrían clasificar como crudos medianos, sin embargo observando el parámetro viscosidad se puede afirmar que es un crudo pesado ya que los valores se sitúan dentro de lo establecido por ciertas definiciones.

Tabla 14. Propiedades principales de las muestras de crudo pesado.

| Muestra de crudo | Gravedad °API | Viscosidad μ [cP] | Asfaltenos % p/p | Azufre % p/p |
|------------------|---------------|----------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | 22,9 | 5230 | 8,05 | 0,75 |
| 2 | 21,7 | 7950 | 9,66 | 0,83 |
| 3 | 25,6 | 2860 | 5,31 | 0,03 |
| 4 | 23,3 | 4370 | 6,86 | 0,06 |

En la Figura 15 se presenta el porcentaje de reducción de la viscosidad en función de la concentración de líquido iónico adicionado para las cuatro muestras de crudo pesado. El proceso de mejoramiento se realizó a las condiciones anteriormente expuestas y a una temperatura de 353K. En esta Figura se puede apreciar que cierta cantidad de azufre en las muestras iniciales es de gran beneficio para reducir la viscosidad mediante el uso de líquidos iónicos (ver muestras 1 y 2). Esto posiblemente se debe que a mayores cantidades de azufre se presenta un incremento en la cantidad de moléculas azufradas disponibles para una subsecuente reacción de hidrodesulfurización. Sin embargo, se debe resaltar que cada compuesto azufrado presente en el crudo puede ser catalizado de forma diferente dependiendo de la capacidad de coordinación que presente hacia el tipo de catalizador empleado. Finalmente, los autores encontraron que para las muestras de crudo 1 y 2 de alto contenido de azufre se logró reducir la viscosidad alrededor del 50%, mientras que para

las muestras 3 y 4 de bajo azufre solo se logró reducir la viscosidad aproximadamente en 6%.

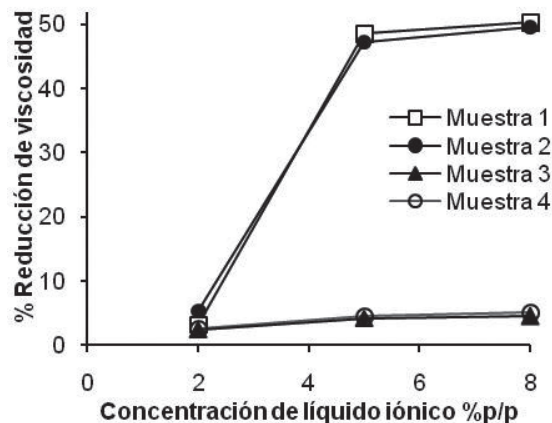


Figura 15. Influencia del contenido de azufre en el crudo pesado sobre el porcentaje de reducción de la viscosidad mediante el uso del líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio tetracloroaluminato [BMIM][AlCl₄]. La temperatura fue de 353K.

En la Figura 16 se presenta la influencia del contenido agua en el crudo sobre el porcentaje de reducción de la viscosidad. La reacción fue realizada en un tiempo de 120h a la temperatura de 353K y una presión de 3,5MPa para la muestra crudo 1.

En esta Figura se puede observar que la presencia de agua tiene un efecto negativo en la reducción de la viscosidad del crudo pesado con el uso del líquido iónico [BMIM] [AlCl₄]. Este comportamiento probablemente se debe a la descomposición del líquido iónico, ya que este fluido en especial es sensible a la humedad. Sin embargo, esto debe ser comprobado mediante técnicas espectroscópicas o analíticas que permitan afirmar lo dicho.

También se puede apreciar que con la aplicación de este líquido iónico se logra una mejor reducción en la viscosidad cuando el contenido de agua en el crudo es menor del 10%.

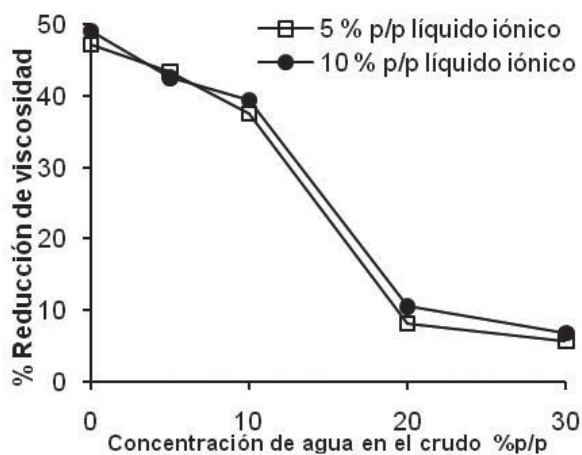


Figura 16. Influencia del contenido de agua en el crudo pesado sobre el porcentaje de reducción de la viscosidad mediante el uso del líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio tetracloroaluminato [BMIM][AlCl₄] para la muestra (1).

