

# Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química

E. García Bernal, A.P. de los Ríos, F.J. Hernández Fernández, A. Larrosa-Guerrero, A. Ginestá, S. Sánchez Segado, L.J. Lozano, C. Godínez

Departamento de Ingeniería Química y Ambiental.  
 Universidad Politécnica de Cartagena. Campus Muralla del Mar.  
 C/ Doctor Fleming S/N, Cartagena, Murcia, España. Teléfono: 968 325548  
 E-mail: elenam\_gb@hotmail.com

**Resumen:** *El uso de líquidos iónicos ha suscitado un gran interés en los últimos años dentro del campo de la Química. Este interés se debe principalmente a que estos compuestos, usados en un principio en aplicaciones electroquímicas, presentan una gran utilidad como disolventes, a la vez que han dado excepcionales resultados en otras aplicaciones donde constituyen un nuevo medio para las reacciones químicas. Todas sus aplicaciones están basadas en sus propiedades únicas entre las que destacan su presión de vapor prácticamente nula y una alta estabilidad química y térmica que permite su reutilización.*

## 1. Introducción

Hasta el siglo XIX el único medio líquido en el que se soportaban las reacciones químicas era el acuoso y la solubilidad en dicho medio era la que determinaba las posibles transformaciones.

Con la aparición de los disolventes orgánicos — hidrocarburos, nitrilos, hidrocarburos clorados, etc— se inicia el estudio de reacciones que hasta este momento estaban vetadas por la insolubilidad de sus reactivos en agua.

Más tarde, surgen otros disolventes como el amoniaco líquido, fluidos supercríticos o compuestos perfluorados que permiten introducir nuevos procesos de fabricación y mejorar los existentes.

Hasta hace poco tiempo el empleo de una fase líquida constituida únicamente por iones se había limitado a procesos de temperatura elevada basados en la fusión de óxidos o sales. Con el descubrimiento de los líquidos iónicos cuya temperatura de fusión es inferior a 100°C se dispone de una nueva familia de disolventes cuyas propiedades ofrecen muchas ventajas potenciales, frente a los disolventes orgánicos convencionales, para la síntesis de compuestos orgánicos y para la extracción de determinados componentes de una mezcla sin precisar de altas temperaturas.

## 2. Líquidos iónicos

### 2.1. Composición

Respecto a su composición química puede afirmarse, de forma general, que están constituidos por cationes orgánicos y aniones poliatómicos, muy asimétricos y voluminosos, unidos por fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales.

La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo y heterociclos nitrogenados, destacan N-alquilpiridinio, tetraalquilamonio, N,N'-dialquilimidazolio y tetraalquilfosfonio.

Mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos, como son hexafluorofosfato, triflato, trifluoroacetato, tetrafluoroborato y triflimida.

### 2.2. Propiedades fisicoquímicas

Desde el punto de vista de sus propiedades, y como consecuencia de sus aplicaciones potenciales, lo que los convierte en realmente valiosos es la posibilidad de modular sus propiedades físicas y químicas variando la naturaleza de los cationes y aniones presentes en sus estructuras específicas (*Carmichael y Seddon, 2000; Hagiwara e Ito, 2000*).

Algunas de estas propiedades y la relación con su estructura se exponen a continuación.

**Baja presión de vapor.** A diferencia de las sales fundidas, presentan una débil interacción coulombica entre iones, que limita la formación de pares iónicos necesarios para que se produzca la volatilización de las sales, por lo que tienen una presión de vapor muy baja. Esta es la ventaja más importante ya que los hace fácilmente manejables, al no evaporarse, lo que los convierte en atractivos sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles.

Además permite la utilización de la destilación para recuperar los productos o sustratos disueltos en ellos en los procesos donde sean usados, ya sea en catálisis, extracciones líquido-líquido, etc.

**Amplio intervalo de estabilidad térmica.** Normalmente el límite superior de temperatura se encuentra entre 350 y 400°C dependiendo siempre de la naturaleza de los iones que conforman el LI.

**Estabilidad química.** Son compuestos no inflamables y químicamente inertes. (*Chenfang et al., 2001*)

**Bajo punto de fusión.** Normalmente por debajo de la temperatura ambiente, pudiendo en algunos casos ser de -100 °C. Depende en gran medida del tamaño de LI, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Así, al aumentar el tamaño del ión disminuye el punto de fusión. Mientras que un incremento en la simetría, supone un aumento del

punto de fusión ya que permite un mayor empaquetamiento de los mismos. Respecto a la carga se puede decir, de forma general, que la existencia de puentes de hidrógeno y la deslocalización incrementan el punto de fusión.

**Densidad superior a la del agua.** Los valores medidos hasta el momento varían entre  $1.12 \text{ g/cm}^3$  y  $2.24 \text{ g/cm}^3$ .

