

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ABSORTIVA DE UN MATERIAL DE DIÓXIDO DE  
SILICIO MODIFICADO CON EL LÍQUIDO IÓNICO CLORURO DE 1-METIL-(3-  
METOXISILIL)PROPILIMIDAZOLIO Y SU APLICACIÓN EN LA DESHIDRATACIÓN DE  
ALCOHOL CARBURANTE**

**JAVIER FELIPE PLATA LIEVANO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**PROGRAMA DE MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2015**

**EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ABSORTIVA DE UN MATERIAL DE DIÓXIDO DE SILICIO MODIFICADO CON EL LÍQUIDO IÓNICO CLORURO DE 1-METIL-(3-METOXISILIL)PROPILIMIDAZOLIO Y SU APLICACIÓN EN LA DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE**

**JAVIER FELIPE PLATA LIEVANO**

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar  
al título de Magister en Ingeniería de Materiales

**Directora:**

**LUZ ANGELCA CARREÑO DÍAZ, Química M.Sc., Ph.D**

**Co-Director:**

**DUBAN FABIAN GARCIA NAVAS, Ingeniero Químico M. Sc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUIMICAS**

**ESCUELA DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y CIENCIA DE MATERIALES**

**PROGRAMA DE MAESTRIA EN INGENIERÍA DE MATERIALES**

**BUCARAMANGA**

**2015**

*A mis padres y a mi abuela por ser el motor de mi vida, por su esfuerzo, dedicación y a quienes les debo lo que soy, a mi hermano Denynson por el apoyo que me ha brindado, a la mujer de mi vida Lenix por su entrega, por el amor que me da, por estar conmigo en cada momento y ser incondicional sin importar lo que pase... por ser TODO en mi vida y finalmente a Cesar por enseñarme lo que es el amor y motivarme a ser mejor cada día.*

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo agradecer a COLCIENCIAS por el apoyo al programa Jóvenes Investigadores e Innovadores convocatoria 566 de 2013, a la Universidad Industrial de Santander y a las escuelas de Química e Ingeniería Metalúrgica por la contribución en mi formación académica. A mi directora Luz Ángela Carreño por la confianza incondicional a mis ideas y el apoyo que me ha brindado durante estos años.

Al complejo Tecnológico Parque Guatigura y a los laboratorios de Microscopía, Resonancia Magnética Nuclear y de Difracción de Rayos X por los servicios suministrados y su colaboración para la adquisición de datos.

A mis amigos, colegas y compañeros Cami, Lina, Mari, Oscar, Christian, Mónica, Nathaly, Johanna y Mafe en la distancia, por la amistad, consejos, apoyo y recomendaciones en tantos momentos que fueron necesarios.

Finalmente a todas aquellas personas que de una u otra forma han contribuido para alcanzar este logro.

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	14
1. DIAGNÓSTICO .....	16
2. JUSTIFICACIÓN .....	18
3. HIPÓTESIS .....	20
4. OBJETIVOS .....	21
4.1 OBJETIVO GENERAL.....	21
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
5. ANTECEDENTES.....	22
6. MARCO TEÓRICO.....	25
6.1 GENERALIDADES DE LOS MATERIALES POROSOS.....	25
6.2 SÍNTESIS DE MATERIALES POROSOS. PROCESO SOL-GEL.....	25
6.3 LÍQUIDOS IÓNICOS, LI .....	28
6.4 INMOVILIZACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS.....	29
6.4.1 Métodos de inmovilización.....	30
7. METODOLOGÍA.....	32
7.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO.....	32
7.1.1 Soporte de sílice con estructura meso y macroporosa.....	32
7.1.2 Síntesis y caracterización del Líquido Iónico Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil) propilimidazolío .....	33
7.1.3 Proceso de anclaje: Líquido Iónico – Sílice.....	33
7.2 MONTAJE Y REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN.....	34
8. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	36
8.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO.....	36
8.1.1 Síntesis del Líquido Iónico Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil)propilimidazolío [PMIM][Cl] .....	36
8.1.2 Caracterización del Líquido iónico sintetizado .....	36
8.1.3 Síntesis del dióxido de silicio SiO <sub>2</sub> .....	42
8.1.4 Preparación del material compuesto: Sílice – Líquido Iónico .....	50
8.2 DESHIDRATACIÓN DE ETANOL EMPLEANDO EL MATERIAL LI-SiO <sub>2</sub> SINTETIZADO.....	54
8.2.1 Evaluación del proceso de deshidratación en fase líquida.....	55
8.2.2 Evaluación del proceso de deshidratación en fase gaseosa.....	57

9. CONCLUSIONES ..... 64  
10. RECOMENDACIONES ..... 65  
11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 66  
BIBLIOGRAFÍA.....74

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Modos de Vibración para las estructuras moleculares presentes en la molécula de [PMIM][Cl].....	37
Tabla 2. Factores Experimentales empleados en el diseño experimental propuesto para la síntesis del SiO <sub>2</sub> .....	42

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema del proceso Sol-Gel	26
Figura 2. Cationes comunes de los Líquidos Iónicos.	29
Figura 3. Montaje experimental para la deshidratación de etanol	34
Figura 4. Estructura química del Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio [PMIM][Cl]	36
Figura 5. Espectro Infrarrojo de Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio sintetizado	37
Figura 6. Espectro RMN de protones del [PMIM][Cl] sintetizado	39
Figura 7. Estructura propuesta para el Cluster [PMIM][Cl] en solución	38
Figura 8. Espectro LDI de [PMIM][Cl] acercamiento de 130Da a 300Da	40
Figura 9. Espectro MALDI del Cluster formado de [PMIM][Cl] de 130 a 300Da	41
Figura 10. Espectro MALDI del Cluster formado de 300Da a 400Da	41
Figura 11. Imágenes SEM de las partículas de SiO <sub>2</sub> sintetizadas a 1mm	43
Figura 12. Imágenes SEM de las partículas de SiO <sub>2</sub> sintetizadas a 200 μm	44
Figura 13. Anillos de 3, 4, 5 y 6 miembros de SiO <sub>2</sub>	45
Figura 14. Espectro Raman SiO <sub>2</sub> sintetizada.	46
Figura 15. Perfil de Difracción de Rayos-X del SiO <sub>2</sub> sintetizado	47
Figura 16. Condensación tipo Q <sup>3</sup> para el SiO <sub>2</sub>	48
Figura 17. Espectro RMN – <sup>29</sup> Si, muestra de SiO <sub>2</sub> sintetizada	49
Figura 18. Espectro de FT-IR SiO <sub>2</sub> sintetizado	50
Figura 19. Reacción esquemática de la inmovilización del LI en la superficie del SiO <sub>2</sub>	51
Figura 20. Imágenes SEM del SiO <sub>2</sub> puro y después del anclaje del LI al SiO <sub>2</sub>	52
Figura 21. Espectro RMN- <sup>29</sup> Si muestra LI inmovilizado a la superficie de SiO <sub>2</sub>	53
Figura 22. Espectro Raman LI inmovilizado en la superficie del SiO <sub>2</sub>	54
Figura 23. Flujo de etanol Ascendente/Descendente por columna empacada	55
Figura 24. Interacción Etanol-LI	56
Figura 25. Posibles interacciones de enlaces de hidrógeno en el sistema LI-etanol	60
Figura 26. Movimientos libracionales del anión Cl <sup>-</sup> .	61

## LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica 1. Curva de Calibración 54-93.45 %v/v .....	57
Gráfica 2. Conversión a flujo de N <sub>2</sub> a 130 mL/min.....	58
Gráfica 3. Conversión a flujo de N <sub>2</sub> a 100 mL/min.....	59
Gráfica 4. Conversión a flujo de N <sub>2</sub> a 80 mL/min.....	59
Gráfica 5. Porcentaje de deshidratación de etanol a 80 y 70°C. ....	62

## RESUMEN

**TITULO:** EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD ABSORTIVA DE UN MATERIAL DE DIÓXIDO DE SILICIO MODIFICADO CON EL LÍQUIDO IÓNICO CLORURO DE 1-METIL-(3-METOXISILIL)PROPILIMIDAZOLIO Y SU APLICACIÓN EN LA DESHIDRATACIÓN DE ALCOHOL CARBURANTE \*

**AUTOR:** JAVIER FELIPE PLATA LIEVANO\*\*

**PALABRAS CLAVE:** Líquido Iónico, Dióxido de Silicio, Materiales Heterogéneos, Deshidratación, Bioetanol.

### CONTENIDO:

La funcionalización de materiales porosos con diferentes estructuras moleculares permite la posibilidad de anclar diversos grupos funcionales para aplicaciones que impliquen procesos Industriales. La heterogenización de estos compuestos ofrece ventajas en la manipulación, separación y procesos de re-uso. El presente trabajo propone la síntesis de un material heterogéneo formado por una matriz inorgánica y un sustrato iónico en fase líquida, empleando  $\text{SiO}_2$  como estructura de soporte –sintetizada a partir de tetraetil ortosilicato (TEOS) como fuente de sílice en condiciones ácidas a través del método sol-gel – y el Líquido Iónico Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil) propilimidazolio (LI), respectivamente.

El LI anclado a la matriz de dióxido de silicio fue preparado por inmovilización directa mediante enlace covalente entre el organosilano del LI y los hidroxilos terminales del  $\text{SiO}_2$  a una relación másica LI/ $\text{SiO}_2$  de 0,2. De manera general las propiedades del material preparado fueron caracterizadas por FTIR, Raman, RMN de  $^{29}\text{Si}$ , SEM y BET. Los resultados indicaron que el LI fue inmovilizado exitosamente a la superficie de la sílice.

En el material híbrido, se observa que el LI en la superficie del  $\text{SiO}_2$  proporciona un entorno homogéneo, presentándose macroscópicamente como un sólido seco, de fácil separación y manejo, el cual fue llevado a un reactor continuo de lecho fijo con el fin de evaluar su actividad para absorber agua del alcohol carburante, se encontró que partiendo de alcohol hidratado con una humedad del 6,55%, un flujo de carga de etanol de 80 mL/min y a una temperatura de 80°C el material preparado permite realizar una extracción máxima del 61% de la humedad del alcohol.

---

\*Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz.

## ABSTRACT

**TITLE:** ABSORPTIVE EVALUATION ACTIVITY OF SILICON DIOXIDE MODIFIED WITH 1-METHYL-(3-METHOXYSILYL)PROPYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE IONIC LIQUID AND ITS APPLICATION FOR FUEL ALCOHOL DEHYDRATION\*

**AUTHOR:** JAVIER FELIPE PLATA LIEVANO \*\*

**KEY WORDS:** Ionic Liquid, Silicon dioxide, Heterogeneous material, Dehydration, Fuel Alcohol.

### CONTENTS:

Functionalization of porous materials with different molecular structures allows the possibility of anchoring several functional groups for applications that involve industrial processes. The heterogeneization of these compounds offers advantages in handling, separation and re-use processes. This paper proposes the synthesis of a heterogeneous material formed by an inorganic matrix and an ionic liquid phase substrate with SiO<sub>2</sub> as support structure - synthesized from tetraethyl orthosilicate (TEOS) as silica source under acidic conditions through sol-gel method - and the ionic liquid 1-methyl- (3-trimethoxysilyl) propylimidazolium (LI) chloride, respectively.

The LI anchored to the silicon dioxide matrix was prepared by direct immobilization by covalent bond between the LI organosilane and the terminal hydroxyls of SiO<sub>2</sub> in a mass ratio LI / SiO<sub>2</sub> of 0.2. In general, properties of the prepared material were characterized by FTIR, Raman, NMR of <sup>29</sup>Si, SEM and BET. Results showed that LI was successfully immobilized to the silica surface.

In the hybrid material can be seen that the LI on the SiO<sub>2</sub> surface provides an homogeneous environment appearing macroscopically as a dry solid, easy to separate and handle, which, was brought to a continuous fixed bed reactor in order to assess its activity to absorb water from fuel alcohol. Starting from hydrated alcohol with a humidity of 6.55% and with a charge flow of 80 mL ethanol / min to 80 °C, the material prepared allows a maximum extraction of 61% of moisture from alcohol.

---

\* Trabajo de Investigación

\*\* Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de Materiales. Maestría en Ingeniería de Materiales. Directora: Luz Ángela Carreño Díaz.

## INTRODUCCIÓN

El desarrollo en la producción de materiales híbridos con estructuras de tipo Orgánico – Inorgánico ha venido creciendo en el área de la ciencia e ingeniería de materiales [1] durante los últimos años con potencial aplicación en diversos campos como la energía, catálisis, biotecnología, comunicación, transporte y almacenamiento de energía entre otros, [2, 3] encontrando posibles soluciones en el marco del desarrollo sostenible y satisfaciendo a su vez las crecientes necesidades de la sociedad actual.

Dentro de este contexto, plantear la síntesis de un material heterogéneo conformado por compuestos de última tecnología y una matriz de carácter inorgánico para el desarrollo de procesos de interés industrial, representa la era de lo que se conoce como *nuevos materiales*, los cuales tienen el desafío de reorientar la ciencia y la tecnología hacia una innovación de carácter productivo que permita preservar el medio ambiente.

Los líquidos iónicos (LI) representan una alternativa con gran potencial dentro de estos nuevos materiales; se caracterizan estructuralmente por ser sales con un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico, donde su amplia distribución de carga y el gran tamaño de los iones, generan un punto de fusión por debajo de los 100°C y por tanto la mayoría de éstas sales son líquidas a temperaturas cercanas a la ambiente. Adicionalmente, se les atribuyen múltiples propiedades como una despreciable presión de vapor y la capacidad de ser modelados mediante la elección del catión y el anión que constituyen el LI permitiendo diseñarlos para aplicaciones concretas (más detalles acerca de las características de estos compuestos serán tratados en el capítulo 6).

Aunque hay pocos reportes en la literatura que involucran el estudio de compuestos que combinan LIs con especies inorgánicas, en esta investigación se preparó un material híbrido de esta naturaleza constituido por una matriz de dióxido de silicio -estructura de carácter inorgánico con excelentes propiedades mecánicas (Ver capítulo 6) y un LI anclado con el fin de evaluar la capacidad absorbente del material con respecto al proceso de deshidratación de etanol, dado que hasta el momento estas estructuras híbridas solo han sido evaluadas en catálisis heterogénea [4, 5].

Curiosamente, el potencial en las reacciones de deshidratación de materiales híbridos LI-SiO<sub>2</sub>, permanece aún inexplorado, por lo que este trabajo novedoso tuvo como objetivos la preparación y caracterización de nuevas matrices heterogéneas basadas en materiales híbridos LI-SiO<sub>2</sub>, con el fin de emplear este material en la deshidratación de alcohol carburante como producto de interés industrial en el área de combustibles. Los compuestos involucrados, Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio y dióxido de silicio, empleados en la producción del material compuesto, fueron sintetizados y caracterizados partiendo de sus precursores.

## 1. DIAGNÓSTICO

Uno de los principales intereses de la industria en la actualidad es la implementación de materiales de última tecnología, que puedan reemplazar los sistemas tradicionalmente empleados en múltiples procesos de ingeniería, utilizando técnicas que proporcionen igual o mayor eficiencia con un menor costo económico, energético y ambiental. Entre estos nuevos materiales se encuentran los Líquidos Iónicos (LI), compuestos que debido a sus propiedades, han llamado la atención en muchos campos como la Química Orgánica, Fisicoquímica, Ingeniería, entre otros.

Dado que se trata de compuestos relativamente nuevos, aún hoy siguen las investigaciones acerca de sus propiedades, características y usos a nivel industrial [6, 7]. Una de las principales ventajas de estos compuestos radica en que pueden ser diseñados para aplicaciones específicas eligiendo una adecuada combinación catión-anión [8]. Pese a esto, la falta de parámetros físicos como conductividad, viscosidad, toxicidad etc de algunos de ellos es un inconveniente para la industria.

En la actualidad la mayor desventaja de muchos LIs es su elevado costo, aunado a ello solo durante los últimos años el estudio de estos fluidos ha empezado a dar resultados positivos, dado que antes se conocía de su existencia, pero se desconfiaba de su uso a nivel comercial, lo que constituía un riesgo al invertir en materiales costosos de dudosa aplicación.

Otra desventaja, es que según el compuesto iónico que se use, puede haber importantes diferencias en la viscosidad; los líquidos iónicos son, por su naturaleza iónica, más viscosos al compararlos con los medios de reacción convencionales. El efecto de la temperatura en la viscosidad no puede describirse con la ecuación de Arrhenius como el caso de los disolventes moleculares, fluctuando sus coeficientes de viscosidad a temperatura ambiente entre 10 y 1000 cP\* .

Esta propiedad de los fluidos está directamente ligada a los cambios de temperatura y en los líquidos iónicos [9] influye el porcentaje de impurezas, donde aún cantidades mínimas

---

\* A modo de comparación, el agua tiene una viscosidad de 0.890 cP y el glicerol de 934 cP en condiciones normales.

de éstas [10] pueden hacer variar drásticamente la viscosidad de un compuesto de este tipo, razón por la cual utilizarlos de manera directa tiende a ser tedioso y poco práctico sin contar con las pérdidas por transvases y pesos que se generen durante su uso. Debido a la influencia que ejercen factores externos, es complicado cuantificar exactamente la viscosidad de los LI y determinar cuál es la dependencia de ella respecto a su estructura. Sólo se puede aclarar que al igual que el anión, el catión interviene en la modificación de esta propiedad tanto con el número de carbonos del radical del anillo, como con el aumento de la longitud de la cadena del sustituyente del imidazol.

Otro potencial problema de los LIs es su posible contaminación hacia el medio ambiente una vez han cumplido su función a través de aguas residuales, sin embargo, ésta es una situación común para todos los disolventes orgánicos.

## 2. JUSTIFICACIÓN

Este proyecto hace parte del plan de investigación ya iniciado en el laboratorio de Química Sostenible de la Universidad Industrial de Santander sobre la potencial aplicación de materiales de última generación en procesos de interés industrial. Hasta el momento se han empleado LIs en deshidratación de alcohol carburante, y en la eliminación de azufre de muestras de diésel colombiano, obteniendo bioetanol con una pureza de 99.20% [11], y una remoción de 60 y 40% para compuestos azufrados aromáticos y alifáticos, respectivamente [12].

Sin embargo, al pensar en procesos a escala macro, el uso de LI puro implica elevadas inversiones, altos costos energéticos y un complejo manejo de estas sustancias para mantener su pureza, viscosidad, minimizar pérdidas, entre otros. Por lo que se requiere un re-diseño que implique el máximo aprovechamiento de las características de estos compuestos minimizando las desventajas que la manipulación trae consigo.

Evaluando las posibilidades para mejorar su uso, se encontró el concepto bastante conocido en ingeniería de materiales de Soporte en Fase Líquida (*SLP Support Liquid Phase*) que busca hibridar materiales líquidos sobre superficies sólidas para maximizar las características químicas del líquido aprovechando las propiedades físicas del sólido.