En la Figura 17 se esquematiza la variación del contenido de asfaltenos en el crudo en función de la concentración de líquido iónico utilizado para cada experimento. En esta Figura se puede apreciar un decrecimiento en el contenido de asfaltenos a medida que se incrementa la concentración de líquido iónico, logrando una máxima reducción en el contenido de asfaltenos de aproximadamente del 73% para las muestras de crudo 1 y 2 en una concentración de líquido iónico alrededor del 8%p.

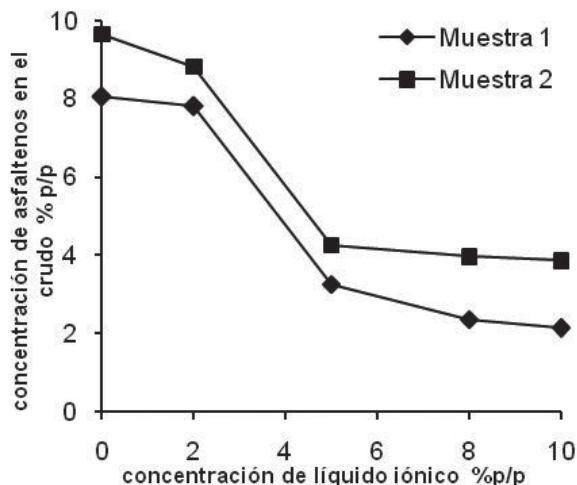


Figura 17. Variación del contenido de asfaltenos en las muestras de crudo tratado con el líquido iónico a diferentes concentraciones.

Por otra parte, los autores determinaron que la temperatura óptima para mejorar el crudo pesado proveniente del campo *Xinjiang* con el líquido iónico [BMIM][AlCl₄] está entre 343-358K. Adicionalmente, los resultados demostraron que la combinación de sales de metales de transición como NiSO₄, FeSO₄, NiNaph, FeNaph y el líquido iónico, lograron reducir la viscosidad del crudo pesado en un mayor porcentaje. Cerca del 60% de la viscosidad logró ser reducida tratando el crudo con la mezcla de líquido iónico y naftanato de níquel (NiNaph). Además, el contenido de asfaltenos logró ser reducido cerca del 78%. La reducción en la viscosidad y el contenido de asfaltenos de las muestras de crudo tratados con los líquidos iónicos pueden ser explicados por la presencia de la reacción de hidrosulfurización, la cual afecta directamente la estructura de los asfaltenos mediante la ruptura de los enlaces C-S por la acción directa de los líquidos iónicos como catalizadores.

El empleo simultáneo de sales metálicas y líquido iónico tienen un efecto aún más positivo sobre el proceso de mejoramiento. Esto se debe posiblemente a que los iones metálicos provenientes de las sales adicionadas podrían actuar como promotores ocasionando un incremento en la actividad del líquido iónico, y consecuentemente generando un aumento en la velocidad de la reacción de hidrosulfurización. Sin embargo, esta afirmación debe ser comprobada mediante el desarrollo de pruebas

más elaboradas y detalladas, y el uso simultáneo de técnicas espectroscópicas In-situ que permitan identificar los compuestos intermedios a medida que avanza la reacción. Desde el punto de vista fenomenológico, la disminución de la viscosidad cuando las sales metálicas son adicionadas a la mezcla reaccionante se podría asociar a que los líquidos iónicos tienen la capacidad de disolver una gran cantidad de componentes, entre ellos sales metálicas, permitiendo un mayor contacto entre los compuestos de alto peso molecular como los asfaltenos y los metales adicionados, y de esta manera incidir directamente en la velocidad de la reacción de hidrodesulfurización.

Es de gran importancia resaltar las anteriores investigaciones [101,102] debido a que reportan el potencial que poseen los líquidos iónicos en el proceso de mejoramiento parcial de crudo pesado, ya que pueden aumentar la actividad catalítica de reacciones de hidrogenación y de hidrodesulfurización a temperaturas cercanas a 373K. Esta alternativa posee una gran ventaja sobre las tecnologías que se conocen y se han venido trabajando comúnmente en las refinerías, donde las condiciones de temperatura y presión a las cuales debe ser sometido el crudo en un proceso de *upgrading* son muy severas.