**Viscosidad elevada.** Superior a los disolventes moleculares, comprendida entre 10-500 cP.

**Buenas propiedades electroquímicas.** Entre las que destacan su gran estabilidad a la oxidación/reducción, resistiendo un amplio rango de potenciales y su buena conductividad eléctrica.

**pH variable.** Podemos encontrar LI ácidos, neutros o básicos.

**Elevado poder de disolución.** Son considerados disolventes polares. Las medidas solvatocrómicas indican que poseen una polaridad similar a los alcoholes de cadena corta. Por tanto, pueden ser utilizados en multitud de aplicaciones pues solvatan un amplio número de especies, tanto orgánicas e inorgánicas como organometálicas.

La solubilidad de los líquidos iónicos en los disolventes orgánicos depende de la constante dieléctrica del disolvente; cuando ésta es mayor de 6, exceptuando el caso del agua, el disolvente orgánico suele ser miscible con el LI.

### 3. Aplicaciones

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones como catalizadores tanto en síntesis orgánica como inorgánica, biocatálisis y polimerizaciones. Además, en la última década ha habido un creciente impulso en el uso de los LI como disolventes en la industria de proceso.

Así, su elevado poder solvente y la capacidad de ajustar fácilmente su hidrofobicidad ha hecho posible su empleo como disolventes en procesos de extracción líquido-líquido tradicionales y en absorción de gases (*Brennecke y Magin, 2003*).

En este contexto cabe destacar su empleo en la extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas, desulfuración de combustibles, extracciones líquido iónico/dióxido de carbono supercrítico y separación de gases.

Otros campos en los que han encontrado aplicación recientemente son los siguientes:

**Fluidos de transferencia de calor en sistemas de energía solar.** Algunos son considerados una buena alternativa a los fluidos de intercambio de calor debido al amplio rango de temperatura en el que se encuentran en estado líquido y las buenas propiedades de estabilidad térmica que presentan. Por ello, tienen potencial para competir en el mercado, frente a los fluidos orgánicos sintéticos y los basados en siliconas de mayor éxito. Algunas medidas preliminares sugieren que las capacidades caloríficas son similares

a las de los hidrocarburos petrolíferos pesados y las de los disolventes orgánicos. Sin embargo, en general, todavía es necesario tener un conocimiento más profundo en materia de capacidades caloríficas, conductividades térmicas, corrosividad, toxicidad, velocidades de descomposición en función de la temperatura, y el efecto de impurezas, como el agua, en esas propiedades (*Brennecke y Magin, 2003*).

**Agentes rompedores de azeótropos.** La separación de azeótropos ha sido uno de los mayores retos en destilación y procesos de membranas. Este problema es a menudo solucionado empleando agentes de extracción. Los LI se una alternativa interesante ya que: (1) tienen un punto de ebullición elevado y son térmicamente estables, por lo tanto dan lugar a una mínima contaminación del destilado; (2) ofrecen altas selectividades y capacidades debido a la amplia variedad existente y a la posibilidad de modificar sus propiedades variando sus constituyentes; (3) permiten trabajar con relaciones de reflujo más bajas optimizando energéticamente la destilación extractiva; (4) al ser no volátiles pueden regenerarse mediante extracción, evaporación, secado o cristalización. Experimentalmente, han sido empleados satisfactoriamente en la separación de mezclas azeotrópicas de etanol/agua, acetona/metanol, tetrahidrofurano /agua, metilciclohexano/tolueno y ácido acético/tolueno. (*Jork et al., 2007; Seiler et al., 2004*).

**Lubricantes.** Presentan propiedades deseadas por todo buen lubricante: baja volatilidad, alta estabilidad térmica y baja temperatura de fluidez. Recientes estudios han mostrado que pueden disminuir la fricción y el desgaste en contactos metal-metal, metal-cerámico y cerámico/cerámico.

**Electrolitos en Industria Electroquímica.** Se emplean en síntesis electroquímica, disolvente en electrodeposición de metales, baterías, supercondensadores, pilas de combustible, células solares y dispositivos basados en polímeros conductores como sensores electroquímicos, músculos artificiales y dispositivos electrocrómicos (*Ohno, 2005*).

**Membranas líquidas iónicas soportadas.** Entre las numerosas ventajas de este tipo de membranas cabe destacar que la cantidad de disolvente necesario es mínima y que los procesos de extracción y recuperación tienen lugar en una única etapa. Sin embargo, su uso industrial es todavía limitado, principalmente debido a aspectos relacionados con la estabilidad de las mismas y el rendimiento a largo plazo. El uso de LI a temperatura ambiente como fase líquida es particularmente interesante debido a que hace posible la obtención de membranas líquidas soportadas más estables gracias a su carácter no volátil, a la posibilidad de minimizar la solubilidad en las fases circundantes mediante la adecuada selección de los constituyentes y a la alta fuerza capilar

asociada a su elevada viscosidad, que permite reducir el desplazamiento del LI de los poros bajo presión.