Inmovilizar el LI en un soporte sólido, ofrece muchas ventajas comparado con el uso del LI puro. Inmovilizarlo puede resultar en el aumento de sitios activos del compuesto y una reducción en la cantidad mínima de LI requerida. Adicionalmente, la película de LI formada sobre la superficie genera un ambiente homogéneo para el proceso de absorción, extracción que se lleve a cabo presentándose macroscópicamente como un sólido seco de fácil manipulación y manejo, lo cual consecuentemente permite su aplicación en un reactor continuo de lecho fijo.

Un método bastante común para la inmovilización de LIs es el enlace covalente del LI en la superficie del material volviéndolo parte del material de soporte. Los principales requisitos para la eficiencia de la inmovilización radican en que se conserven las

características de ambos compuestos sin perder la actividad de cada uno de ellos por separado, pero manteniendo una interacción selectiva entre los dos [13].

Desde el punto de vista ingenieril, estos materiales ofrecen algunas ventajas importantes [14]:

- Alta área superficial proporcionada por la superficie de soporte.
- Una delgada capa de LI que evita los problemas de transporte de masa.
- Propiedades ajustables.
- Estabilidad térmica de los LI y los soportes por encima de 200 °C.
- Posibles aplicaciones para un reactor de lecho fijo o fluidizado.
- Inmovilización catalítica eficiente en ambientes definidos.

### **3. HIPÓTESIS**

La funcionalización de una matriz de dióxido de silicio poroso con un sistema de Líquido Iónico tipo imidazolio representa un nuevo material compuesto con potencial aplicación en procesos extractivos de interés industrial.

## **4. OBJETIVOS**

### **4.1 OBJETIVO GENERAL**

Sintetizar una matriz de dióxido de silicio porosa funcionalizada con Líquidos Iónicos y evaluar su potencial aplicación en procesos industriales como la deshidratación de alcohol carburante.

### **4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Preparar sílice mesoporosa a partir de materias primas de carácter renovable no tóxicas.
- Sintetizar y estudiar Líquidos Iónicos (LI) tipo imidazolio con estructura ramificada de tipo siloxil.
- Anclar el Líquido Iónico Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil)propilimidazolio a una matriz de sílice mesoporosa.
- Evaluar el proceso de deshidratación de alcohol carburante empleando el material híbrido sintetizado.

## 5. ANTECEDENTES

El desarrollo de compuestos híbridos formados por estructuras de carácter orgánico – inorgánico, ha avanzado en los últimos años como un tipo de materiales sintéticos de importancia para la ciencia e ingeniería de materiales que tienen el propósito de generar estructuras con alto rendimiento y funcionalidad. Al ser formados por dos o más componentes diferentes, el objetivo es diseñar materiales con propiedades mejoradas al ser comparados con las obtenidas por sus constituyentes individuales, donde estas propiedades van a depender del grado de interacción de éstos. [15]

Estos materiales tienen propiedades particulares definidas, lo que hace que cada material presente ventajas y desventajas. Así, los materiales cerámicos por ejemplo son duros, pero quebradizos; contrario a esto, los polímeros orgánicos son elásticos, pero inestables al calentamiento. En general, las especies inorgánicas tienen buenas propiedades ópticas, además son estables térmica y mecánicamente. De este modo, sintetizar materiales híbridos puede proporcionar flexibilidad, dureza, hidrofobicidad –provenientes de la estructura orgánica- y nuevas propiedades ópticas, eléctricas, entre otras – estructura inorgánica-. Entonces los materiales híbridos podrán contener combinaciones de propiedades específicas diseñadas correctamente a partir de las características individuales de las estructuras que lo componen. Estas nuevas propiedades de los materiales heterogéneos los hacen de gran interés para potenciales aplicaciones en investigación para la ciencia de materiales.

Un adelanto importante en ingeniería fue el desarrollo de materiales porosos, ampliamente usados en diversas áreas como adsorbentes, catalizadores, en cromatografía –debido a su amplia área superficial, gran volumen de poros y composición modificable de la superficie- entre otras.

Los primeros avances en materiales mesoporosos fueron realizados por Toyota y Mobil, quienes descubrieron las primeras familias de tamices moleculares mesoporosos altamente ordenados, conocidos como FSM y MCM [16,17]. Desde el descubrimiento de estos materiales de base silicio, los estudios de FSM (Folded Sheet Mesoporous Materials, por Toyota) y MCM (Mobil Composition of Matter, por Mobil), han ido avanzando [18].

Algunos catalizadores heterogéneos tradicionales están limitados por su naturaleza, dada su inestabilidad, pequeña área superficial, desactivación con el tiempo, dificultad para ser recuperado una vez finalizada la reacción y demás. Debido a estos inconvenientes surge la idea de inmovilizar estructuras orgánicas en soportes sólidos cuyo fin es sintetizar catalizadores sólidos híbridos orgánico-inorgánicos que permitan superar estas limitaciones.

Rigurosamente hablando, los primeros avances en los materiales híbridos mesoporosos con sílice iniciaron en 1996 [19] con la síntesis directa de MCM-41 con el grupo fenil incorporado en la estructura de óxido de silicio, mediante el proceso sol-gel de hidrólisis y co-condensación de tetraetilortosilicato (TEOS) y feniltrietoxisilano (PhTES) en presencia del surfactante catiónico, bromuro de hexadeciltrimetilamonio ( $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ , CTAB).

Hasta hace unos años los grupos orgánicos funcionales más comúnmente incorporados en matrices de sílice, empleando el método sol-gel eran: alquil ( $C_1$ - $C_{12}$ ), vinil, fenil, bencil, amino, nitro, nitrilo, diol, epoxi, tiol, sulfonato, metacrilato [20, 21], entre otros. Empleando diversos medios catalíticos: HCl, NaOH, ácido fórmico. Siendo materiales con potencial aplicación en catálisis y cromatografía [22, 23].

A pesar de que los Líquidos Iónicos (LI) y sus potenciales usos se conocen desde hace mucho tiempo, el estudio de su aplicación real en procesos químicos e ingenieriles se ha demostrado en las últimas dos décadas. De acuerdo con lo reportado en la literatura, el primer compuesto iónico líquido a temperatura ambiente con un punto de fusión de  $12\text{ }^\circ\text{C}$ , fue el nitrato de etilamonio ( $[EtNH_3][NO_3]$ ), sintetizado en 1914 obtenido mediante reacción de etilamina con ácido nítrico concentrado [24]. Adicional a esto, la historia de estos compuestos relaciona estructuras con características similares a mitad del siglo XIX, que en la actualidad podrían considerarse como líquidos iónicos [25].

En la actualidad se destacan numerosas aplicaciones para los líquidos iónicos como disolventes en síntesis orgánica, química organometálica y catálisis, electrolitos en electroquímica, en pilas solares y de combustible, lubricantes, fases estacionarias en cromatografía, matrices para espectrometría de masas o soportes para inmovilización de enzimas, entre otras. [26]

A fin de emplear este tipo de nuevos materiales y sus múltiples aplicaciones disminuyendo su costo y las grandes cantidades que se necesitan para su aplicación, en la actualidad se ha propuesto implementar dos alternativas:

1. Anclar covalentemente una molécula organometálica a la cadena del líquido iónico (generalmente en la parte catiónica) para la producción de líquidos iónicos funcionalizados
2. Inmovilizar covalentemente el líquido iónico o los líquidos iónicos funcionalizados en un soporte sólido en donde la capa de líquido iónico actúe como solvente del catalizador o como catalizador.

Estos dos procesos dan lugar a materiales compuestos estables [27], donde los ILs se extienden sobre la superficie interna de un material poroso, manteniendo las propiedades mecánicas del material que actúa como soporte [28]. El material híbrido resultante se conoce como Supported Ionic Liquid Phase (SILP) [29] y en la actualidad son usados en su mayoría en procesos catalíticos [30] y de separación [31].

## 6. MARCO TEÓRICO

### 6.1 GENERALIDADES DE LOS MATERIALES POROSOS

La IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ha clasificado en tres clases los materiales porosos a partir del tamaño de poro promedio [32], así:

- (1) Microporosos, que tienen tamaño de poro inferior a 2.0 nm,
- (2) Macroporosos, con tamaño de poro que exceden los 50.0 nm y
- (3) Mesoporosos, donde el tamaño de poro es intermedio entre 2.0 y 50.0 nm.

Sin embargo, estas definiciones están en conflicto con la de *nanomateriales*, porque el término “nanoporo” habitualmente se refiere a la clase de materiales porosos con diámetros de poros entre 1 y 100 nm.

Uno de los principales representantes de los materiales microporosos son las zeolitas con tamaños de poro entre 0.2 – 1.0 nm, y excelentes propiedades catalíticas gracias a su red cristalina de aluminosilicatos; sin embargo sus aplicaciones son limitadas debido al tamaño de poro pequeño.

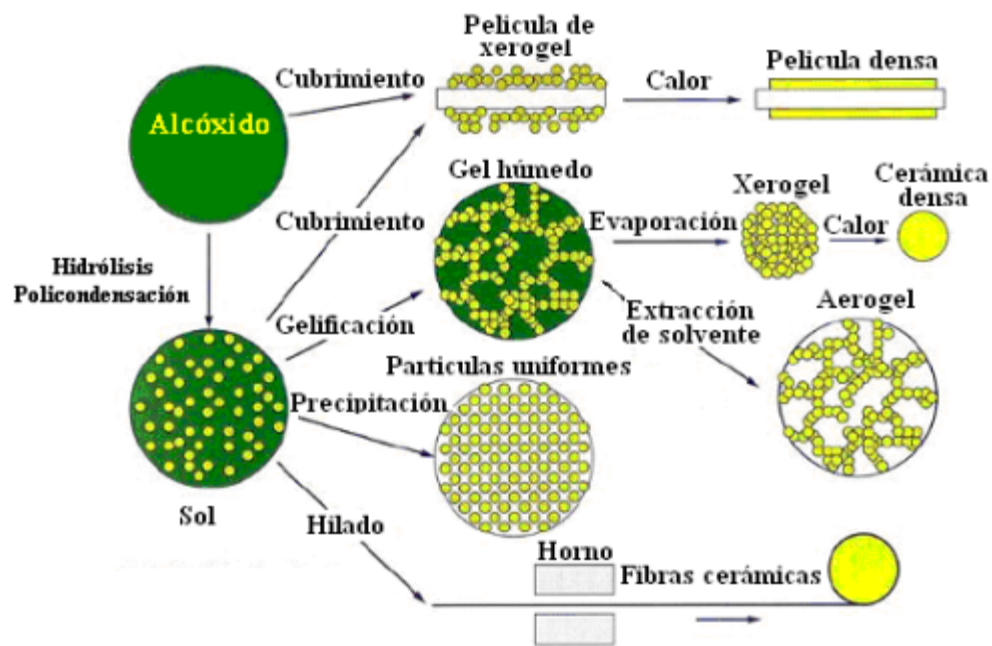
Las primeras síntesis de materiales mesoporosos fueron desarrolladas por Toyota y Mobil, que descubrieron tamices moleculares mesoporosos altamente ordenados, conocidos como FSM y MCM [4, 5] con tamaños de poro en el intervalo de 2-10 nm, de manera general dependiendo de los materiales utilizados y variando las condiciones de síntesis se pueden obtener diferentes tamaños de poro, tipos de estructura ordenada y morfología de partícula.

### 6.2 SÍNTESIS DE MATERIALES POROSOS. PROCESO SOL-GEL

En términos generales se puede decir que el proceso sol-gel envuelve la transición desde un sistema líquido, un sol (principalmente coloidal), a una fase sólida, gel. El “sol” es la

dispersión de partículas coloidales en un líquido. Un “gel” es una red rígida porosa interconectada por cadenas poliméricas cuya longitud media es mayor que un micrómetro. Los materiales empleados para la preparación del sol son sales metálicas inorgánicas o alcóxidos de metales. En el proceso sol-gel, el precursor está sujeto a una serie de reacciones de hidrólisis y polimerización - condensación para formar una suspensión coloidal o sol. Cuando se envejece el sol se forma un gel húmedo y con el posterior secado y tratamiento térmico dicho gel es convertido en una cerámica densa o en partículas de cristal. Siendo entonces un proceso de hidrólisis- gelificación –envejecido – secado y densificación, Figura 1. [33]

**Figura 1. Esquema del proceso Sol-Gel**



Fuente: John A. Posada Duque \*

\* Imagen tomada del trabajo de tesis titulado: “Aumento de la resistencia térmica de una estructura ácido sulfónica para la obtención de acetato de n-butilo por Destilación reactiva” Autor: John A. Posada Duque

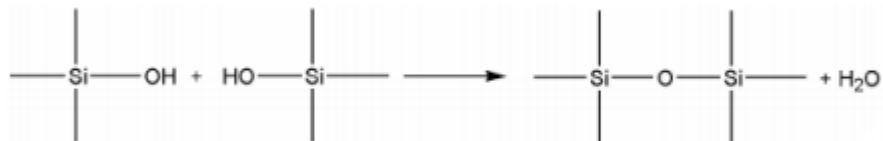
Los materiales porosos con base silicio pueden ser producidos a partir del proceso sol-gel, utilizando como precursores alcóxidos de silicio orgánicos, involucrando reacciones de hidrólisis y condensación de tetraalcóxidos de silicio en presencia de agua y un catalizador.

En primer lugar, los ácidos son producidos mediante la hidrólisis de los alcóxidos de silicio (Reacción 1). Entonces, cada uno de los ácidos sufre auto-condensación (Reacción 2), o condensación con un alcóxido (Reacción 3). Los precursores de alcóxido de silicio más comúnmente usados son el Tetraetilortosilicato (TEOS) y el Tetrametilortosilicato (TMOS).

### Reacción 1. Hidrólisis de los alcóxidos de silicio



### Reacción 2. Condensación de alcóxidos



### Reacción 3. Condensación empleando un R-alcóxido de silicio



La porosidad de la sílice preparada por este método se ve fuertemente afectada por la composición y tipo del precursor de silicio, temperatura, pH, tiempo de gelación,

condiciones de envejecido y secado. La catálisis fuertemente ácida produce geles entrecruzados, que pueden compactarse fácilmente durante el proceso de secado, produciendo xerogeles. Para altos valores de pH las partículas de sílice condensadas son cargadas negativamente y por consiguiente se rechazan entre sí. A medida que aumenta el pH la solubilidad va incrementando y el crecimiento ocurre típicamente a través de la maduración de Ostwald. Es decir, el crecimiento tiene lugar por la adición preferencial de monómeros sobre las partículas condensadas, permitiéndoles formar agregados. Por último, dependiendo de los requerimientos y los posibles usos de las sílices, se pueden preparar con variadas morfologías para partículas, monolitos, fibras, películas delgadas y membranas [20].

### 6.3 LÍQUIDOS IÓNICOS, LI

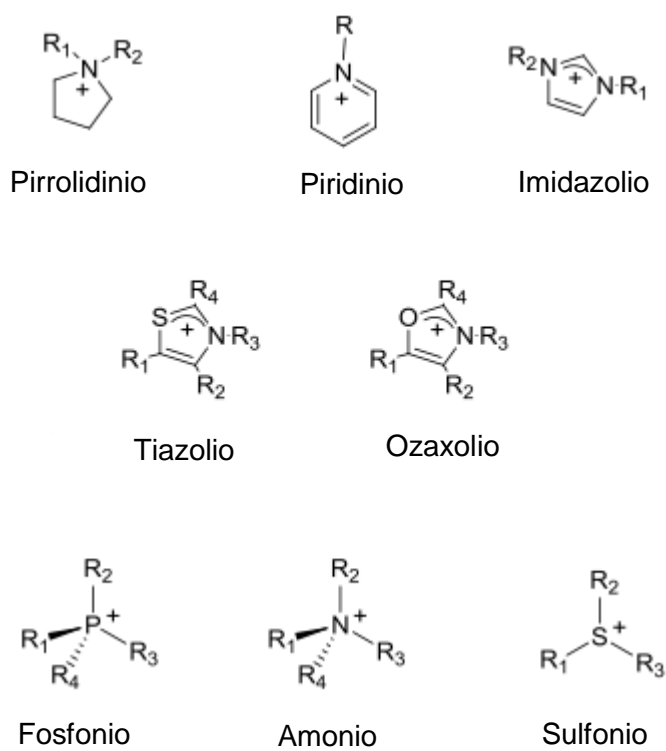
Por definición un Líquido Iónico es una sal con una temperatura de fusión por debajo de la temperatura de ebullición del agua. Entre las propiedades fisicoquímicas de estos compuestos se destacan su despreciable presión de vapor, escasa inflamabilidad, alta estabilidad térmica-química y capacidad para disolver gran variedad de compuestos, incluso gases [34].

Las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos varían dependiendo tanto de la parte aniónica como catiónica que lo conforman. Por lo general, la mayoría de los líquidos iónicos presentan un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico poliatómico. La figura 2 muestra algunos de los cationes más comunes.

En cuanto a la parte aniónica, existe gran variedad de aniones que pueden formar parte de los líquidos iónicos entre los que se pueden destacar  $[\text{BF}_4]^-$ ,  $[\text{PF}_6]^-$ ,  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ ,  $[\text{OTf}]^-$  y  $[\text{NO}_3]^-$  [35].

Algunas de las aplicaciones de los LI son: su uso como disolventes en síntesis orgánica, organometálica y catálisis, electrolitos en electroquímica, en pilas solares y de combustible, lubricantes, fases estacionarias en cromatografía, matrices para espectrometría de masas y soportes para inmovilización entre otros [13].

**Figura 2. Cationes comunes de los Líquidos Iónicos.**



Fuente: P.J. Dyson, T.J. Geldbach \*

## 6.4 INMOVILIZACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS

El uso en procesos industriales de líquidos iónicos presenta grandes ventajas debido a sus propiedades, pero su alto costo y las grandes cantidades necesarias para su implementación los hacen inviables para aplicaciones a gran escala. Por lo cual se ha planteado la inmovilización de estos compuestos en matrices sólidas que permitan disminuir su cantidad y a su vez su alto costo; mostrando sus principales aplicaciones en catálisis y procesos de separación.

---

\* Imagen tomada del Capítulo uno del libro titulado: Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids, Series: Catalysis by Metal Complexes, Vol. 29. Autores: P.J. Dyson, T.J. Geldbach.

**6.4.1 Métodos de inmovilización Existen diversos métodos para inmovilizar LIs sobre materiales porosos con el interés de incrementar las potenciales aplicaciones [36]:**

- (1) Adsorción de las especies orgánicas en los poros del soporte sólido;
- (2) Construcción de la molécula orgánica pieza por pieza en los confines de las cavidades del soporte sólido (técnica “ship-in-bottle”);
- (3) Enlace de la funcionalidad deseada al soporte sólido por la formación de enlaces covalentes; y
- (4) Síntesis directa sobre el compuesto híbrido final.

Estas últimas dos, están basadas en la formación de enlaces covalentes y la funcionalización de estructuras porosas, conocidas como: la técnica de anclaje post-síntesis *grafting* [37] y la técnica de un paso co-condensación one-pot, respectivamente [8].