Finalmente, una investigación realizada en el Instituto Mexicano del Petróleo, donde se presenta el efecto de un líquido iónico elaborado con hierro y molibdeno usado para mejorar las propiedades de un crudo pesado proveniente del golfo de México [103]. El proceso de mejoramiento se realiza por medio del proceso de *hidrocracking*, en el cual están involucradas reacciones de cracking catalítico e hidrogenación [104]. El mejoramiento del crudo pesado fue llevado a cabo en un reactor batch (500ml volumen interno) a 623K sobre una presión total de hidrógeno de 10,8MPa, con tiempos de residencia de 24, 48 y 72h. El crudo y el líquido iónico fueron mezclados homogéneamente en cantidades de 0,15kg y 0,0075kg respectivamente. Los resultados demostraron que a las condiciones de operación anteriormente mencionadas y un tiempo de residencia de 24h, la gravedad API fue incrementada de 13,5 a 17,7 por el efecto de la ruptura catalítica de las resinas y los asfaltenos. En consecuencia, la viscosidad cinemática fue reducida alrededor del 95,6% desde 5924×10^6 a $262,9 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ a 298,15K; esto se debió principalmente a la formación de estructuras de menor peso molecular. Cuando se incrementó el tiempo de residencia a 48 y 72h la calidad de

los productos de la reacción fue mejorada aún más, la gravedad fue aumentada a 20 y 22 °API respectivamente, teniendo como consecuencia una mejor ruptura de moléculas de alto peso molecular. De esta manera la viscosidad cinemática fue reducida a $101,6 \times 10^6$ y $60,7 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{s}$ a 298,15K, y el contenido de azufre desde 5,2 hasta 3 y 2,6%p, respectivamente.

Por otra parte, se constató que la reacción de hidrogenación se llevó a cabo debido al incremento en la concentración de saturados y aromáticos, presentando un incremento desde 14,7 a 28,2%p y 40,6 a 52,8%p respectivamente para un tiempo de residencia de 72h. Además, los contenidos de asfaltenos y resinas disminuyeron alrededor del 68% y 46% respectivamente. La alta actividad catalítica del líquido iónico en la reacción de hidrocracking catalítico del crudo pesado puede ser posiblemente explicada por la difusión de componentes polares del crudo hacia el interior de la matriz de líquido iónico, formando probablemente una emulsión por la reacción entre los iones de la solución a base de hierro y componentes polares del crudo pesado. Sin embargo, esta afirmación debe ser validada mediante técnicas especiales que prueben la formación de una emulsión.

Como se presentó anteriormente, la aplicación de líquidos iónicos como catalizadores sobre crudos pesados a determinadas condiciones de presión y temperatura a escala laboratorio, generan diferentes procesos tales como: hidrocrackeo de moléculas de alto peso molecular como las resinas y los asfaltenos, hidrogenación de moléculas producto de la ruptura catalítica y finalmente hidrodesulfurización, los cuales en conjunto generan un gran beneficio en la obtención de un crudo sintético de mejor calidad con gravedades API más altas, y descenso en la viscosidad, peso molecular promedio del crudo y contenido de azufre. En este sentido, una vez que se obtiene un crudo con estas nuevas características, el procesamiento en refinería sería más fácilmente llevado a cabo con las tecnologías existentes, ya que los problemas asociados al envenenamiento de los catalizadores por parte del azufre y fenómenos de difusión del crudo a través de los poros serían minimizados en una gran parte. Sin embargo, el mejoramiento de crudos pesados no queda totalmente resuelto mediante el desarrollo de esta nueva tecnología, ya que no se logra mitigar en su totalidad todos los problemas de las fracciones pesadas. Por otra parte, es necesario realizar estudios a mayor escala en términos

de rendimientos y factibilidad económica que permitan evaluar y comparar el nuevo proceso con las tecnologías de mejoramiento de crudos pesados que se utilizan en la actualidad. Ahora, uno de los grandes retos de esta nueva tecnología sería el desarrollo de nuevas sustancias iónicas que permitan generar procesos adicionales simultáneamente como hidrodeshidrogenación, hidrodeshidrometalización e hidrodeshidroxigenación con el fin de generar un proceso más efectivo y de mayor beneficio en la obtención de un crudo de mejor calidad.

La aplicación de este tipo de catalizadores líquidos iónicos en procesos de *upgrading* de crudos pesados mediante estudios de laboratorio, ha generado resultados satisfactorios desde el punto de vista técnico. Sin embargo, el entendimiento del comportamiento de los fluidos iónicos y de los mecanismos de reacción involucrados en el proceso de mejoramiento no han sido totalmente aclarados. Por lo tanto, es necesario realizar investigaciones más profundas hacia el estudio de estos fenómenos, y de esta manera se instruya al desarrollo e innovación de catalizadores líquidos iónicos con mejores propiedades para la obtención de un proceso de mejoramiento más eficiente. Adicionalmente, se requiere de estudios más específicos que demuestren que la tecnología pueda ser escalada fácilmente, teniendo en cuenta importantes criterios como la factibilidad económica, rendimiento, ambientalmente amigable y sostenible etc.