Nuevos materiales en Química Analítica. Utilizados como fase estacionaria en cromatografía de gases, aditivos en cromatografía líquida de alta resolución y electrolitos en electroforesis capilar.

Plastificantes. La necesidad de plastificantes con propiedades térmicas y de volatilidad mejoradas que puedan ser usados a baja temperatura ha suscitado el interés por los LI. Recientes estudios muestran que algunos son adecuados plastificantes para poli-metil metacrilato (PMMA) y poli-cloruro de vinilo (PVC).

Dispersantes y tensoactivos. Algunos pueden ser empleados satisfactoriamente como dispersantes secundarios en pastas de pigmentos universales, solucionando de este modo los serios problemas originados por el uso de colorantes en sistemas de recubrimientos que emplean disolventes.

Además, los cationes de algunos líquidos iónicos (basados en amonio) pueden actuar como tensoactivos ya que tienen estructuras similares a los tensoactivos catiónicos utilizados convencionalmente, tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio. (Baker y Pandey, 2005).

### 3.1. Procesos industriales basados en líquidos iónicos

1) PROCESO BASIL implantando por BASF a escala comercial para la obtención de alcoxifenilfosfinas en un sistema bifásico, sin producción de sólidos.

En esta reacción se forma un LI inmisible que se separa de la mezcla y puede volver a utilizarse en el siguiente ciclo del proceso. Este es uno de los más importantes ejemplos del uso de LI a nivel industrial, en el cual se producen toneladas de producto, con rendimientos del 98%.

Otros procesos desarrollados por BASF:

- Separación de mezclas azeotrópicas, por ejemplo en mezclas agua-etanol y agua-tetrahidrofurano.

- Cloración de alcoholes reemplazando el fosgeno como agente de cloración por ácido clorhídrico HCl. Éste actúa como nucleófilo dando lugar a cuatro compuestos distintos, mientras que disuelto en un líquido iónico se obtiene el producto clorado puro.

2) PROCESO DIFASOL patentado por el Instituto Francés del Petróleo (IFP). Se basa en la dimerización de alquenos, generalmente propeno y buteno, a hexeno y octeno utilizando un líquido iónico como disolvente y un catalizador de níquel. La reacción se lleva a cabo mediante un sistema bifásico donde los productos se quedan en una segunda fase y se separan fácilmente. El catalizador queda disuelto en la fase líquido iónico.

3) DEGUSSA utiliza líquidos iónicos como aditivos en la fabricación de nuevas pinturas, con el objetivo de mejorar el acabado, la apariencia y las

propiedades de secado. Esto permite la reducción del uso de sustancias orgánicas volátiles.

Otra aplicación, en la cual DEGUSSA investiga, es en el uso de líquidos iónicos en baterías de litio como electrolitos.

4) EASTMANN lleva a cabo la carbonilación de metanol con monóxido de carbono para obtener ácido acético empleando un catalizador de rodio inmovilizado en un líquido iónico.

5) NOVARTIS emplea líquidos iónicos como espaciadores de cabeza en cromatografía de gases. El uso de líquidos iónicos hace posible la cuantificación de analitos con puntos de ebullición bajos que quedarían enmascarados si se utilizase un disolvente orgánico convencional para disolver el analito.

## 4. Conclusiones

Como ha quedado reflejado a lo largo del artículo podemos destacar el enorme potencial de los líquidos iónicos como agentes de extracción en procesos de extracción “verdes”, es decir, respetuosos con el medio ambiente; ya que es posible diseñar un líquido iónico específico para cada ión metálico mediante la simple variación del anión o el catión, lo cual hace posible el diseño de procesos más eficientes y adaptados a las necesidades específicas del proceso.

Dentro de las alternativas a los tradicionales disolventes orgánicos, el uso de líquidos iónicos como medio de reacción supone un reto para desarrollar procesos comerciales más seguros, más limpios, más respetuosos con el ambiente y probablemente, más económicos.

## Referencias

- [1] J.D Holbrey y K.R Seddon “*Ionic liquid*” Clean Products and Processes, 1(1999) 223-236
- [2] J.S Wilkes “*Properties of ionic liquid solvents for catalysis*” Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 214 (2004) 11-17
- [3] R. Sheldon. *Catalytic reactions in ionic liquids*. Chem. Commun., 2001. **23**: p. 2399-2407.
- [4] J.F Brennecke y E.J Maginn. “*Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing*”. (2001). AIChE Journal 47, 2384-2389.
- [5] C.M Gordon “*New developments in catalysis using ionic liquids*”. (2001). Appl. Catal. A. General. 222, 101-107.
- [6] F.J Hernández-Fernández, A.P de los Ríos, M. Rubio, F. Tomás-Alonso, D. Gómez, G. Villora. “*A novel application of supported liquid membranes based on ionic liquids to the selective simultaneous separation of the substrates and products of a transesterification reaction*”.(2007). J. Memb. Sci. 293, 73–80.