Para el caso en particular cuando se utiliza una matriz de sílice porosa, en el método de incorporación post-síntesis *grafting*, la superficie de la sílice inorgánica a través de la reacción de sililación, acopla así los grupos orgánicos directamente a la superficie de los grupos silanol aislados ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) y geminales ( $=\text{Si}-(\text{OH})_2$ ) [38]. Por otra parte, el método de funcionalización en un paso one-pot, consiste en la co-condensación de los precursores siloxanos y organosiloxanos en presencia de un agente controlador de la estructura [39]. Ambas rutas de funcionalización tienen ventajas y desventajas. El método de síntesis directa, generalmente permite un cubrimiento uniforme de los grupos orgánicos en la superficie del material y provee un mejor control sobre la cantidad de grupos orgánicos incorporados en la estructura; sin embargo, los productos obtenidos por el método *grafting* con frecuencia presentan una estructura mejor definida y más estable que los materiales obtenidos por el método de síntesis directa de co-condensación [20].

En la actualidad se han reportado numerosos procedimientos para anclar un material a un soporte con el objetivo de preparar diferentes tipos de catalizadores, entre ellos: deposición, precipitación y co-precipitación, formación de gel y extracción selectiva.

Para la deposición es importante destacar la impregnación como técnica común en la fabricación de catalizadores. La impregnación se lleva a cabo mediante la puesta en contacto del material soporte con una disolución de la molécula activa. La impregnación se considera seca cuando la cantidad de disolvente es justa para llenar los poros del material, y húmeda cuando existe un exceso de disolvente. En el caso de impregnación húmeda, se requiere de una etapa posterior de evaporación del disolvente [40].

Los catalizadores heterogéneos tradicionales están limitados por la naturaleza de sus sitios activos y por el alcance de las reacciones que pueden llevarse a cabo. Adicionalmente, existen catalizadores orgánicos solubles que pueden ser utilizados en una gran variedad de reacciones, en las cuales los catalizadores sólidos tradicionales presentan una serie de inconvenientes como la inestabilidad, pequeñas áreas superficiales, desactivación, dificultad para ser recuperados del medio de reacción o la hidrofobicidad de las estructuras poliméricas. Razones como éstas hacen que la inmovilización de las estructuras orgánicas en soportes sólidos tome importancia; así, el objetivo es sintetizar catalizadores sólidos híbridos con Líquidos Iónicos de carácter orgánico-inorgánico que permitan superar inconvenientes de tipo económico y ambiental, fundamentado en criterios de síntesis de materiales para la aplicación en procesos a escala industrial [21].

## 7. METODOLOGÍA

### 7.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO

**7.1.1 Soporte de sílice con estructura meso y macroporosa** Los reactivos químicos utilizados para la síntesis de sílice se adquirieron de Merck S.A. El dióxido de silicio fue preparado por el método Sol-Gel [41] empleando tetraetilortosilicato –TEOS- como precursor silíceo [42] y fluoruro de sodio como catalizador –NaF- [43] en medio ácido [44]. Obteniendo un gel el cual fue solidificado y secado en un horno (Thermo Electron Corporation) a 100°C.

El sólido resultante fue calcinado a 450°C en una mufla (Industrias Terrigeno – 220 voltios) obteniendo un sólido blanco de dióxido de silicio el cual se pulverizó en un mortero de ágata.

Para la caracterización del soporte se utilizaron técnicas de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) para corroborar la presencia cualitativa del grupo funcional característico del SiO<sub>2</sub> empleando un equipo Tensor 27 Bruker utilizando una celda de ATR; la técnica de rayos X se usó para determinar cristalinidad, pureza y número de fases presentes en un difractómetro de polvo marca BRUKER modelo D8 ADVANCE equipado con un monocromador de grafito de radiación CuK $\alpha$ 1 operado con un barrido a pasos 40 kV y 30 mA. Las muestras fueron previamente pulverizadas a 38  $\mu$ m y montadas en un portamuestra de aluminio mediante la técnica de llenado frontal.

Se realizó un análisis cuantitativo empleando curvas de calibración mediante el método QUANT-EXPRESS (Parámetros Fundamentales) en un espectrómetro secuencial de Fluorescencia de rayos-X de longitud de onda dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER con detector de Centelleo utilizando un tubo de Rodio (Rh) como fuente de rayos X.

La caracterización morfológica del dióxido de silicio sintetizado se llevó a cabo utilizando un equipo QUANTA FEG 650 (FEI) con detector LFD (Large Field Detector), a 7 kV equipado con un analizador de energía dispersiva de rayos X.

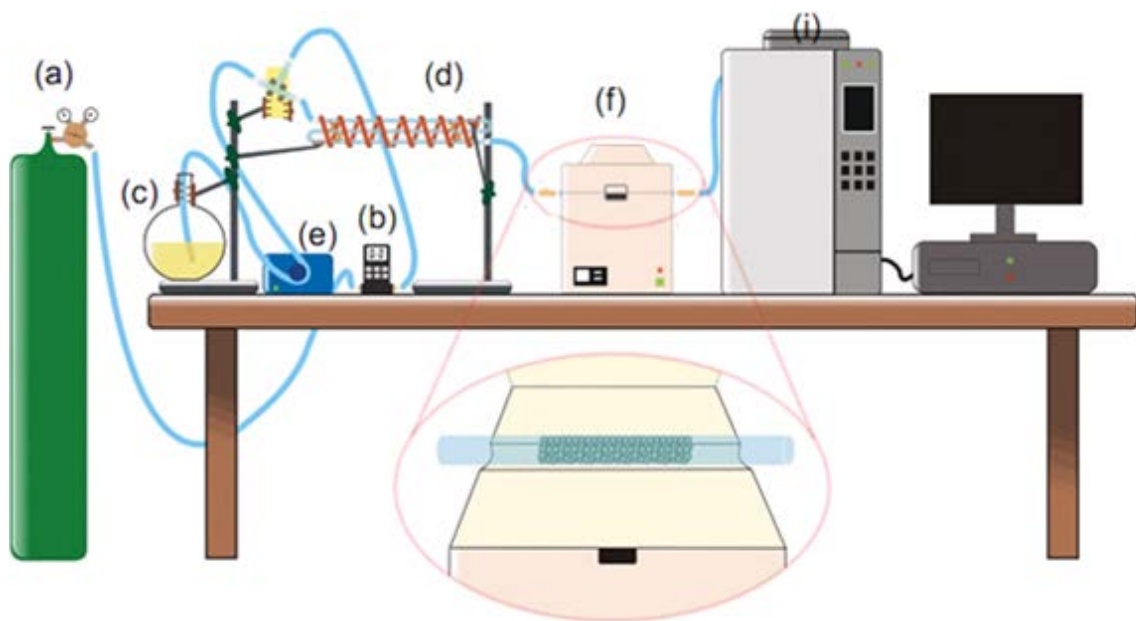
**7.1.2 Síntesis y caracterización del Líquido Iónico Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil) propilimidazolio** La síntesis del Líquido Iónico anclado a la matriz de sílice y posterior deshidratación se realizó empleando un mecanismo de síntesis orgánica para el cual los reactivos empleados fueron adquiridos de Merck S.A. El Cloruro de 1-etil-3(trimetoxisilil) propilimidazolio se sintetizó llevando a reacción cantidades estequiométricas de 1-metilimidazolio (Cas No. 616-47-7) y (3-cloropropil)trimetoxisilano (Cas No. 2530-87-2) en atmósfera de nitrógeno [45, 46]. El crudo obtenido fue lavado y secado al vacío.

El compuesto iónico sintetizado fue caracterizado por espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) empleando una celda de transmisión de cloruro de sodio para líquidos, garantizando la presencia de grupos funcionales basados en el catión imidazolio disustituido con radical alquílico y por técnicas espectrométricas de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) y Masas, confirmando la formación de enlaces moleculares característicos del compuesto de interés.

Se empleó la técnica de Resonancia Magnética Nuclear de protones (RMN-<sup>1</sup>H) en un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 MHz Ultrashield. El estudio por masas se realizó empleando la técnica LDI (Laser Desorption and Ionization) y por análisis MALDI con matriz de CHCA (ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinámico) a través un equipo Bruker Ultraflex extreme MALDI TOF-TOF (Bruker Daltonics, Billerica, MA).

**7.1.3 Proceso de anclaje: Líquido Iónico – Sílice** El proceso de anclaje realizado se conoce como inmovilización tipo “*grafted*” donde se busca formación de un enlace covalente entre el grupo silil del LI y los hidroxilos superficiales del soporte activo el sistema meso-estructurado en este caso SiO<sub>2</sub> [20].

**Figura 3. Montaje experimental para la deshidratación de etanol**



Fuente: Duban F. García Navas\*

## 7.2 MONTAJE Y REACCIÓN DE DESHIDRATACIÓN

La Figura 3 muestra el montaje experimental utilizado para llevar a cabo la reacción de deshidratación de etanol. El etanol empleado con 6,55% de humedad es llevado del reservorio (c) al evaporador (d) empleando una bomba peristáltica (e) y un flujo controlado de nitrógeno gaseoso (a) –controlador másico AlicatScientific 16 Series (b)-. La mezcla nitrógeno/etanol pasa al reactor, el cual reposa en un horno Thermo Scientific Linderberg Blue L (f) con temperatura controlada. El sistema es acoplado a un Cromatógrafo Shimadzu GC-2014 (i) con detector FID y una columna capilar apolar BP-1 marca SGE (30m x 0.3mm x 0.5 $\mu$ m), con fase estacionaria de 100% dimetilpolisiloxano, mediante una válvula de seis vías –columna para el análisis de alcoholes como el etanol según Norma

---

\* Imagen tomada del trabajo de tesis titulado “Estudio cinético de la síntesis de butanol a partir de etanol en un proceso catalizado sobre hidroxiapatita. Autor: Duban F. García Navas”

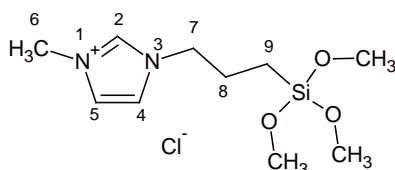
ASTM D5501-04, Standard Test Method for Determination of Ethanol Content of Denatured Fuel Ethanol by Gas Chromatography- [47].

## 8. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 8.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIAL COMPUESTO

**8.1.1 Síntesis del Líquido Iónico Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil)propilimidazolio [PMIM][Cl]** Con el fin de obtener la molécula de [PMIM][Cl] capaz de deshidratar el alcohol carburante en una etapa posterior del desarrollo metodológico, se empleó un proceso de síntesis orgánica reportado en la literatura para moléculas de actividad similar [1]. Basado en trabajos previos [48, 45] de producción de Líquidos Iónicos se sintetizó el Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio [PMIM][Cl], Figura 4.

**Figura 4. Estructura química del Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio [PMIM][Cl]**

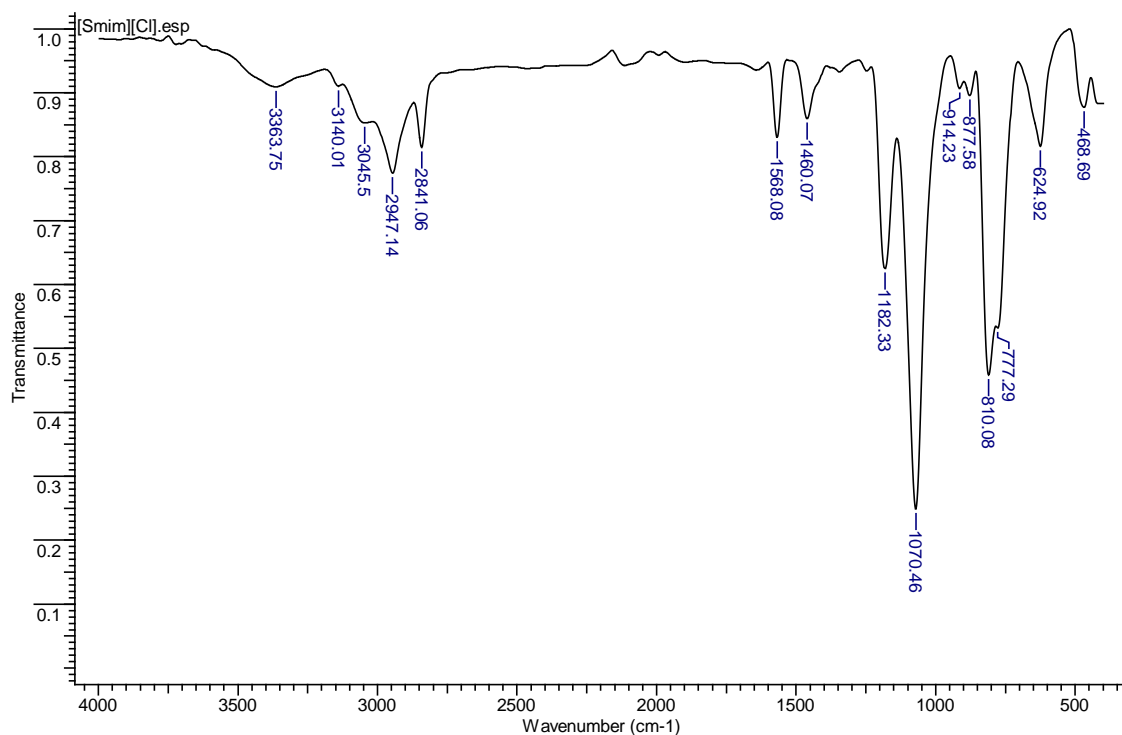


**8.1.2 Caracterización del Líquido iónico sintetizado** Con el fin de comprobar que el líquido iónico sintetizado corresponde al [PMIM]Cl se llevó a cabo un proceso de caracterización exhaustivo, la primera técnica analítica empleada fue Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR). La Figura 5, muestra las señales de todos los grupos funcionales presentes en la molécula del LI como modos vibracionales, las cuales son representadas por bandas en el espectro que aparecen consignados en la Tabla 1. La interpretación del espectro FTIR permite afirmar que los diferentes grupos funcionales presentes en el cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisilil)propilimidazolio están presentes en la muestra sintetizada.

Basados en la revisión bibliográfica adelantada no se encontró reportado el uso del Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio en investigación o en aplicaciones a

nivel industrial como es el caso de otros compuestos de esta familia [49, 50] razón por la cual no se encuentra caracterización estructural, fisicoquímica y/o propiedades en la literatura que sirvan como base de comparación.

**Figura 5. Espectro Infrarrojo de Cloruro de 1-metil-3-(trimetoxisililpropil)imidazolio sintetizado**



**Tabla 1. Modos de Vibración para las estructuras moleculares presentes en la molécula de [PMIM][Cl]**

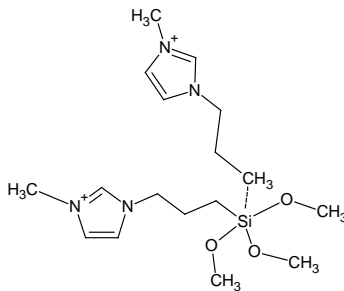
FT-IR				
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
<b>[PMIM][Cl]</b>	<b>3363</b>	V <sub>SS</sub> HOH	<b>1182</b>	V <sub>SS</sub> Si-O-CH <sub>3</sub>
	<b>3140</b>	V <sub>SS</sub> HC(4)-C(5)H	<b>1070</b>	V <sub>AS</sub> Si-O-CH <sub>3</sub>
	<b>2947</b>	V <sub>AS</sub> H <sub>2</sub> C(9)	<b>914</b>	V <sub>SS</sub> C(9)-O-Si
	<b>2841</b>	V <sub>SS</sub> H <sub>2</sub> C(9)-H <sub>3</sub> C(10)	<b>810</b>	V <sub>SS</sub> Si-C(9)H <sub>2</sub>

	<b>1568</b>	V <sub>SS</sub> menor HC(4)- C(5)H	<b>777</b>	Si-C(9)H / V <sub>AS</sub> menor HC(4)-C(5)H
	<b>1460</b>	V <sub>AS</sub> H3C(6)	<b>624</b>	V <sub>SS</sub> menor HC(2)

Una vez realizado el análisis del espectro FTIR, el Líquido Iónico fue caracterizado por Resonancia Magnética Nuclear de Protones (<sup>1</sup>H-RMN), el espectro obtenido permitió hacer la asignación de las señales a cada grupo de protones presentes en la estructura molecular, Figura 6.

Se encontró al integrar las señales obtenidas que hay una duplicación en una parte de la molécula, la interpretación a esta observación es que debió ocurrir la formación de un clúster de la misma en solución, Figura 7, lo cual generó la superposición de los dos grupos de señales y por ende una multiplicidad no definida de las mismas. Figura 6, <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, D<sub>2</sub>O) δ (8.67, 2H) δ (7.56-7.29, 2H) δ(4.13, 4H) δ (3.82, 6H) δ (3.54-3.36, 2H) δ (3.25, 9H) δ (1.87, 4H) δ (0.73-0.46, 4H). La formación de este clúster se comprobó al realizar el análisis por Espectrometría de Masas, en donde se encuentra una relación m/z de 369 que está acorde a la estructura propuesta en la Figura 7 sin los dos contra-iones de cloro, Figura 10.