Futuro prospectivo

El creciente interés en los líquidos iónicos por parte de los investigadores claramente se debe a la utilidad de estos como disolventes, catalizadores y co-catalizadores en reacciones catalíticas y en otros procesos en los cuales impliquen el uso de este tipo de medios. La aplicación de estas nuevas sustancias a diferentes procesos de síntesis orgánica y reacciones catalíticas homogéneas catalizadas por metales de transición tales como: hidrogenación, hidroformilación, oxidación etc [1,2,76], han permitido obtener altos rendimientos y selectividades en relación con otros solventes utilizados comúnmente en ensayos de laboratorio. Adicionalmente se ha observado un gran beneficio en las etapas de separación de productos y soluciones catalíticas para un posterior proceso de re-utilización del catalizador, permitiendo de esta manera generar procesos más eficientes, ambientalmente más amigables y sostenibles.

Esto a su vez ha originado un impacto positivo a nivel industrial mediante la aplicación de líquidos iónicos de diferentes maneras, ya sea como solvente, catalizador, aditivo, y/o otro tipo de uso.

A pesar de los resultados satisfactorios presentados por diferentes grupos de investigación y empresas en la aplicación de líquidos iónicos en determinados procesos, surge una restricción en cuanto a su aplicación a gran escala, ya que este tipo de fluidos presentan un costo más elevado en comparación a los solventes orgánicos comúnmente utilizados. No obstante, este costo puede ser compensado en la obtención de procesos más eficientes y amigables con el medio ambiente, el cual es el objetivo principal perseguido por diferentes entes gubernamentales y organizaciones que dedican su trabajo al estudio de impacto ambiental. Por otra parte, el costo de los líquidos iónicos puede presentar un descenso en un futuro debido a fenómenos como la economía de escala, la cual va de la mano con la demanda y la oferta de este tipo de fluidos en el mercado. Una vez se presente este suceso posiblemente puedan surgir más procesos a escala industrial con la aplicación de líquidos iónicos. Por otro lado, si realmente queremos obtener procesos que generen un mínimo de impacto al medio ambiente necesariamente tenemos que realizar grandes inversiones de capital en nuevas tecnologías y estudios de investigación, así se presente cierta disminución en la rentabilidad económica del proceso.

Los fluidos iónicos han sido denotados como "solventes de diseño" debido a que tienen el potencial de ser sintetizados de acuerdo a las propiedades que se desee en una aplicación en especial, lo cual se logra mediante una selección adecuada y sistemática del tipo de catión y anión que posteriormente conformarán el líquido iónico. Esto origina la posibilidad de realizar un diseño personalizado del solvente para cumplir con los requisitos específicos para un tipo de reacción en particular en el área de la química de reacciones, lo cual no se puede lograr con el uso de solventes orgánicos volátiles. Sin embargo, existe algunas barreras para el uso de los líquidos iónicos debido a la variedad desconcertante de cationes y aniones disponibles y la falta de un manual de estos nuevos solventes, lo cual se manifiesta en un trabajo laborioso en la etapa de investigación para obtener un líquido iónico que genere un impacto eficiente en un proceso específico.

En el área de *upgrading* de crudos pesados los líquidos iónicos podrían ser en algunos casos un catalizador superior para reacciones de hidrocrackeo de moléculas complejas, hidrogenación e hidrodesulfurización, debido a sus propiedades inusuales y a la no presencia de inconvenientes de desactivación por deposición de coque, envenenamiento por metales y sinterización de la fase activa de los catalizadores, los cuales se presentan comúnmente en procesos que implican reacciones catalíticas heterogéneas en unidades de hidroprocesamiento. Otra de las ventajas que poseen estos fluidos es que podrían ser re-utilizados ocasionando una reducción en los costos del proceso, pero se requiere de la ejecución de estudios que indiquen este hecho. Por otro lado, la planeación y ejecución de nuevos estudios futuros enfocados en las áreas de sostenibilidad, factibilidad económica y de impacto ambiental, permitirán conocer si esta tecnología tendrá los pergaminos necesarios para surgir como una nueva alternativa de mejoramiento parcial de crudo pesado y extrapesado.

Finalmente, el desarrollo de estas nuevas sustancias han generado un nuevo campo de aplicación para futuras investigaciones en diferentes procesos que implique el uso de solventes, catalizadores, co-catalizadores, tales como: separación, extracción, síntesis orgánica, catálisis de metales de transición, reacciones químicas bioquímicas y otros procesos en los cuales posiblemente puedan promover un beneficio.

Agradecimientos

Los autores expresan su gratitud a la Universidad Industrial de Santander y al Instituto Colombiano del Petróleo por proporcionar los conocimientos necesarios y los recursos requeridos para el desarrollo de este trabajo.

Referencias

- [1] Welton T. Room temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* 1999;99:2071-83.
- [2] Olivier-Bourbigou H, Magna L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2002;182-183:419-37.
- [3] Speight JG. *Encyclopedia of hydrocarbon fuel science and technology.* USA: Marcel Dekker; 2009.
- [4] Seddon KR. Ionic liquids for clean technology. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1997;68:351-6.
- [5] Welton T. Ionic liquids in catalysis. *Coord. Chem. Rev.* 2004;248:2459-77.
- [6] Wasserschied P, Welton T. *Ionic liquids in synthesis.* Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA;2002.
- [7] Holbrey JD, Seddon KR. Ionic liquids. *Clean Products and Processes.* 1999;1:223-26.
- [8] Olivier-Bourbigou H, Magna L, Morvan D. Ionic liquids and catalysis: recent progress from knowledge to applications. *Appl. Catal. A: General.* 2010;373:1-56.
- [9] Dongbin Z, Min W, Yuan K, Enze M. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catal. Today.* 2002;74:157-89.
- [10] Sugden S, Wilkins H. The parachor and chemical constitution. part XII. fused metals and salts. *J. Chem. Soc.* 1929;1291-98.
- [11] Hurley FH, Wier TP. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature. *J. Electrochem. Soc.* 1951;98:207-12.
- [12] Chum HL, Koch VR, Miler LL, Osteryoung RA. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *J. Am. Chem. Soc.* 1975;97:3264-5.
- [13] Robinson J, Osteryoung RA. An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride. *J. Am. Chem. Soc.* 1979;101:323-37.
- [14] Wilkes JS, Levisky JA, Wilson RA, Hussey CL. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. *Inorg. Chem.* 1982;21:1263-4.
- [15] Swain CG, Ohno A, Roe DK, Brown R, Maugh T. Tetrahexylammonium benzoate, a liquid salt at 25. degree. a solvent for kinetics or electrochemistry. *J. Am. Chem. Soc.* 1967;89:2648-9.
- [16] Scheffler TB, Huseey CL, Seddon KR, Kear CM, Armitage PD. Molybdenum chloro complexes in room-temperature chloroaluminate ionic liquids: stabilization of hexachloromolybdate (2-) and hexachloromolybdate (3-). *Inorg. Chem.* 1983;22:2099-100.
- [17] Laher TM, Huseey CL. Copper (i) and copper (ii) chloro complexes in the basic aluminum chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride