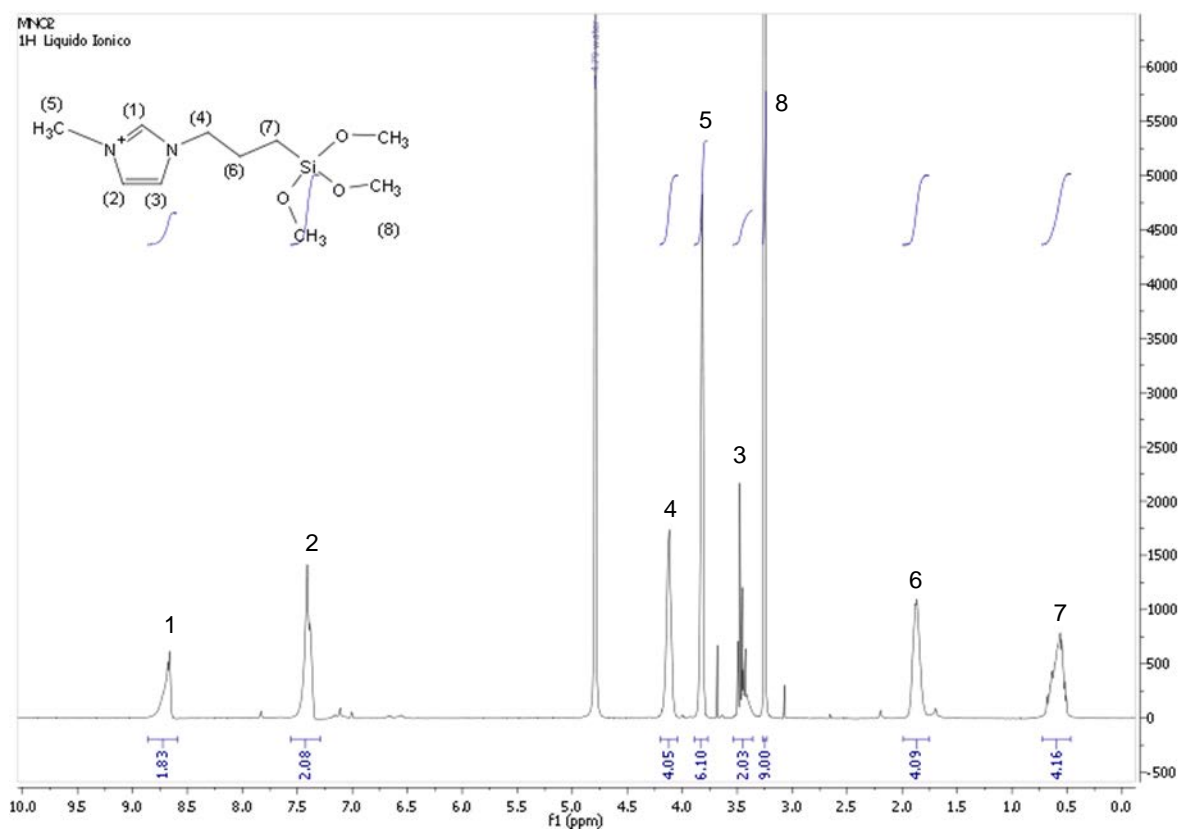
**Figura 6. Estructura propuesta para el Cluster [PMIM][Cl] en solución**



El líquido iónico pesa 280Da, sin embargo no se esperaba observar en el espectro LDI el ion 280m/z debido a que esta especie está neutralizada por el contra-ion cloro y tiene carga total cero. El espectro LDI de la Figura 8, muestra la señal 245m/z que corresponde

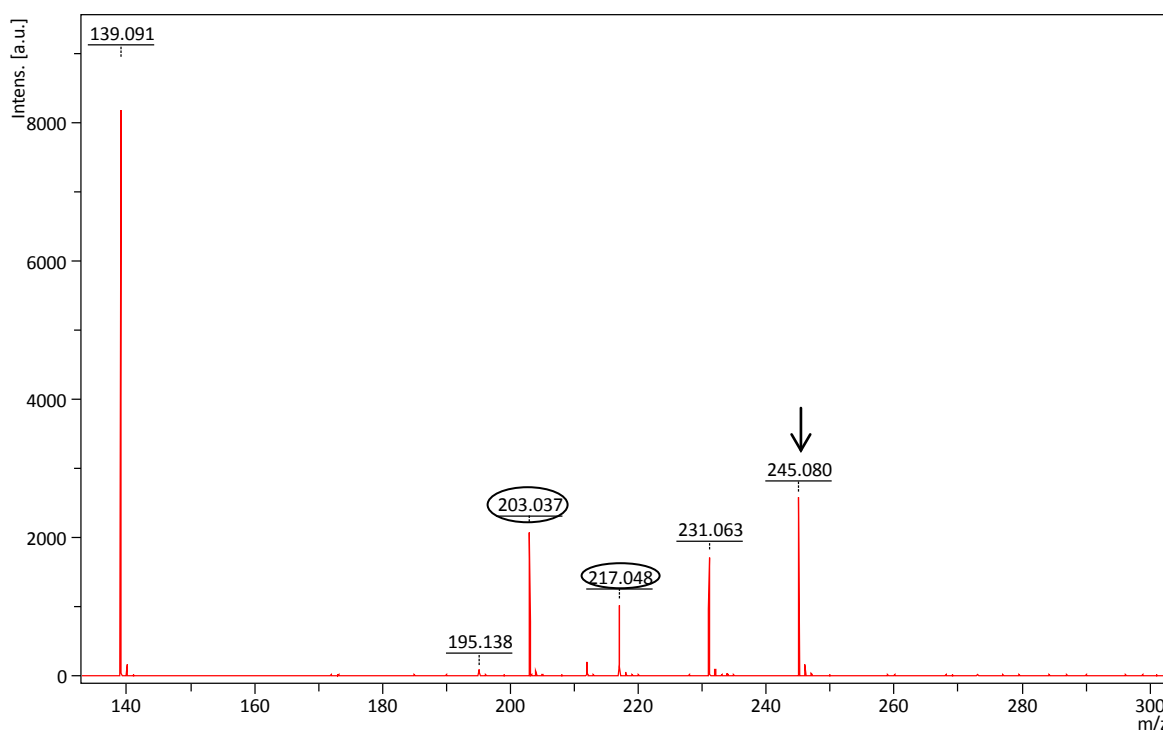
al líquido iónico menos 35 unidades de masa que corresponde a la pérdida del contra-ion cloro.

**Figura 7. Espectro RMN de protones del [PMIM][Cl] sintetizado**



Para el análisis MALDI se debió considerar que al tener el líquido iónico una masa baja, estas señales se superponen con las señales que genera la matriz MALDI empleada de CHCA (ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinámico) que también presenta señales en masas bajas, para solucionar este inconveniente se tomaron los espectros MALDI de la matriz CHCA más el líquido iónico y el de la matriz CHCA sin muestra y se restaron, de esta forma es posible determinar cuáles señales son características del líquido iónico.

**Figura 8. Espectro LDI de [PMIM][Cl] acercamiento de 130Da a 300Da**



Los espectros de CHCA más Líquido iónico corresponden a los espectros en la parte superior y los espectros del CHCA sin muestra corresponden a espectros de la parte inferior, Figuras 9 y 10.

Se observa en los espectros de las figuras 9 y 10 las mismas señales que en los espectros LDI que corresponden a 139m/z, 203m/z y 245m/z, mostrando un efecto de la matriz CHCA en la disminución de la señal 245 m/z en los espectros MALDI que no se ve en LDI, figura 8. Y adicional hay aparición de la señal a 369 m/z que corresponde a la formación de un clúster de la molécula al estar en solución como ya se había mencionado en el análisis por RMN, Figura 10.

Figura 9. Espectro MALDI del Cluster formado de [PMIM][Cl] de 130 a 300Da

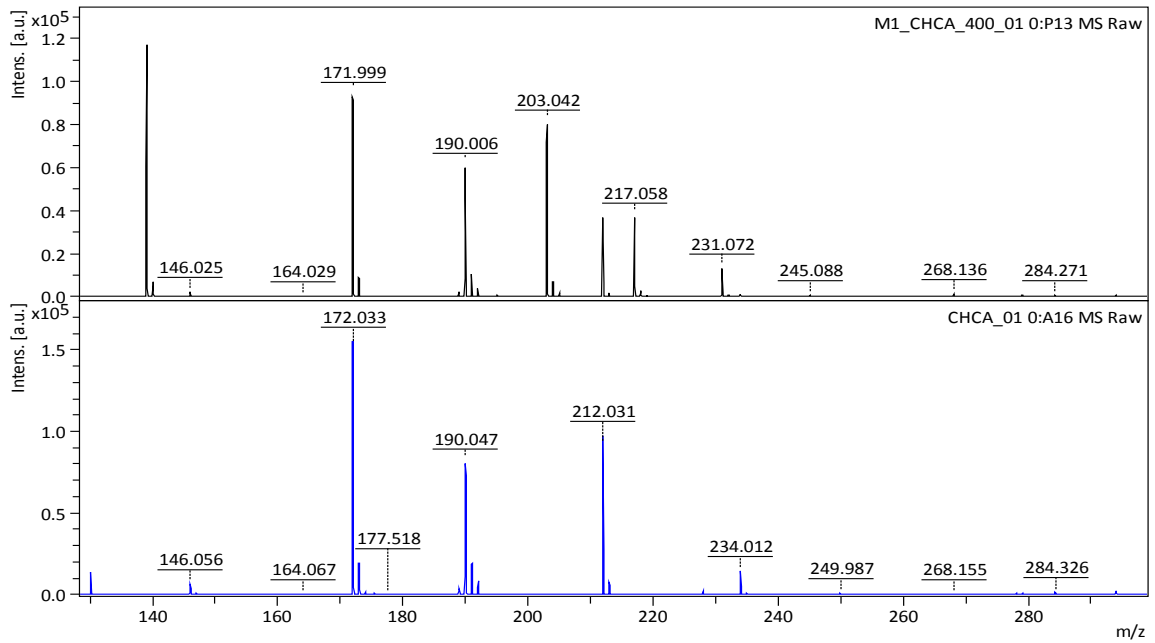
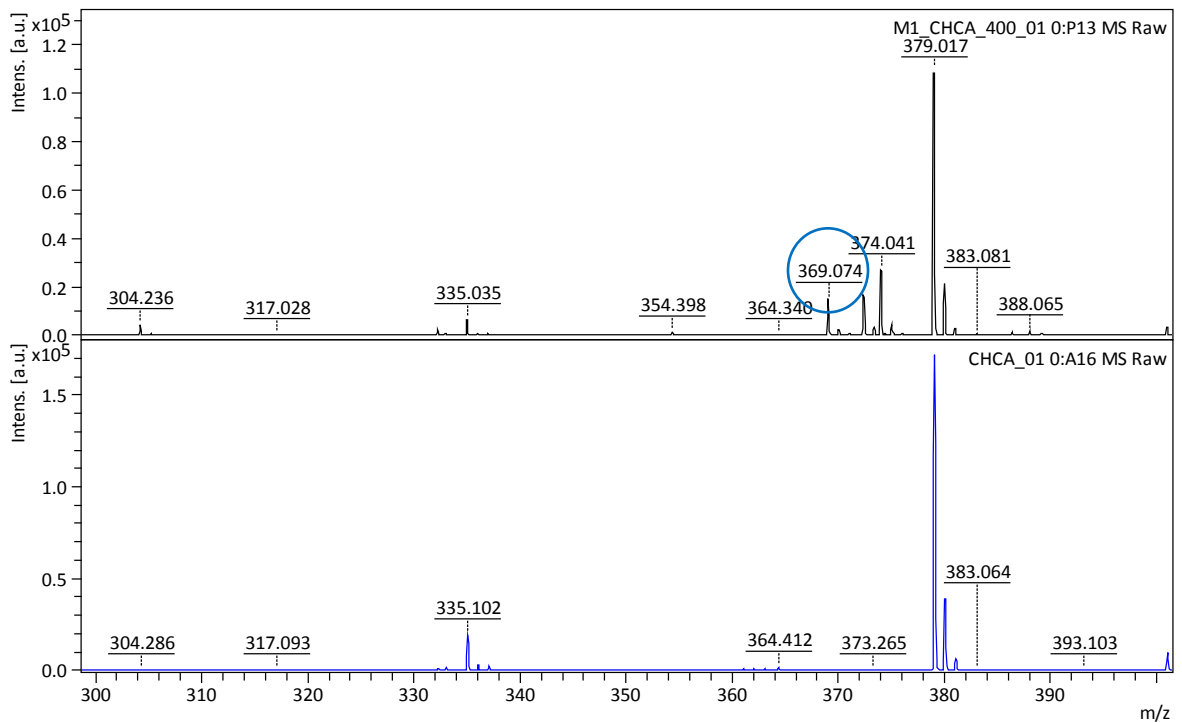


Figura 10. Espectro MALDI del Cluster formado de 300Da a 400Da



Toda la caracterización espectroscópica y espectrométrica realizada al compuesto permitió concluir que efectivamente se sintetizó el Líquido Iónico [PMIM][Cl], el análisis por masas confirmó la formación de un *cluster* del LI en solución lo cual ya ha sido reportado para algunas sales dado el efecto de la fase líquida [73].

**8.1.3 Síntesis del dióxido de silicio SiO<sub>2</sub>** En la segunda etapa metodológica el objetivo era sintetizar el dióxido de silicio que se pretendía usar como matriz para el LI, para lo cual se empleó el proceso sol-gel descrito en el numeral 7.1.1. Este tiene un mecanismo de síntesis de dos etapas: la primera lleva a la formación de micelas híbridas generadas por la interacción entre el glicerol y los silicatos –provenientes del TEOS- disueltos a pH controlado y la segunda consiste en la reacción de condensación de sílice inducida por la adición de sal de NaF, iniciador de la reacción de poli-condensación y precursor de materiales con características meso-estructurales.

Para el diseño experimental se evaluaron las siguientes variables: ácido empleado, pH de la reacción, relación TEOS:Glicerol y temperatura de secado del gel. Para esto se utilizó un diseño de tipo Multi-factor Categórico con 4 factores de entrada y uno de respuesta, Tabla 2.

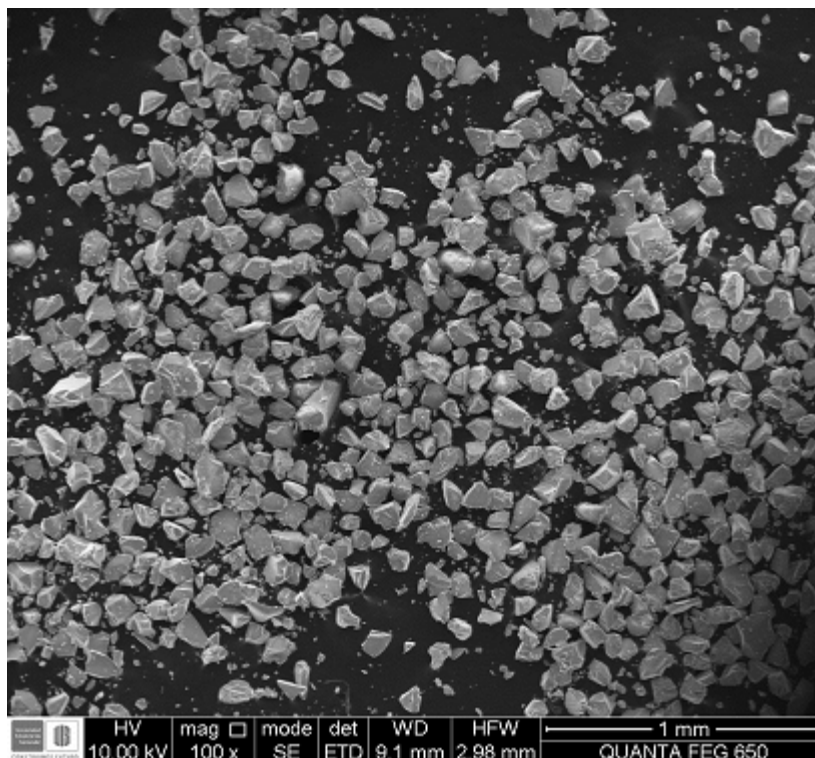
**Tabla 2. Factores Experimentales empleados en el diseño experimental propuesto para la síntesis del SiO<sub>2</sub>**

<b>Factor de entrada</b>	<b>Nivel</b>	<b>Unidades</b>
pH	3	2, 4, 6
TEOS: Glicerol	4	1:2 / 1:4 / 1:6 / 1:8
Ácido	2	HCl / CH <sub>3</sub> COOH
Temperatura de secado	2	Caliente / Temperatura ambiente
<b>Factor de Respuesta</b>		Síntesis de SiO <sub>2</sub> poroso

Para obtener una buena interacción entre el glicerol y los silicatos es necesario el manejo de una cinética de reacción lenta, proceso que ya ha sido reportado en la literatura [51,

52] y que se consigue a bajas concentraciones de NaF; por lo cual esta sal no fue considerada como una variable y se tomó una mínima cantidad requerida para dar inicio a la reacción.

**Figura 11. Imágenes SEM de las partículas de SiO<sub>2</sub> sintetizadas a 1mm**

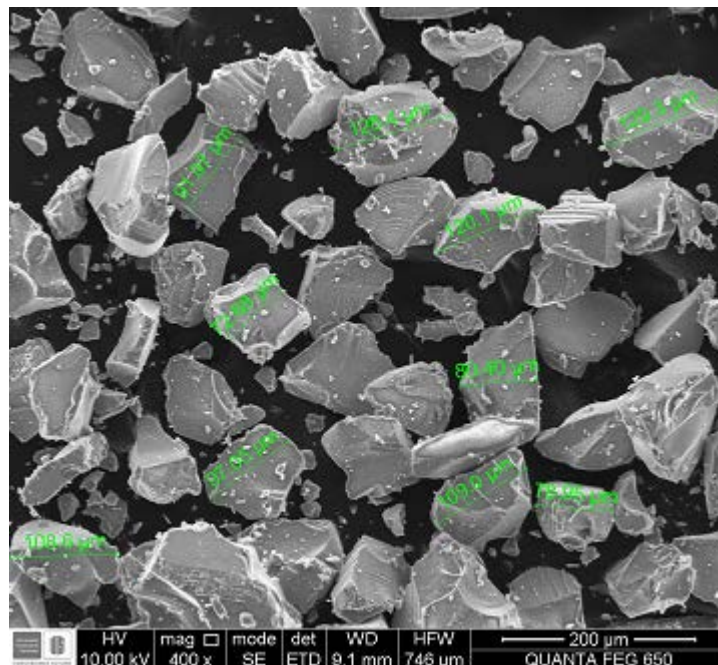


Los experimentos se llevaron a cabo por triplicado para un total de 48 en cada bloque, es decir, 144 experimentos en total. Se encontró que las mejores condiciones de síntesis se desarrollaron en CH<sub>3</sub>COOH a un pH de 2, una relación molar TEOS: Glicerol y NaF:TEOS 1:6 y 1:10, respectivamente y una temperatura de secado del material a 90°C por 12 horas, sintetizando un dióxido de silicio con un rendimiento del 85%.

Una vez sintetizado el material se realizó una caracterización morfológica para lo cual se empleó un microscopio de barrido electrónico (FE-SEM, QUANTA FEC 650) que posee un detector de electrones secundarios, mediante el modo STEM en condiciones de bajo

vacío. Dado que uno de los principales requisitos de esta técnica es que las muestras sean conductoras, para medir la intensidad de los electrones que barren la superficie de los analitos, las muestras de  $\text{SiO}_2$  fueron previamente secadas y recubiertas con oro mejorando la conducción y las condiciones de la imagen.

**Figura 12. Imágenes SEM de las partículas de  $\text{SiO}_2$  sintetizadas a 200  $\mu\text{m}$**



Las figuras 11 y 12, muestran imágenes de partículas amorfas de tamaño micrométrico de  $\text{SiO}_2$  a diferentes magnificaciones ópticas. La mayoría de partículas presentan un tamaño promedio entre 90 y 120  $\mu\text{m}$ , donde no se observa tendencia a la formación de agregados de partículas, lo que evidencia un adecuado secado del gel en el proceso, con un área superficial BET de 104.02  $\text{m}^2/\text{g}$  y un tamaño de poro de 28 nm.