- ionic liquid. *Inorg. Chem.* 1983;22:3247-51.
- [18]Scheffler TB, Huseey CL. Electrochemical study of tungsten chloro complex chemistry in the basic aluminum chloride-1-methyl-ethylimidazolium chloride ionic liquid. *Inorg. Chem.* 1984;23:1926-32.
- [19]Dent AJ, Seddon KR, Welton T. The structure of halogenometallate complexes dissolved in both basic and acidic room-temperature halogenoaluminate (iii) ionic liquids, determined by EXAFS. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990;315-6.
- [20]Boon JA, Levisky JA, Pflug JL, Wilkes JS. Friedel-crafts reactions in ambient-temperature molten salts. *J. Org. Chem.* 1986;51:480-3.
- [21]Fry SE, Pienta NJ. Effects of molten salts on reactions. nucleophilic aromatic substitution by halide ions in molten dodecyltributylphosphonium salts. *J. Am. Chem. Soc.* 1985;107:6399-400.
- [22]Chauvin Y, Gilbert B, Guibard I. Catalytic dimerization of alkenes by nickel complexes in organochloroaluminate molten salts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1990;1715-6.
- [23]Carlin RT, Wilkes JS. Complexation of Cp₂MCl₂ in a chloroaluminate molten salt: relevance to homogeneous Ziegler-Natta Catalysis. *J. Mol. Catal.* 1990;63:125-9.
- [24]Wilkes JS, Zaworotko MJ. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992;965-7.
- [25]Chauvin Y, MuBmann L, Olivier H. Flüssige 1,3-dialkylimidazoliumsalze als Lösungsmittel für die katalyse in zweiphasensystemem: durch rhodiumkomplexe katalysierte hydrierung, isomerisierung and hydroformylierung von alkene. *Angew. Chem.* 1995;107:2941-3.
- [26]Davis JH, Forrester KJ. Thiazolium-ion based organic ionic liquids (oils). novel oils which promote the benzoin condensation. *Tetrahedron Lett.* 1999;40:1621-2.
- [27]Hagiwara R, Hirashige T, Tsuda T, Ito Y. Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid. *J. Fluorine Chem.* 1999;99:1-3.
- [28]Hasan M, Kozhevnikoc IV, Siddiqui MRH, Steiner A, Winterton N. Gold compounds as ionic liquids. synthesis, structures, and thermal properties of n,n'-dialkylimidazolium tetrachloroaurate salts. *Inorg. Chem.* 1999;38:5637-41.
- [29]Gordon CM, Holbrey JD, Kennedy AR, Seddon KR. Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts. *J. Mater. Chem.* 1998;8:2627-36.
- [30]Suarez PAZ, Einloft S, Dullius JEL, de Souza RF, Dupont J. Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1-n-butyl-3-methylimidazolium cation. *J. Chim. Phys.* 1998;95:1626-39.
- [31]Dyson PJ, Ellis DJ, Parker DG, Welton T. Arene hydrogenation in a room-temperature ionic liquid using a ruthenium cluster catalyst. *Chem. Commun.* 1999;25-6.
- [32]Gordon CM, McCluskey A. Ionic liquids: a convenient solvent for environmentally friendly allylation reactions with tetraallylstannane. *Chem. Comm.* 1999;1431-2.
- [33]Earle MJ, McCormac PB, Seddon KR. Diels-Alder reactions in ionic liquids. a safe recyclable alternative to lithium perchlorate-diethyl ether mixtures. *Green Chemistry.* 1999;1:23-5.
- [34]Holbrey JD, Seddon KR. Ionic liquids. *Clean Products and Processes.* 1999;1:223-6.
- [35]Hussey CL. The electrochemistry of room-temperature haloaluminate molten salts. En: *Chemistry of nonaqueous solutions.* Mamantov G, Popov AI. Editores. USA: Wiley-VCH, Weinheim; 1994. p. 227-76.
- [36]Huseey CL. Room temperature haloaluminate ionic liquids. novel solvents for transition metal solution chemistry. *Pure Appl. Chem.* 1988;60:1763-72.
- [37]Adams DJ, Dyson PJ, Tavener ST. *Chemistry in alternative reaction media.* Inglaterra: John Wiley & Sons Inc.; 2004.
- [38]Wilkes JS, Levisky JA, Wilson RA, Hussey CL. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* 1982;21:1263-4.
- [39]Varma RS, Namboodiri VV. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves. *Chem. Commun.* 2001;643-4.
- [40]Dzyuba SV, Bartsch RA. Efficient synthesis of 1-alkyl(aralkyl)-3-methyl(ethyl) imidazolium halides: precursors for room-temperature ionic liquids. *J. Heterocycl. Chem.* 2001;38:265-8.
- [41]Bonhôte P, Dias AP, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.* 1996;35:1168-78.
- [42]Karodia N, Guise S, Newlands C, Anderson J A. Clean catalysis with ionic solvents-phosphonium tosylates for hydroformylation. *Chem Commun.* 1998;2341-2.

- [43] Holbrey JD, Reichert WM, Swatoski RP, Broker GA, Pitner WR, Seddon KR, *et al.* Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions. *Green Chem.* 2002;4:407-13.
- [44] Karpinsky ZJ, Osteryoung RA. Determination of equilibrium constants for the tetrachloroaluminate ion dissociation in ambient-temperature ionic liquids. *Inorg. Chem.* 1984;23:1491-4.
- [45] Abdul-sada AAK, Greenway AM, Seddon KR, Welton T. A fast atom bombardment mass spectrometric study of room-temperature 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminate (iii) ionic liquids. evidence for the existence of the decachlorotrialuminate (iii). *Org. Mass Spectrom.* 1993;28:759-65.
- [46] Chauvin Y, Einloft S, Olivier H. Catalytic dimerization of propene by nickel-phosphine complexes in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/AlEt₃-x (x=0, 1) ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995;34:1149-55.
- [47] Gilbert B, Chauvin Y, Olivier H, Di Marco-Van Tiggelen F. Disproportionation of polynuclear chloroethylaluminate anions in acidic 1-butyl-3-methylimidazolium chloride-AlEtCl₂ molten salts in the presence of a hydrocarbon phase. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995;3867-71.
- [48] Williams SD, Schoebrechts JP, Selkirk JC, Mamantov G. A new room temperature molten salt solvent system: organic cation tetrachloroborates. *J. Am. Chem. Soc.* 1987;109:2218-9.
- [49] Chauvin Y, Olivier-Bourbigou H. Non-aqueous ionic liquids as reaction solvents. *Chemtech.* 1995;25:26-30.
- [50] Parshall GW. Catalysis in molten salt media. *J. Am. Chem. Soc.* 1972;94:8716-9.
- [51] Soares PAZ, Dullius JEL, Einloft S, De Souza RF, Dupont J. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron.* 1996;15:217-9.
- [52] Fuller J, Carlin RT, De Long HC, Haworth D. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994;299-300.
- [53] Keim W, Korth W, Wasserscheid P. Ionic Liquids. United Kingdom Patent. WO 2000016902, A1. 2000 Mar 30.
- [54] Ford WT, Hauri RJ, Hart DJ. Synthesis and properties of molten tetraalkylammonium tetraalkylborides. *J. Org. Chem.* 1973;38:3916-8.
- [55] Larsen AS, Holbrey JD, Tham FS, Reed CA. Designing ionic liquids: imidazolium melts with inert carborane anions. *J. Am. Soc.* 2000;122(30):7264-72.
- [56] Zingg SP, Dworkin AS, Sorlie M, Chapman DM, Buchanan AC, Smith GP. Reactivity of anthracene in liquid SbCl₃-AlCl₃-N-(butyl)pyridinium chloride mixtures". *J. Electrochem. Soc.* 1984;131:1602-8.
- [57] Freemantle M. Designer solvents-ionic liquids may boost clean technology development. *Chem. Eng. News.* 1998;76:32-7.
- [58] Seddon KR. Room-temperature ionic liquids-neoteric solvents for clean catalysis. *Kinet. Catal.* 1996;37:693-7.
- [59] Elaiwi A, Hitchcock PB, Seddon KR, Srinivasan N, Tan YM, Welton T, *et al.* Hydrogen bonding in imidazolium salts and its implications for ambient-temperature halogenoaluminate (iii) ionic liquids. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1995;3467-2.
- [60] Stegemann H, Rhode A, Reiche A, Schmittke A, Füllbier H. Room temperature molten polyiodides. *Electrochim. Acta.* 1992;37:379-83.
- [61] Fanin AA, Floreani DA, King LA, Landers JS, Piersan BJ, Stech DJ, *et al.* Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities. *J. Phys. Chem.* 1984;88:2614-21.
- [62] Holbrey JD, Seddon KR. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999;2133-40.
- [63] Sanders JR, Ward EH, Hussey CL. Aluminum bromide-1-methyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids. *J. Electrochem. Soc.* 1986;133:325-30.
- [64] Trulove PC, Mantz RA. Viscosity and density of ionic liquids. En: *Ionic liquids in synthesis.* Wasserscheid P, Welton T, Editores. Alemania: Wiley-VCH, Weinheim; 2002. p. 56-66.
- [65] Tait S, Osteryoung RA. Infrared study of ambient-temperature chloroaluminates as a function of melt acidity. *Inorg. Chem.* 1984;23:4352-60.
- [66] Dymek CJ, Grossie DA, Fratini AV, Adams WW. Evidence for the presence of hydrogen-bonded ion-ion interactions in the molten salt precursor, 1-methyl-3-methylimidazolium chloride. *J. Mol. Struct.* 1989;213:25-34.