El contenido de silicio se analizó cuantitativamente por Fluorescencia de Rayos X, los resultados mostraron un contenido de 44,65% de Silicio elemental presente en la muestra de  $\text{SiO}_2$ , además se evidencia la presencia de otros elementos como Sodio (Na),

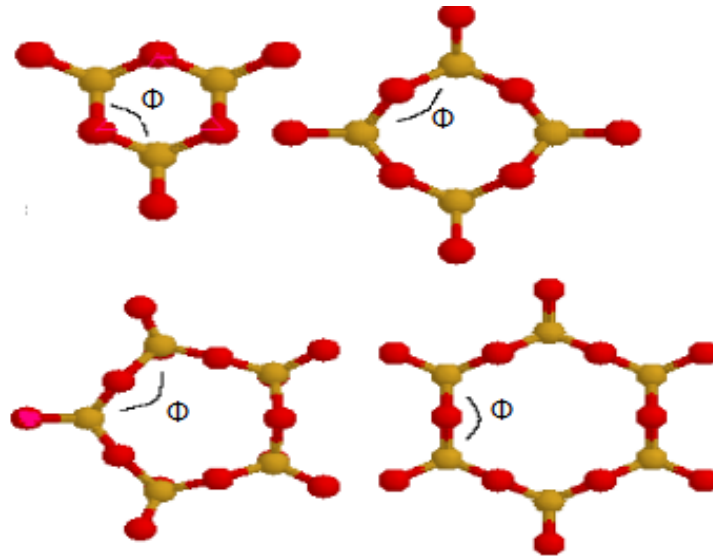
proveniente del catalizador NaF. Al comparar este resultado con el valor teórico correspondiente a 46,67%, se observa un porcentaje de error del 4,3% en la muestra sintetizada.

$$\frac{1 \text{ mol SiO}_2}{60 \text{ g}} * \frac{1 \text{ mol de Si}}{1 \text{ mol SiO}_2} * \frac{28 \text{ g}}{1 \text{ mol de Si}} = 0,4667 \text{ g de Si / g SiO}_2$$

Indicando que si un gramo de silicio equivale al 100% del total este gramo contendrá 46,67% de Si.

La Figura 14 muestra el espectro de dispersión Raman del SiO<sub>2</sub> sintetizado. Este espectro presenta una banda ancha alrededor de los 400 cm<sup>-1</sup> asociada a movimientos vibracionales simétricos de estiramiento de los átomos de oxígeno debido a que los ángulos de los enlaces Si-O-Si están ampliamente distribuidos por toda la estructura.

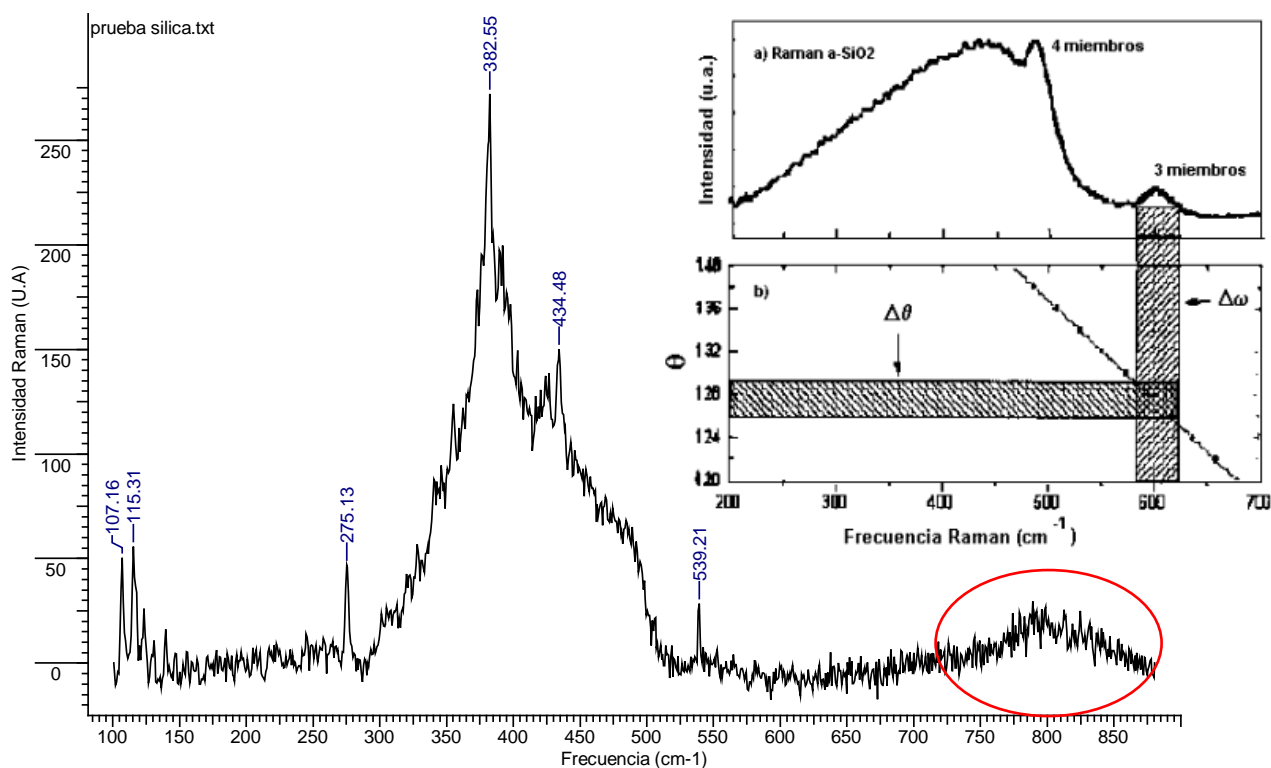
**Figura 13. Anillos de 3, 4, 5 y 6 miembros de SiO<sub>2</sub>**



En general los espectros Raman reflejan movimientos de los átomos en su entorno químico- Fuente: J. González-Hernández, J. F. Pérez-Robles<sup>1</sup> estructural, para este caso particular, de Si y O en coordinación tetraédrica de los anillos que forman la estructura

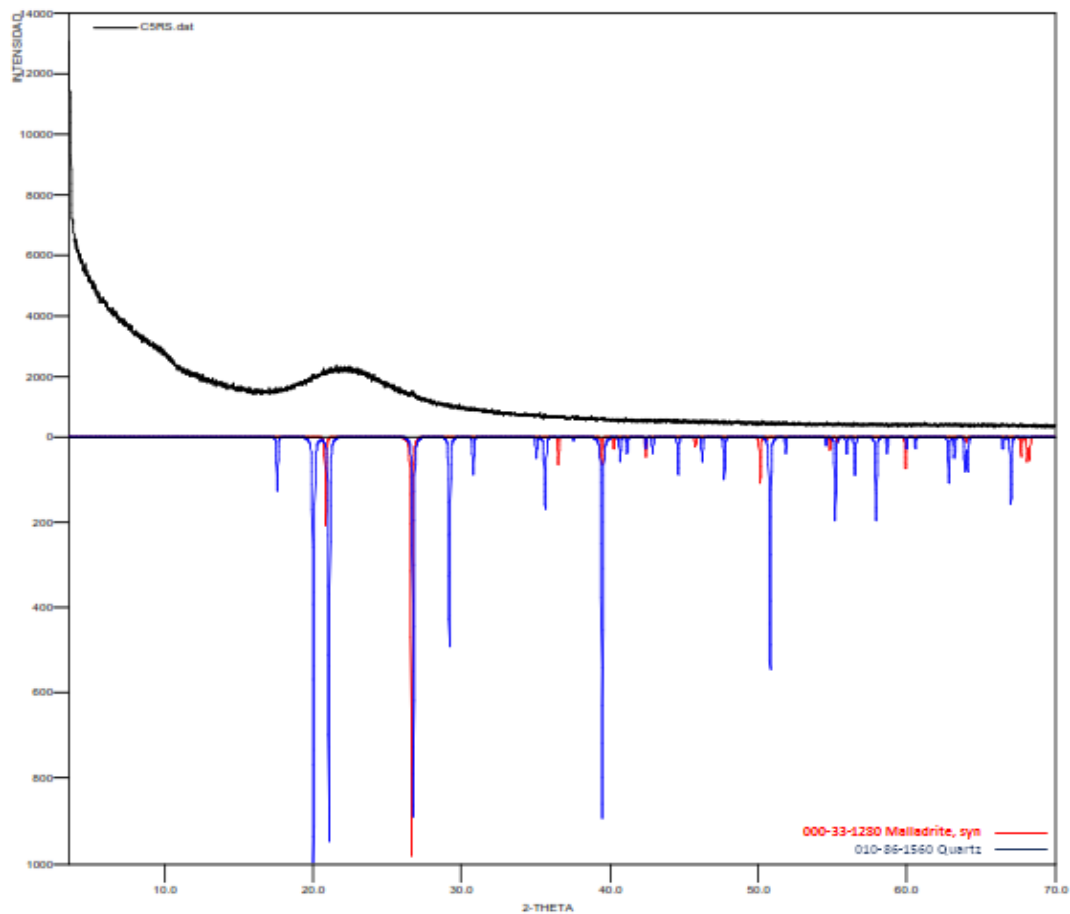
que llevan a las diferentes fases presentes en la sílice. Las líneas superiores a  $600\text{ cm}^{-1}$  poco definidas se encuentran en correlación con los enlaces Si-O intratetraédricos, mientras que la aparición de bandas por debajo de  $400\text{ cm}^{-1}$  se debe a los modos de los ángulos Si-O-Si intertetraédricos –torsión y deformación de las cadenas [53]. Las vibraciones responsables de las bandas en la región  $300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a unas de mayor fuerza, relacionadas con el número de miembros en los anillos formados por los tetraedros  $\text{SiO}_4$  en estructuras cíclicas, estableciendo que las estructuras de 6 miembros generalmente presentan un solo modo del mismo tipo por debajo de  $400\text{ cm}^{-1}$ , Figura 13.

**Figura 14. Espectro Raman  $\text{SiO}_2$  sintetizada.**



Por lo anterior y de acuerdo al espectro mostrado en la Figura 14, se establece que se sintetizó un material de  $\text{SiO}_2$  con anillos de 3,4 y 6 miembros que indica una estructura cristalina no definida de varias fases y por ende amorfa, lo cual se corroboró con el análisis por difracción de rayos X.

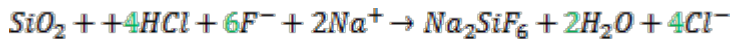
**Figura 15. Perfil de Difracción de Rayos-X del SiO<sub>2</sub> sintetizado**



El análisis cualitativo por Difracción de Rayos-X, Figura 15, mostró dos fases presentes en la muestra analizada, al comparar el resultado con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 del *International Center for Diffraction Data* (ICDD).

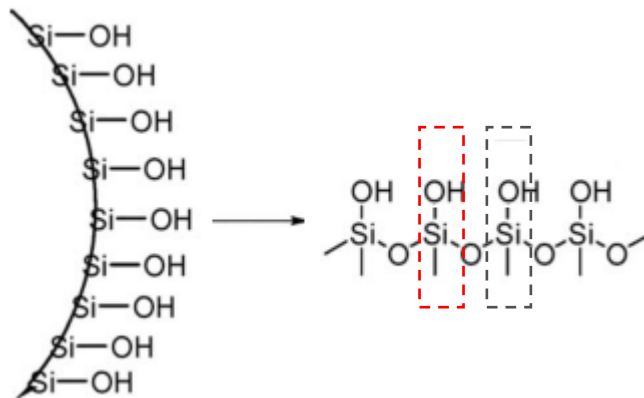
En la Figura 15, se observa un perfil caracterizado por una banda ancha y sin picos definidos propios de un compuesto amorfo. El análisis cualitativo mostró la presencia de SiO<sub>2</sub> en forma de Cuarzo, además la existencia de una segunda fase de un mineral conocido como Maladrita de fórmula molecular Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, producto de la reacción con el catalizador de NaF, Ecuación 1.

### Ecuación 1. Formación de $\text{Na}_2\text{SiF}_6$



La espectroscopia de RMN de  $^{29}\text{Si}$  provee información directa sobre la estructura de materiales de acuerdo al corrimiento químico. Este parámetro está influenciado directamente con el número de coordinación del silicio, donde para componentes en coordinación con el oxígeno como en este caso el dióxido de silicio, varía de a 50 ppm en adelante cuando se encuentran tetra-coordinados, penta-coordinado y hexa-coordinados.

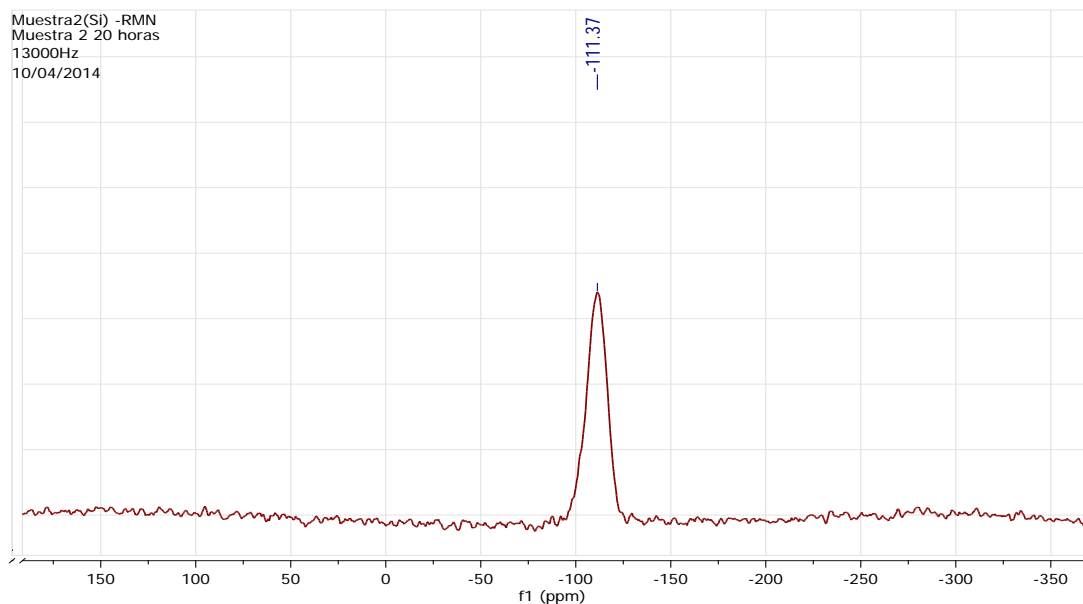
Figura 16. Condensación tipo  $\text{Q}^3$  para el  $\text{SiO}_2$



Fuente: El autor.

La notación Q es estándar para un átomo de silicio enlazado a un átomo de oxígeno, formando tetraedros de  $\text{SiO}_4$ . El superíndice  $n$ , indica el grado de condensación del tetraedro, es decir, el número de tetraedros al cual se une, a través de vértices que compartan, de  $\text{Q}^0$  a  $\text{Q}^4$  para tetraedros aislados hasta aquellos que comparten los cuatro vértices con otro tetraedro respectivamente [54].

**Figura 17. Espectro RMN –  $^{29}\text{Si}$ , muestra de  $\text{SiO}_2$  sintetizada**

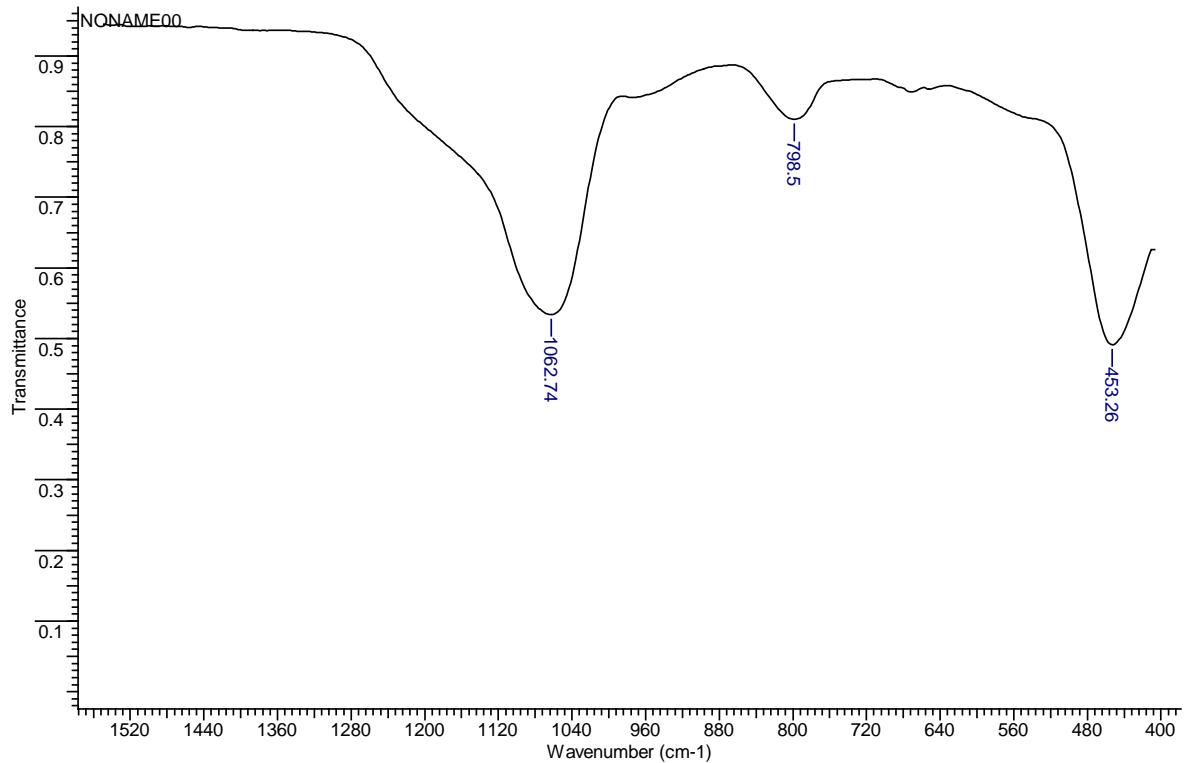


Para este caso en particular, la Figura 16, señala dos átomos específicos, en donde tres de los cuatro vértices que conforman el tetraedro del silicio están compartidos por uno similar, formando una condensación conocida como  $Q^3$ .

Cabe aclarar que las regiones de silicio no son exclusivas para cada tipo de condensación, por lo general éstas se solapan unas con otras, aunque la tendencia como es citado en la literatura es a que a mayor condensación de tetraedros, es decir, a mayor  $Q^n$ , la señal tiende a ppm más negativos, reportando corrimientos para  $Q^3$  entre los -90 y los -110 ppm como se observa en la figura 17 [7].

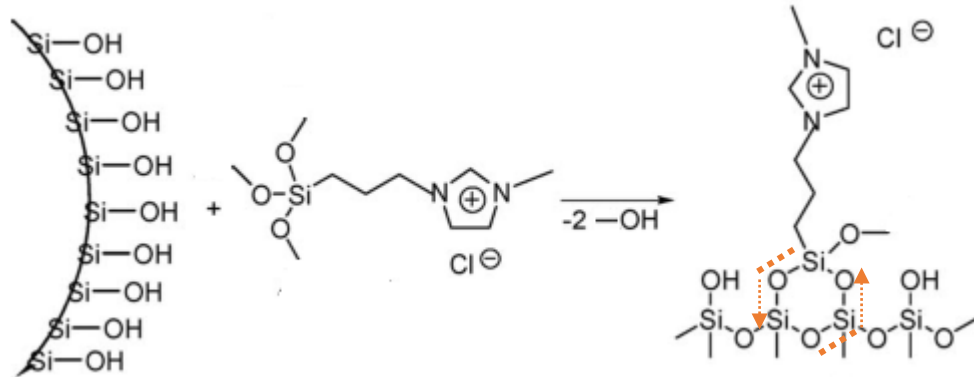
Adicional a esto, el espectro FTIR del silicio, Figura 18 muestra tres bandas principales de absorción características de esta molécula; a  $453\text{ cm}^{-1}$  aparece una banda asociada a las vibraciones de balanceo del átomo de oxígeno alrededor del eje que une los átomos de Si. El estiramiento simétrico del átomo de O a lo largo de la línea que biseca al eje formado por los dos átomos de Si aparece a los  $798\text{ cm}^{-1}$  y por último, la banda que queda y su hombro a altas frecuencias, se deben al movimiento asimétrico del estiramiento en el que el átomo de O se mueve hacia atrás y hacia adelante a lo largo de una línea paralela al eje que los une al átomo de silicio a  $1062\text{ cm}^{-1}$ . [55, 56]

**Figura 18. Espectro de FT-IR SiO<sub>2</sub> sintetizado**



**8.1.4 Preparación del material compuesto: Sílice – Líquido Iónico** La idea de preparar materiales heterogéneos soportando LI en un material de alta área superficial y buena resistencia mecánica como el SiO<sub>2</sub> es poder dispersar y aumentar el número de sitios activos accesibles para la deshidratación utilizando de manera más eficiente la capacidad extractiva del LI reduciendo la cantidad requerida. El LI en la superficie del SiO<sub>2</sub> proporciona un entorno homogéneo para la reacción de deshidratación, siendo macroscópicamente a la relación másica empleada (LI/SiO<sub>2</sub> = 0.2) un sólido seco, de fácil separación, manejo y aplicación en un reactor continuo de lecho fijo.