- [67]Mantz RA, Trulove PC, Carlin RT, Osteryoung RA. ROESY NMR of basic ambient-temperature chloroaluminate ionic liquids. *Inorg. Chem.* 1995;34:3846-7.
- [68]Meredith MB, McMillen CH, Goodman JT, Hanusa TP. Ambient temperature imidazolium-based ionic liquids with tetrachloronickelate (ii) anions. *Polyhedron.* 2009;28:2355-8.
- [69]Seddon KR, Stark A, Torres MJ. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic Liquids. *Pure Appl. Chem.* 2000;72:2275-87.
- [70]Holbrey JD, Seddon KR, Wareing R. A simple colorimetric method for the quality control of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquid precursors. *Green Chem.* 2001;3:33-6.
- [71]Seddon KR, Carmichael AJ, Earle MJ. Process for preparing ambient temperature ionic liquids. US patent 6.774.240 B2. 2004 Agos 10.
- [72]Mehnert CP, Dispenziere NC, Cook RA. Method for preparing high-purity ionic liquids. US patent 6.852.229 B2. 2005 Feb 8.
- [73]Charloner PA, Esteruelas MA, J6o F, Oro LA. Homogeneous hydrogenation. Holanda: Kluwer Academic Publisher; 1994.
- [74]Anthony JL, Maginn EJ, Brennecke JF. Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B.* 2002;106:7315-20.
- [75]Morgan D, Ferguson L, Scovazzo P. Diffusivities of gases in room-temperature ionic liquids: data and correlations obtained using a lag-time technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005;44:4815-23.
- [76]Dongbin Z, Min W, Yuan K, Enze M. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catal. Today.* 2002;74:157-89.
- [77]Muzart J. Ionic liquids as solvents for catalyzed oxidations of organic compounds. *Adv. Synth. Catal.* 2006;348:275-95.
- [78]Song CE, Roh EJ. Practical method to recycle a chiral (salen) Mn epoxidation catalyst by using an ionic liquid. *Chem. Commun.* 2000;837-8.
- [79]Kaufmann DE, Nouroozian M, Henze H. Molten salts as an efficient medium for palladium catalyzed c-c coupling reactions. *Synlett.* 1996;1091-2.
- [80]Herrmann WA, B6hm VPW. Heck reaction catalyzed by phospho-palladacycles in non-aqueous ionic liquids. *J. Organomet. Chem.* 1999;572:141-5.
- [81]Moreno M, Pleixats R. Formation of carbon bonds under catalysis by transition-metal nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* 2003;36(8):638-43.
- [82]Astruc D, Lu F, Aranaez JR. Nanoparticles as recyclable catalysts: the frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2005;44:7852-72.
- [83]Adams CJ, Earle MJ, Roberts G, Seddon KR. Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids. *chem. Commun.* 1998;2097-8.
- [84]Earle MJ, McCormac PB, Seddon KR. The first high yield green route to a pharmaceutical in a room temperature ionic liquid. *Green Chem.* 2000;2:261-2.
- [85]Howarth J, Hanlon K, Fayne D, McCormac P. Moisture stable dialkylimidazolium salts as heterogeneous and homogeneous Lewis acids in the Diels-Alder reaction. *Tetrahedron Lett.* 1997;38(17):3097-100.
- [86]Chauvin Y, Mussmann L, Olivier-Bourbigou H. A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1,3-dialkylimidazolium salts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1996;34:2698-700.
- [87]Maase M. Industrial applications of ionic liquids. En: *Ionic liquids in synthesis.* Wasserschied P, Welton T, Editores. Alemania: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2008. p. 663-81.
- [88]Topsoe H, Clausen BS, Massoth FE. Hydrotreating catalysis En: *Hydrotreating catalysis-science and technology.* Anderson JR, Boudart M, Editores. USA: Springer-Verlag; 1996.
- [89]Pappal DA, Plantenga FL, Tracy WJ, Bradway RA, Chitnis G, Lewis WE. Stellar Improvement in Hydroprocessing Catalyst Activity. En: *NAPRA Annual Meeting; 2003 Mar 23-25; San Antonio Texas, USA.*
- [90]Gray MR. Upgrading petroleum residues and heavy oils. USA: Marcel Dekker; 1994.
- [91]Speight JG. The chemistry and technology of petroleum. USA: Taylor & Francis Group; 1999.
- [92]Le Page LF, Chatila SG, Davidson M. Resid and heavy oil processing. Francia: Technip; 1992.
- [93]Speight JG. The desulfurization of heavy oils and residua. USA: Marcel Dekker Inc.; 1999.
- [94]Ancheyta J, Speight JG. Hydroprocessing of heavy oils and residua. USA: Taylor & Francis Group; 2007
- [95]Ancheyta J, Trejo F, Singh Rana M.

- Asphatenes: chemical transformation during hydroprocessing of heavy oils. USA: Taylor & Francis; 2009.
- [96]Suchanek AJ, Moore AS. Efficient carbon rejection upgrades Mexico's maya crude oil. OIL & Gas Journal. 1986;84:36-40.
- [97]Ancheyta J, Rana MS, Furimsky E. Hydroprocessing of heavy oil fractions. Catal. Today. 2005;109(1-4):1-3.
- [98]Furimsky E. Selection of catalysts and reactor for hydroprocessing. Appl. Catal. A: Gen. 1998;171(2):177-206.
- [99]Gosselink JW. Sulfide catalysts in refineries. CatTech. 1998;2:127-44.
- [100]Ancheyta Speight JG, Reactors for Hydroprocessing. En: Hydroprocessing of heavy oils and residua. Ancheyta J, Speight JG, Editores. USA: Taylor & Francis; 2007.
- [101]Fan H, Li Z, Liang T. Experimental study on using ionic liquids to upgrade heavy oil. J. Fuel Chem. Technol. 2007;35:32-5.
- [102]Fan Z, Wang T, He Y. Upgrading and viscosity reducing of heavy oils by [BMIM] [AlCl₄] ionic liquid. J. Fuel. Chem. Technol. 2009;3:690-3.
- [103]Nares HR, Schacht P, Ramirez MA, Cabrera MC. Upgrading heavy and extraheavy crude oil with ionic liquid. En: The International Oil Conference and Exhibition; 2007 Jun 27-30; Veracruz, Mexico.
- [104]Peldrine BP, Ewing NJ, Comolli AG, Yardley Pa, Lap-Keung L, Cranbury NJ. Iron-based ionic liquid catalysts for hydroprocessing carbonaceous feeds. US Patent 6.139.723. 2000 Oct 31.