**Figura 19. Reacción esquemática de la inmovilización del LI en la superficie del SiO<sub>2</sub>**



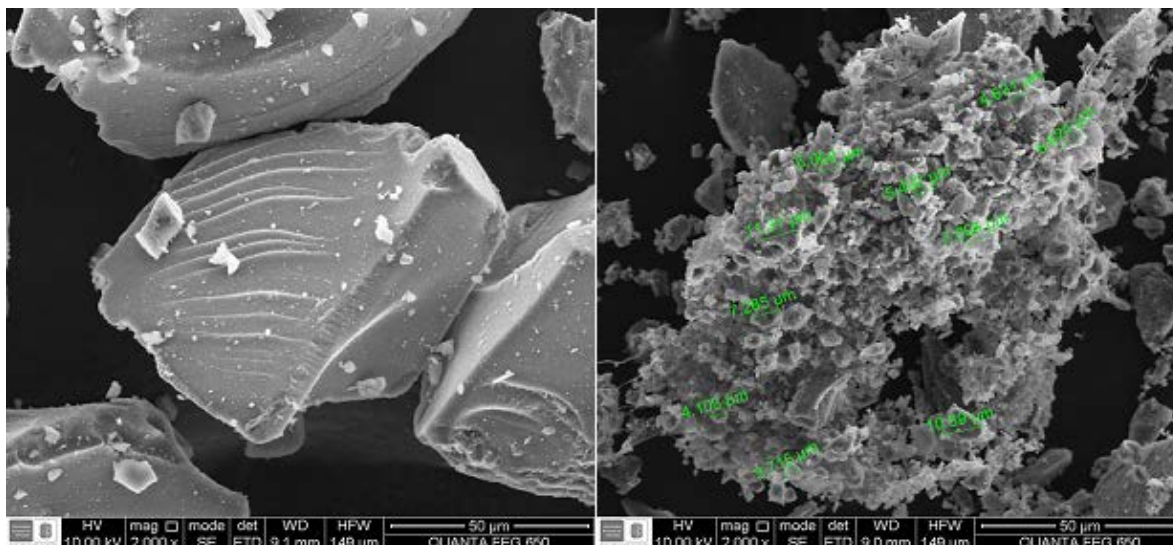
Una vez sintetizados tanto el LI y la matriz de SiO<sub>2</sub> el tercer paso en la metodología propuesta era llevar a cabo la inmovilización del LI sobre la matriz, la cual se llevó a cabo mediante la formación de un enlace covalente entre el LI y el dióxido de silicio a través de un proceso conocido como *grafting* por el confinamiento de éste en el material de soporte [57]. De acuerdo a lo establecido en el literal 6.1.3 y según lo reportado en la literatura [58] se realizó una mezcla LI/SiO<sub>2</sub> a un radio másico conocido, el cual se hizo reaccionar térmicamente por 24 horas obteniendo un sólido que fue aislado, filtrado y lavado, este proceso se esquematiza en la Figura 19. El sólido fue caracterizado morfológica y estructuralmente.

Las micrografías electrónicas de barrido tomadas dan información acerca de la morfología y los patrones superficiales de las partículas de LI en la superficie del SiO<sub>2</sub>, adicional a esto muestran que la estructura de soporte no fue destruida después de la inmovilización del LI como ya ha sido reportado para otro tipo de matrices [59].

Las micrografías de la Figura 20 dejan ver agregados de tamaño micrométrico no homogéneos de LI arreglados de manera uniforme cubriendo la superficie de la partícula de SiO<sub>2</sub> mediante un enlace covalente que no modifica la morfología del soporte. Con un área superficial BET de 71.23 m<sup>2</sup>/g y un tamaño de poro de 8.74 nm. A fin de determinar la formación de un enlace covalente entre el LI y la matriz de silicio y no simplemente que

hubo una deposición de partículas sobre la superficie, se realizó análisis la caracterización estructural del material empleando Resonancia Magnética Nuclear de Silicio y espectroscopia Raman.

**Figura 20. Imágenes SEM del SiO<sub>2</sub> puro y después del anclaje del LI al SiO<sub>2</sub>**

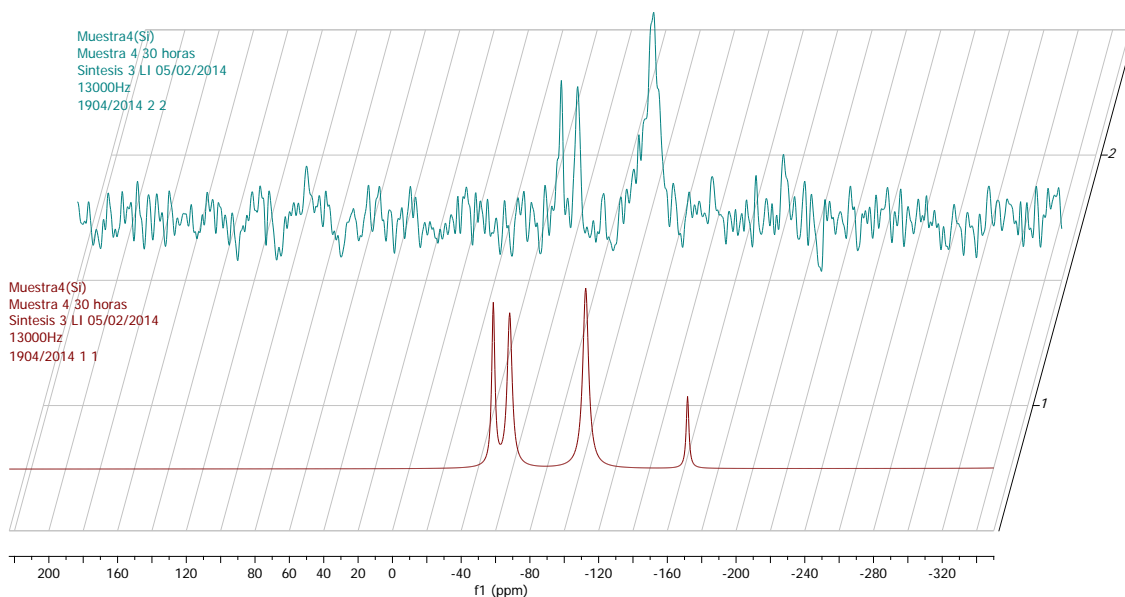


El espectro de RMN para el <sup>29</sup>Si, Figura 21, valida la presencia de fracciones de organosilanos funcionalizados como parte de la estructura de material heterogéneo sintetizado. Se observan dos señales de resonancia para los siloxanos; Q<sup>3</sup> de tipo Si(OSi)<sub>3</sub>(OH)<sub>1</sub> –la misma señal que se observa para el SiO<sub>2</sub> puro, figura 15- a -111 ppm, y Q<sup>4</sup>= Si(OSi)<sub>4</sub> para tetraedros internos que comparten cada uno de sus vértices con otro similar a -170 ppm. Dos picos más son asignados a organosilanos de tipo T-O-T\* para una estructura T<sup>m</sup>=RSi(OSi)<sub>m</sub>(OH)<sub>3-m</sub> siendo R la estructura de LI y tomando m valores de

\* Los ángulos TOT, son ángulos formados por átomos (radicales, grupos o moléculas) T que sirven como centros de las unidades básicas de la red de la estructura de la zeolita, silicio o aluminio – Silicio en este caso- y un átomo de oxígeno, pueden variar desde 130° a 170° y este valor dependerá de la estructura considerada, y para una estructura dada, de la localización del átomo de oxígeno. El ángulo TOT también depende de la distancia de enlace (T-O), que a su vez varía con la naturaleza de los átomos T. También la sustitución de Si por otros átomos (Ga y/o Ge, P,...) con distintos tamaños pueden modificar la basicidad de las estructuras, ya que afectan al ángulo TOT y a la distancia T-O [70, 71] En general, se cree que disminuyendo el ángulo TOT y aumentando la longitud del enlace T-O [72].

3 y 2 para formar estructuras  $T^3=RSi(OSi)_3$  y  $T^2=RSi(OSi)_2(OH)_1$  a -67 y -57 ppm respectivamente como se observa en la figura 19. [60, 61].

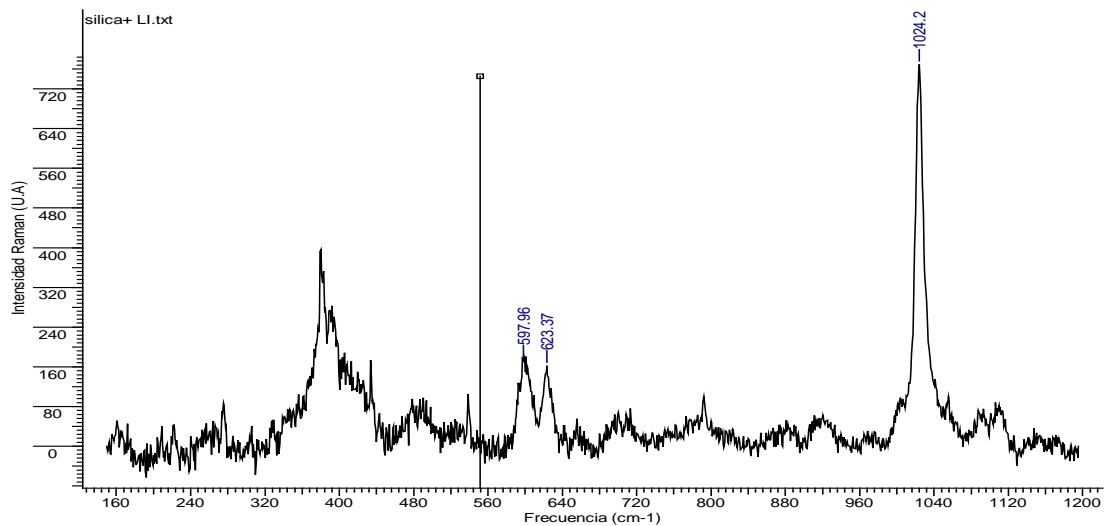
**Figura 21. Espectro RMN-  $^{29}Si$  muestra LI immobilizado a la superficie de  $SiO_2$**



En la caracterización por espectroscopia de Raman para la muestra de LI anclado a la matriz de  $SiO_2$ , se ve claramente la aparición de las mismas señales de la Figura 14 provenientes de los anillos de  $SiO_2$  como ya se mencionó, adicional, se reconocen dos bandas a  $597$  y  $623\text{ cm}^{-1}$  de los movimiento generados por los átomos N-C, C-N respectivamente y una banda fuertemente marcada en  $1024\text{ cm}^{-1}$ , originada por la superposición de los movimientos Si-O-Si y O-Si-O del grupo siloxil, marcados en la Figura 19, que sirven de enlace entre la matriz y el LI, Figura 22.

Se concluye en esta etapa de la investigación que el LI [PMIM][Cl] fue immobilizado a la matriz de soporte de  $SiO_2$ , esta inmovilización fue realizada por un enlace covalente entre la cola metoxisilil y los hidroxilos superficiales de la matriz empleando la técnica de anclaje post-síntesis *grafting*.

**Figura 22. Espectro Raman LI immobilizado en la superficie del SiO<sub>2</sub>**



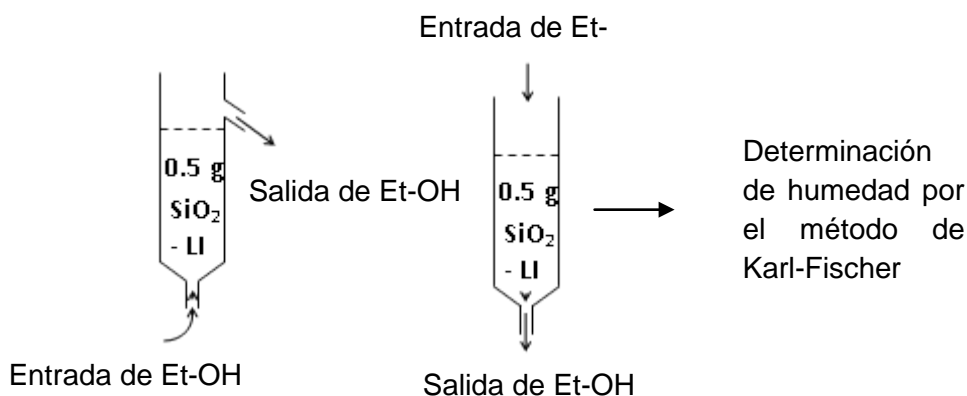
## **8.2 DESHIDRATACIÓN DE ETANOL EMPLEANDO EL MATERIAL LI-SiO<sub>2</sub> SINTETIZADO**

Una vez sintetizado y caracterizado el material compuesto de interés en esta investigación se procedió a evaluarlo en el proceso de deshidratación de etanol. Para realizar esta evaluación se estudiaron dos rutas. La primera ruta de deshidratación fue desarrollada empleando un lecho sólido a través del cual se hizo pasar etanol en fase líquida. Posterior a esto se implementó un segundo proceso al cual se le agregó energía al sistema para llevar el etanol a fase vapor monitoreando la deshidratación mediante un equipo de cromatografía de gases.

**8.2.1 Evaluación del proceso de deshidratación en fase líquida** Con el fin minimizar el costo energético que implica la mayoría de procesos que en la actualidad se usan para la deshidratación de etanol [62, 63, 64] y dado que el material sintetizado no ha sido reportado para la separación de agua del mismo, se estudió la posibilidad de generar un proceso extractivo el cual no implicara la adición de temperatura y/o calor.

Para esto se empleó una columna empacada con un lecho fijo de 0.5 g de material modificado a la cual se le hizo pasar cuatro flujos de etanol líquido de 0.1, 0.14, 0.2 y 0.26 mL/min respectivamente. Todas las pruebas se hicieron por triplicado en modo co-corriente y contracorriente a condiciones de laboratorio a temperatura ambiente y presión atmosférica, Figura 23.

**Figura 23. Flujo de etanol Ascendente/Descendente por columna empacada**



Fuente: El autor.

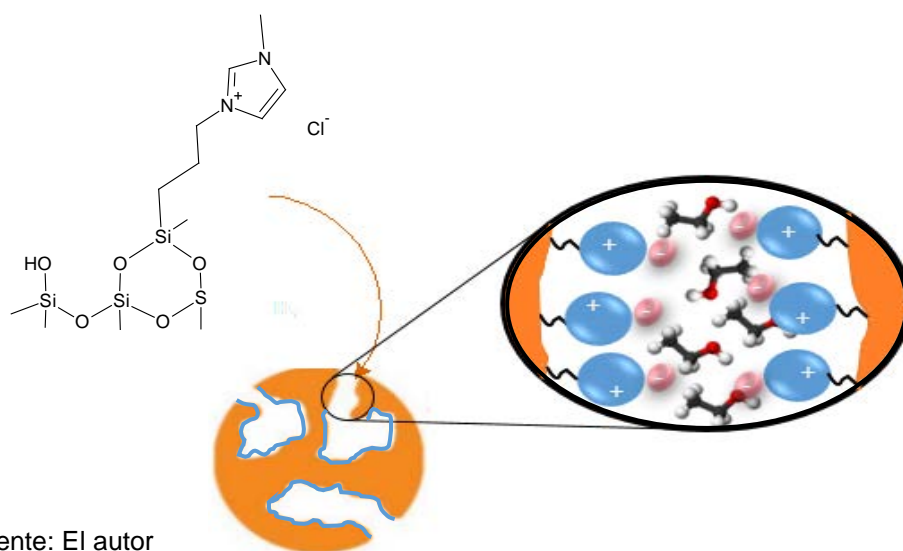
Una vez recogido el etanol de salida se le determinó el porcentaje de humedad utilizando un titulador coulométrico Karl Fischer 831 KF coulometer de Metrohm equipado con un electrodo generador con diafragma y su respectivo electrodo indicador.

Esta determinación se realizó por triplicado para cada una de las muestras analizadas. Se concluye que no se observa deshidratación en fase líquida para el etanol comercial utilizado.

Dado que los hidroxilos superficiales de la sílice han sido sustituidos por moléculas de [PMIM][Cl], al pasar el etanol a través de esta estructura con moléculas activas para la deshidratación, Figura 24, se generan interacciones parciales entre la molécula de agua del etanol y la estructura del LI de tipo enlaces de hidrógeno [65], sin embargo este enlace no es lo suficientemente fuerte para separar el azeótropo por adsorción líquido - sólido.

Para la deshidratación en fase gaseosa se empleó un montaje experimental como el mostrado en la Figura 3. Se empleó un reactor de tubo de cuarzo con un diámetro interno de 4mm, empacado con 0,15 g de pellets de muestra con un tamaño de partícula de 90 a 120  $\mu\text{m}^*$ , Figura 11.

**Figura 24. Interacción Etanol-LI**

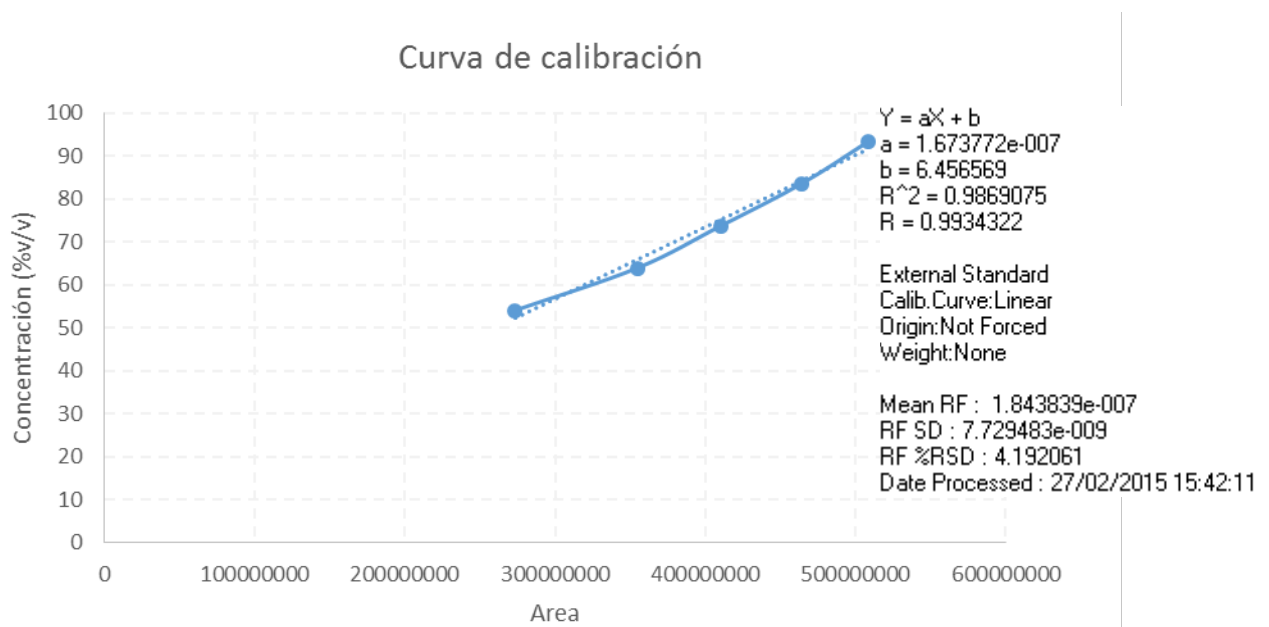


Fuente: El autor

\* Tamaño determinado por promedio mediante Micrografías Electrónicas de Barrido.

**8.2.2 Evaluación del proceso de deshidratación en fase gaseosa** Para el sistema empleado se creó un diseño experimental de tipo factorial multinivel evaluando tres variables experimentales de entrada; temperatura de operación a 60, 70 y 80°C, flujo de etanol de alimento a 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4 mL/min y un flujo del gas de arrastre –N<sub>2</sub>– a 130, 100 y 80 mL/min con un factor de respuesta correspondiente al porcentaje de deshidratación del etanol o conversión. Cada experimento se realizó por duplicado para un total de 72 experimentos (36 en cada bloque). La humedad del etanol de salida se monitoreó por Cromatografía de Gases extrapolando en una curva de calibración con patrones de 54 a 93,45 % v/v, Gráfica 1. Cada inyección se hizo por triplicado para un total de 216 inyecciones.

**Gráfica 1. Curva de Calibración 54-93.45 %v/v**

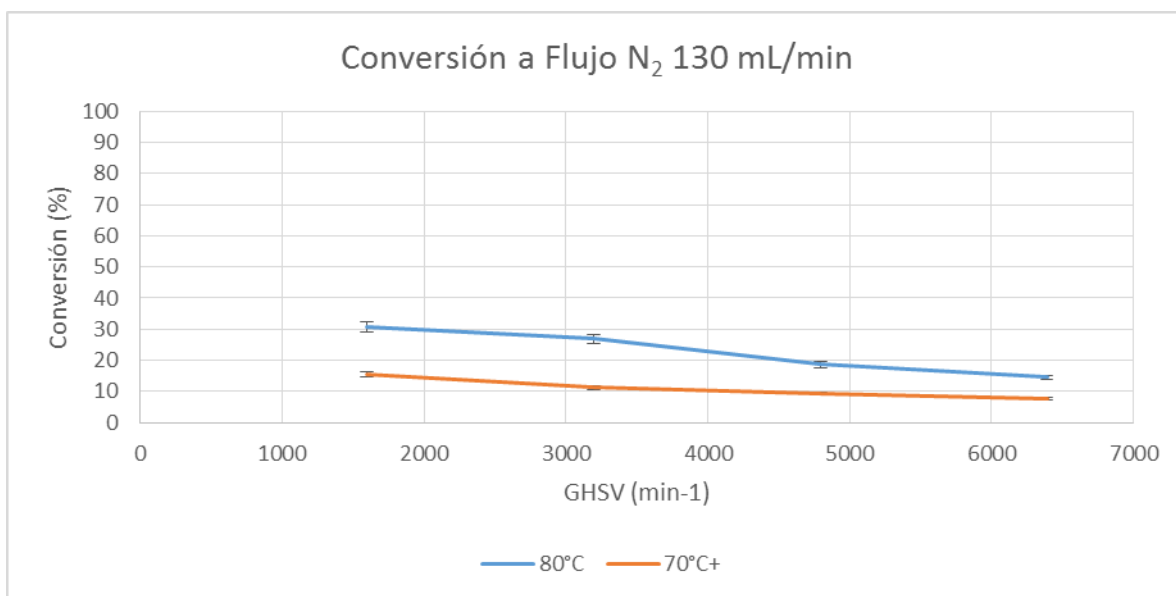


El porcentaje de agua extraída del etanol fue calculado partiendo de una humedad inicial de 6,55%, determinada como el 100% de la cantidad de agua presente en el etanol a las condiciones de trabajo.

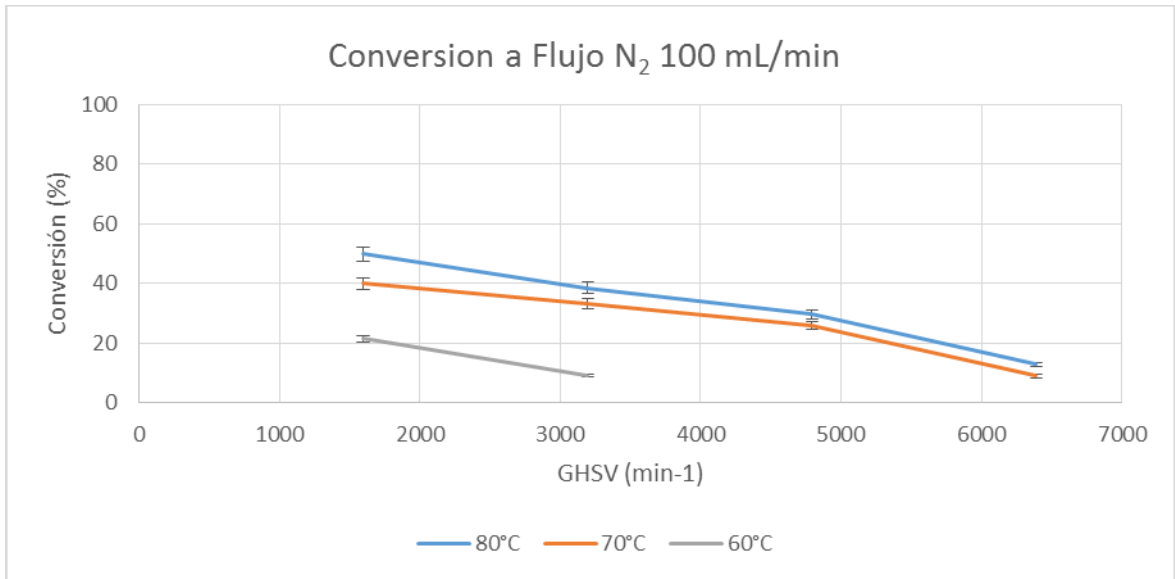
Los perfiles de conversión en función del espacio-tiempo para los flujos de 130, 100 y 80 mL/min se presentan en las Gráficas 2, 3 y 4, respectivamente. Para los tres casos se observa que hay una caída en la conversión por debajo del 20% con respecto al tiempo.

En los tres casos se observa que a medida que aumenta la temperatura, aumentó en el porcentaje de conversión. Para el flujo de 130 mL/min a 60°C no se observa deshidratación, un comportamiento similar se ve a 100 mL/min dado que la velocidad del flujo no permite interacción total entre las moléculas del azeótropo y el LI. Adicional a esto, a esta temperatura el mayor porcentaje de la mezcla se encuentra condensada en el reactor por el cambio brusco de temperatura que ocurre al pasar del evaporador al horno a menor temperatura (60°C).

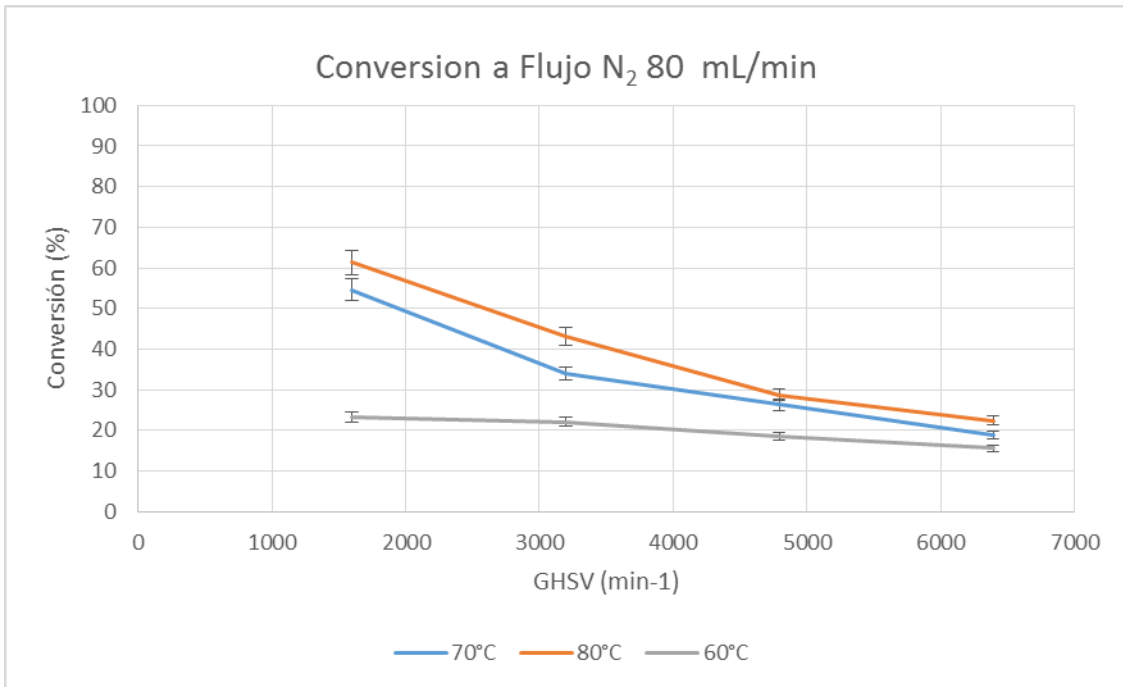
**Gráfica 2. Conversión a flujo de N<sub>2</sub> a 130 mL/min**



**Gráfica 3. Conversión a flujo de N<sub>2</sub> a 100 mL/min**



**Gráfica 4. Conversión a flujo de N<sub>2</sub> a 80 mL/min**



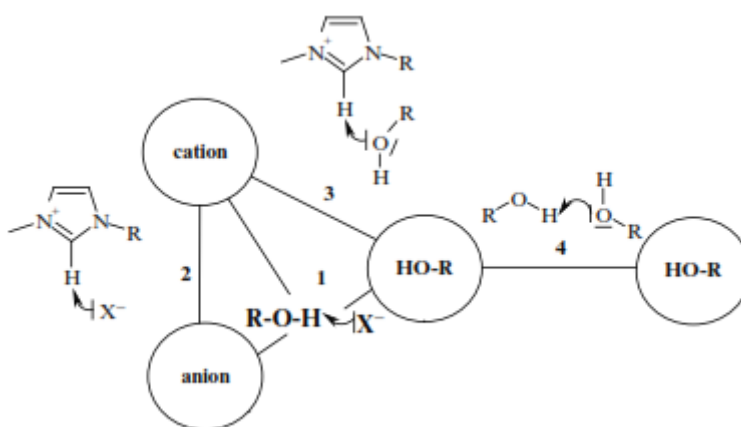
A valores bajos de velocidad espacial se observa mayor porcentaje de conversión para la deshidratación de etanol a medida que aumenta la temperatura y disminuye el flujo del gas de arrastre. A un flujo de nitrógeno de 80 mL/min se observa una conversión por

encima del 61% para una temperatura de 80°C y alrededor del 55% para una temperatura de 70°C, sin embargo hay una caída cercana al 30% cuando se opera 10°C por debajo de esta temperatura, Grafica 4. Este comportamiento se debe a la interacción que ocurre con cada una de las especies de la mezcla; es decir, interacciones Etanol – LI e interacciones Agua – LI.

El compuesto [PMIM][Cl] se puede caracterizar por diferentes potenciales interacciones, mostradas en la Figura 25, el anión Cl<sup>-</sup> actúa como un aceptor del enlace de hidrógeno, ya sea como resultado de las interacciones con el grupo OH del etanol (Interacción 1) o con el catión, especialmente para este compuesto de base imidazolio que posee un protón ácido como en el caso de la posición C2 (interacción 2) [66, 67] .

Además de esto, los pares de electrones del oxígeno pueden actuar como un aceptor, que lleva posibles enlaces de hidrógeno entre el etanol y la posición catiónica ácida (interacción 3) e interacciones intermoleculares de etanol (interacción 4).

**Figura 25. Posibles interacciones de enlaces de hidrógeno en el sistema LI-etanol**



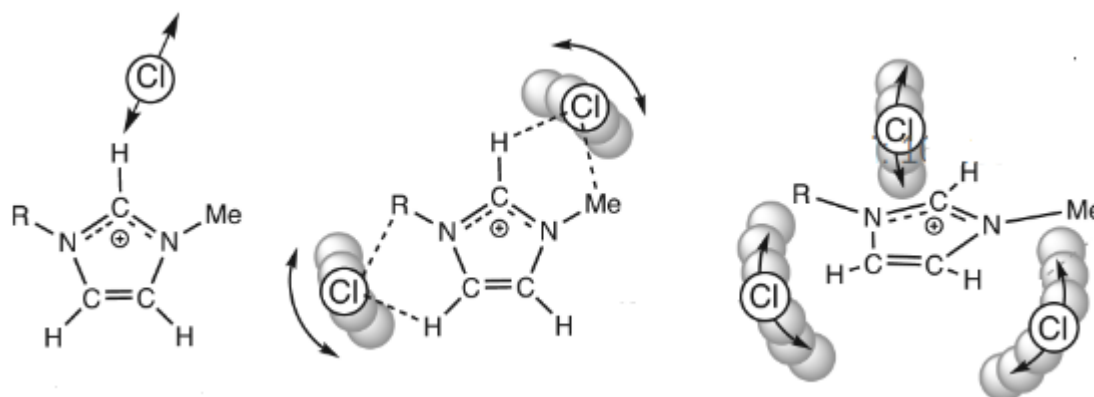
Fuente: Annegret Stark\*

\* Imagen tomada del libro: Ionic Liquid Structure-Induced Effects on Organic Reactions. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.

Sin embargo, la preferencia del [PMIM][Cl] a formar puentes de hidrógeno con el agua en competencia con las interacciones ya mencionadas de la molécula de etanol se debe a varias razones.

Es bien conocida la tendencia de los LI que contienen aniones de tipo haluro –en este caso Cl<sup>-</sup> a hidratarse debido a su capacidad de absorción y su alta higroscopía. La fuerza que impulsa esta absorción está relacionada con el cambio en el orden interno, especialmente cuando se favorecen estructuras de muy baja energía donde el tiempo de vida del enlace de hidrógeno está asociado al movimiento libracional del agua y la rotación del anión [68]. La Figura 26 muestra algunos de los movimientos libracionales del Cl<sup>-</sup>. [69]

**Figura 26. Movimientos libracionales del anión Cl<sup>-</sup>.**

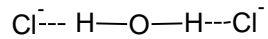


Fuente: Ioannis Skarmoutsos, Tom Welton y Patricia A. Hunt\*

En este caso la molécula de agua es atraída mediante puente de hidrógeno por el Cl<sup>-</sup> vecino de modo que adquiere la orientación de este sin poder rotar libremente, con el tiempo estas orientaciones van a ir cambiando, prefiriendo siempre los enlaces con el agua debido al menor impedimento estérico de esta molécula con respecto a la molécula de etanol lo cual favorece una estructura de menor energía.

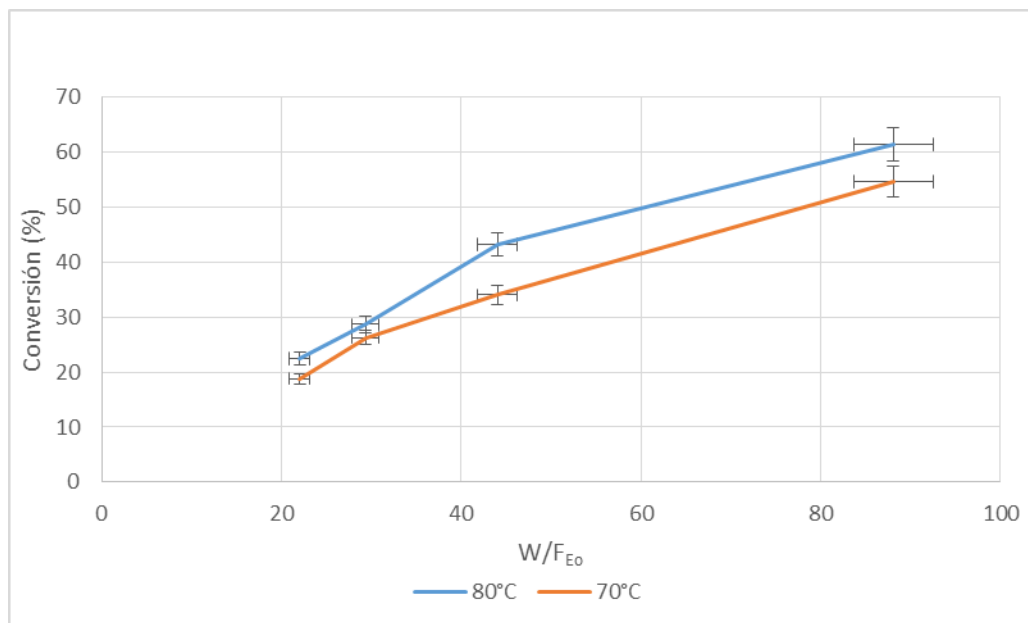
\* Imagen tomada del artículo: "The Importance of Timescale for Hydrogen Bonding in Imidazolium Chloride Ionic Liquids" publicado en The Royal Society of Chemistry 2012.

Adicional a esto, se ha demostrado que el agua forma distintos complejos en los que ambos protones del agua forman enlaces de hidrógeno con dos aniones, donde el anión tiene una baja habilidad de coordinación como en este caso:



Cabe aclarar que las interacciones químicas que se dan entre la molécula de agua y el LI por los enlaces de puente de hidrógeno que se están formando no son fijas e irrompibles, son interacciones que están en continuo cambio, debido al movimiento constante y local de los iones de  $\text{Cl}^-$  o a las nuevas interacciones formadas con otros iones. En el caso de un enlace de hidrógeno inicial fuerte, este puede mantenerse por un largo periodo de tiempo, pero en algún punto este se va a romper generando una difusión de las especies implicadas las cuales van a restablecer nuevos enlaces de hidrógeno con sus vecinas más próximas, lo cual ocurre de manera intermitente pero prefiriendo siempre el agua por la mayor estabilidad energética que se genera al formar este enlace.

**Gráfica 5. Porcentaje de deshidratación de etanol a 80 y 70°C.**



En resumen, lo que ocurre es un proceso de absorción que termodinámicamente es favorecido hacia las moléculas de agua debido a los requerimientos energéticos que se favorecen. Al aumentar la temperatura se garantiza que el total de las moléculas implicadas se encuentran en fase gas, dado que el punto de ebullición para el etanol en Bucaramanga corresponde a 78 °C, a 80°C se *asume* la totalidad de las moléculas en fase gas, por el contrario a 70°C algunas moléculas se encuentran condensadas por lo que se disminuye la eficiencia en la deshidratación. El flujo del gas de arrastre muestra que a 80 mL/min hay una mayor deshidratación que al 130 mL/min, debido al mayor tiempo de residencia del etanol con el [PMIM][Cl] que permite una mayor interacción entre las especies. Acorde con lo dicho con antelación, para un flujo de 80 mL/min se observa en la Grafica 5 como se esperaba, que a mayor temperatura de reacción mayor deshidratación del etanol en relación al espacio tiempo.

## 9. CONCLUSIONES

- Se sintetizó el Líquido Iónico Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil)propilimidazolio y una matriz de dióxido de silicio como precursores del material híbrido que sirvió como objeto de estudio en este trabajo.
- El compuesto heterogéneo formado por el Cloruro de 1-metil-(3-trimetoxisilil)propilimidazolio y el SiO<sub>2</sub> poroso fue aplicado en el proceso de eliminación de agua del etanol.
- Se empleó un reactor tubular de lecho fijo empacado con 0,15 g de pellets de material híbrido sintetizado obteniendo una extracción del 61% del agua partiendo de un alcohol con 6.55% de humedad a un flujo de 80 mL/min y una temperatura de 80°C.
- La deshidratación del etanol ocurre a través de un proceso de absorción que termodinámicamente es favorecida hacia las moléculas de agua debido a los requerimientos energéticos que se favorecen dado el menor impedimento estérico del agua al compararla con el etanol.
- Cada deshidratación se realizó por triplicado empleando el mismo material híbrido LI-SiO<sub>2</sub> sin observar pérdida en la capacidad de absorción de agua del material.

## 10. RECOMENDACIONES

- Emplear un reactor de más capacidad que permita la utilización de un mayor volumen de catalizador para evaluar la posibilidad de obtener alcohol completamente anhidro.
- La implementación de un soporte de LI de deshidratación seco se favorece sobre la utilización del LI puro, sin embargo se recomienda la posibilidad de adaptar estos pellets de deshidratación a una esponja o filtro que permitan un mejor manejo y adaptación para un proceso a gran escala.

## 11. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sánchez C., Soler-Illia A.A., Ribot F., Lalot T., Mayer C., Cabuil V. Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3061-3083
- [2] Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M., Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3559–3592
- [3] Groppo E., Liu W., Zavorotynska O., Agostini G., Spoto G., Bordiga S., Lamberti C., Zecchina A. Subnanometric Pd Particles Stabilized Inside Highly Cross-Linked Polymeric Supports. *Chem. Mater.* 2010, 22, 2297–2308.
- [4] Yoshio M., Mukai T., Ohno H., Kato T. One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids. *J. Am. Chem.* 2004, 126. 994-995
- [5] Lee B., Luo H., Yuan C.Y., Lin J.S., Dai S. Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid mesoporous silica materials with new templates. *Chem. Comm.*, 2004, 240–241.
- [6] Zhao H., Xia S., Ma P., Use of ionic liquids as 'green' solvents for extractions. *J Chem Technol Biotechnol* 2005. 80, 1089–1096
- [7] Wasserscheid, P., Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis.* 2002, VCH-Wiley: . Weinheim.
- [8] Ohno H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Chapter 1: Importance and Possibility of Ionic Liquids. 2011. Second Edition. Wiley.
- [9] Harris K.R., Kanakubo M., Woolf L.A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-octylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate. 2006, *J. Chem. Eng. Data.*, 51, 1161-1167
- [10] Widegren J.A., Laesecke A., Magee J.W., The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic roomtemperature ionic liquids. 2005, *Chem. Commun.* 1610–1612

- [11] Caceres O.J., Plata J.F. Deshidratación de alcohol carburante utilizando un proceso químico sostenible a través de un medio extractivo con líquidos iónicos. Tesis de Grado para Alcanzar el título de Químico. Universidad Industrial de Santander. 2012. Bucaramanga
- [12] Cely M.J., Salazar M.A. ) Desulfurización de combustible diesel colombiano utilizando los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-Metil-3-octilimidazolio [omim][bf<sub>4</sub>] y tetrafluorobato de 1-Butil-3-metilimidazolio [bmim][bf<sub>4</sub>] como medio extractivo. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. 2012. Bucaramanga
- [13] Van Doorslaer C., Wahlen J., Mertens P., Binnemans K., De Vos D. Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases. Dalton Transactions. 2010, 39, 8377–8390
- [14] Haumann M., Schönweiz A., Breitzke H., Buntkowsky G., Werner S., Szesni N. Solid-State NMR Investigations of Supported Ionic Liquid Phase Water-Gas Shift Catalysts: Ionic Liquid Film Distribution vs. Catalyst Performance. Chem. Eng. Technol. 2012, 35 (8) 1421–1426
- [15] Chujo Y., Saegusa T. Organic Polymer Hybrids with Silica Gel Formed by Means of the Sol-Gel Method. 1992., Advanced in Polymer Science, 100. 11- 29.
- [16] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. 1992. *Nature* **359**, 710 – 712.
- [17] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu T-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. 1992., J. Am. Chem. Soc. 114, 10834-10843.
- [18] Vinu A., Hossain K.Z., Ariga K. Recent Advances in Functionalization of Mesoporous Silica. 2005. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 5, 347–371,

- [19] Burkett, S.L., Sims, S.D., and Mann, S. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. 1996 Chem. Commun., 11. 1367.
- [20] Stein, A., Melde, B.J., and Schroden, R.C. Hybrid Inorganic±Organic Mesoporous Silicates—Nanoscopic Reactors Coming of Age. 2000. Adv. Mater., 12. 1403.
- [21] Wei, Y., Feng, Q., Xu, J., Dong, H., Qiu, K., Jansen, S., Yin, R., and Ong, K. Polymethacrylate±Silica Hybrid Nanoporous Materials: A Bridge Between Inorganic and Polymeric Molecular Sieves. 2000. Advanced Materials, 12. 1448
- [22] Lim, M.H., Branford, C.F., and Stein, A. Synthesis and Characterization of a Reactive Vinyl-Functionalized MCM-41: Probing the Internal Pore Structure by a Bromination Reaction. 1997. J. Am. Chem. Soc., 119. 4090
- [23] Melde B.J, Holland B.T., Blanford C.F., Stein A. Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/ Organic Frameworks. 1999. Chem. Mater. 11, 3302-3308.
- [24] Walden, P., In Bull. Acad. Imper. Sci., Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze. 1914. St. Petersburg. 1800.
- [25] Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. 1999. Chem. Rev. 99, 2071-2083.
- [26] Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. 2004. J. Braz. Chem. Soc. 15, 341-350
- [27] García-Suárez, E. J.; Moriel, P.; Menéndez-Vázquez, C.; Montes-Morán, M. A.; García, A. B., Carbons supported bio-ionic liquids: Stability and catalytic activity. 2011, Microporous and Mesoporous Materials. 144, 1, 205-208.
- [28] Zhang, Z.; Wu, L.; Dong, J.; Li, B.-G.; Zhu, S., Preparation and SO<sub>2</sub> Sorption/Desorption Behavior of an Ionic Liquid Supported on Porous Silica Particles. 2009, Ind. Eng. Chem. Res. 48, 2142-2148.

- [29] Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M., Supported Ionic Liquid Catalysis - A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis. 2002, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 12932-12933.
- [30] Virtanen, P.; Mikkola, J.-P.; Toukoniitty, E.; Karhu, H.; Kordas, K.; Eränen, K.; Wärnå, J.; Salmi, T., Supported ionic liquid catalysts—From batch to continuous operation in preparation of fine chemicals. 2009, *Catalysis Today.*, 147. S144-S148.
- [31] Ilconich, J.; Myers, C.; Pennline, H.; Luebke, D., Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub>/He separation at temperatures up to 125°C. 2007, *Journal of Membrane Science.* 298, 41-47.
- [32] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pietotti, R.A., Rouquerol, J., and Siemienieska, T. (1985). *Pure and Applied Chemistry*, 57: p. 603-619
- [33] Duque, J.A. Aumento de la resistencia térmica de una estructura acidosulfónica para la obtención de acetato de n-butilo por destilación reactiva. 2008. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.
- [34] Moriel, P.; García-Suárez, E. J.; Martínez, M.; García, A. B.; Montes-Morán, M. A.; Calvino-Casilda, V.; Bañares, M. A. 2010. Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources. *Tetrahedron Letters.* 51, 4877-4881.
- [35] Dyson, P. J.; Geldbach, T. J. *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids.* Springer: 2005. Vol. 29.
- [36] Wight, A.P. and Davis, M.E. Design and Preparation of Organic–Inorganic Hybrid Catalysts. 2002. *Chem. Rev.*, 102: p. 3589 3614.
- [37] Lim, M.H. and Stein, A. Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic–Organic Hybrid Mesoporous Materials. 1999. *Chem. Mater.*, 11. 3285
- [38] Sayari, A. and Hamoudi, S. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic–Inorganic Nanocomposite Materials. 2001. *Chem. Mater.*, 13: p. 3151-3168.

- [39] Mann, S., Burkett, S.L., Davis, S.A., Fowler, C.E., Menselson, N.H., Sims, S.D., Walsh, D., and Whilton, N.T. Sol-Gel Synthesis of Organized Matter. 1997. Chem. Mater., 9: p. 2300.
- [40] Vázquez, C.M. Catalizadores pd/líquido iónico soportados en materiales de carbono: diseño, preparación y aplicación en reacciones de formación de enlace carbono-carbono. 2012. Maestría en Química y desarrollo Sostenible. Instituto nacional del Carbon. Universidad de Obviedo.
- [41] Damien P. D., Vasile Hulea., P. Hubert Mutin. Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol-gel: A review. Applied Catalysis A: General. 2013, 451(31), 192-206.
- [42] Jin Z., Wang X., Cui X. A two-step route to synthesis of small-pored and thick-walled SBA-16-type mesoporous silica under mildly acidic conditions. Journal of Colloid and Interface Science. 2007, 307, 158–165
- [43] Biswas K., Ray C. J., Choi J.S., Ahn W.S. Morphology control of MSU-1 silica particles. Journal of Non-Crystalline Solids. 2008, 354, 1–9.
- [44] Karmakar B., De G., Ganguli D. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS. Journal of Non-Crystalline Solids. 2000, 272, 119-126.
- [45] Chrobok A., Baj S., Pudlo W., Jarzebski A. Supported hydrogensulfate ionic liquid catalysis in Baeyer–Villiger reaction. Applied Catalysis A: General. 2009, 366, 22–28.
- [46] Zhang X., Wang D., Zhao N., Al-Arifi A. S.N., Aouak T., Al-Othman Z.A., Wei W., Sun Y. Grafted ionic liquid: Catalyst for solventless cycloaddition of carbon dioxide and propylene oxide. Catalysis Communications. 2009, 11, 43–46.
- [47] Garcia N. D.(2012) Estudio cinético de la síntesis de butanol a partir de etanol en un proceso catalizado sobre hidroxiapatita. Universidad Industrial de Santander. Tesis de Grado para optar el título de Magister en Ingeniería Química.
- [48] Bian, W. Room temperature ionic liquid (RTIL)-decorated mesoporous silica SBA-15 for papain immobilization: RTIL increased the amount and activity of immobilized enzyme. Materials Science and Engineering C., 2012. 32, 368.

- [49] Holbrey J.D., Turner M. B., Rogers R.D. Ionic Liquids as Green Solvents, Capitulo 1. Selection of Ionic Liquids From Green Chemical Applications. CACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2003.
- [50] Laus G., Bentivoglio G., Schottenberger H., Kahlenberg V., Kopacka H., Röder T., Sixta H. Ionic liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications. *Lenzinger Berichte*, 2005. 84., 71-85
- [51] Prouzet E. y C. Boissière; A review on the synthesis, structure and applications in separation processes of mesoporous MSU-X silica obtained with the two-step process. *C.R. Chimie*. 2007. 8, 579-596.
- [52] Jin Z., X. Wang y X. Cui; Acidity-dependent mesostructure transformation of highly ordered mesoporous silica materials during a two-step synthesis. *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. 353, 2507-2514.
- [53] Edward L. Lee and Israel E. Wachs. In Situ Raman Spectroscopy of SiO<sub>2</sub>-Supported Transition Metal Oxide Catalysts: An Isotopic <sup>18</sup>O-<sup>16</sup>O Exchange Study. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6487-6498.
- [54] MacKenzie K., Smith M. Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials. Pergamon Materials Series. Volume 6. 2002.
- [55] Kirk C.T. Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. *Phy Rev B*. 1988, 38. 1255-1273.
- [56] Hernandez J.G., Robles J.F. Vidrios de SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: Revisión. *Superficies y vacíos*. 2000, 11. 1-16.
- [57] Földes R. S. The Use of Supported Acidic Ionic Liquids in Organic Synthesis. *Molecules*. 2014, 19. 8840-8884.
- [58] Valkenberg M., deCastro C., Hölderich W. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. 2002. *Green Chemistry*, 4. 88-93.

- [59] Amarasekara A. S., Owereh O. S. Synthesis of a sulfonic acid functionalized acidic ionic liquid modified silica catalyst and applications in the hydrolysis of cellulose. 2010. *Catalysis Communications*. 11, 1072–1075
- [60] Jiang N., Jin H., Mo Y-H., Prasetyanto E.A., Park S.E. Direct immobilization of ImCl ionic liquid onto the platelet type SBA-15. 2011, *Microporous and Mesoporous Materials* 141, 16–19.
- [61] Wang F., Zhang W., Yang J., Wang L., Lin Y., Wei Y. Immobilization of room temperature ionic liquid (RTIL) on silica gel for adsorption removal of thiophenic sulfur compounds from fuel. 2013, *Fuel*. 107. 394-399.
- [62] Kumar S., Singh N., Prasad R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, 14, 1830–1844
- [63] Vohra M., Manwar J., Manmode R., Padgilwar S., Patil S. Bioethanol production: Feedstock and current technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014, 2, 573–584
- [64] Ligeró E. L., Ravagnani T. M. Alternative Processes For Production Of Anhydrous Ethanol Through Salt Extractive Distillation With Reconstitution Of The Separation Agent. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 2002, 253-258.
- [65] Stark A. *Ionic Liquid Structure-Induced Effects on Organic Reactions*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.
- [66] Bonhôte P., Dias A-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram k., Graätzel M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem*. 1996, 35, 1168-1178
- [67] Palomar J., Ferro V., Gilarranz M., Rodríguez J. Computational Approach to Nuclear Magnetic Resonance in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 168-180

- [68] Zhao W., Leroy F., Heggen B., Zahn S., Kirchner B., Balasubramanian S., Müller-Plathe J. Are There Stable Ion-Pairs in Room-Temperature Ionic Liquids? Molecular Dynamics Simulations of 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, *131*, 15825–15833.
- [69] Skarmoutsos I., Welton T., Hunt P. The Importance of Timescale for Hydrogen Bonding in Imidazolium Chloride Ionic Liquids. *The Royal Society of Chemistry*. 2012, 2-11.
- [70] Corma, A.; Martín-Aranda, R.M. y Sánchez, F. Zeolites as base catalysts: condensation of benzaldehyde derivatives with activated methylenic compounds on germanium-substituted faujasite. 1990., *J. Catal.*, *126*, pp. 192-198.
- [71] Yang, C.; He, N. y Xu, Q. Effect of trivalent elements in the framework on the basicity of zeolites. 1999., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, *125*, pp. 457-464.
- [72] Barthomeuf, D. Zeolites as adsorbents and catalysts. The interactive system engaged molecule/zeolite framework, 1997., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, *105*, 1677.
- [73] Charles, L. Pépin, D. Gonnet, F. Tabet, J-C. Effects of Liquid Phase Composition on Salt Cluster Formation in Positive Ion Mode Electrospray Mass Spectrometry: Implications for Clustering Mechanism in Electrospray, 2001. *J Am Soc Mass Spectrom.* *12*, 1077–1084.

## BIBLIOGRÁFIA

Amarasekara A. S., Owereh O. S. Synthesis of a sulfonic acid functionalized acidic ionic liquid modified silica catalyst and applications in the hydrolysis of cellulose. 2010. *Catalysis Communications*. 11, 1072–1075

Barthomeuf, D. Zeolites as adsorbents and catalysts. The interactive system engaged molecule/zeolite framework, 1997., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105, 1677.

Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu T-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. 1992., *J. Am. Chem. Soc.* 114, 10834-10843.

Bian, W. Room temperature ionic liquid (RTIL)-decorated mesoporous silica SBA-15 for papain immobilization: RTIL increased the amount and activity of immobilized enzyme. *Materials Science and Engineering C.*, 2012. 32, 368.

Biswas K., Ray C. J., Choi J.S., Ahn W.S. Morphology control of MSU-1 silica particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008, 354, 1–9.

Bonhôte P., Dias A-P., Papageorgiou N., Kalyanasundaram k., Graetzel M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1168-1178

Burkett, S.L., Sims, S.D., and Mann, S. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. 1996 *Chem. Commun.*, 11. 1367.

Caceres O.J., Plata J.F. Deshidratación de alcohol carburante utilizando un proceso químico sostenible a través de un medio extractivo con líquidos iónicos. Tesis de Grado para Alcanzar el título de Químico. Universidad Industrial de Santander. 2012. Bucaramanga

Charles, L. Pépin, D. Gonnet, F. Tabet, J-C. Effects of Liquid Phase Composition on Salt Cluster Formation in Positive Ion Mode Electrospray Mass Spectrometry: Implications for Clustering Mechanism in Electrospray, 2001. *J Am Soc Mass Spectrom.* 12, 1077–1084.

Chrobok A., Baj S., Pudlo W., Jarzebski A. Supported hydrogensulfate ionic liquid catalysis in Baeyer–Villiger reaction. *Applied Catalysis A: General*. 2009, 366, 22–28.

Cely M.J., Salazar M.A. ) Desulfurización de combustible diesel colombiano utilizando los líquidos iónicos tetrafluoroborato de 1-Metil-3-octilimidazolio [omim][bf4] y tetrafluorobato de 1-Butil-3-metilimidazolio [bmim][bf4] como medio extractivo. Tesis de Grado. Universidad Industrial de Santander. 2012. Bucaramanga

Chujo Y., Saegusa T. Organic Polymer Hybrids with Silica Gel Formed by Means of the Sol-Gel Method. 1992., *Advanced in Polymer Science*, 100. 11- 29.

Corma, A.; Martín-Aranda, R.M. y Sánchez, F. Zeolites as base catalysts: condensation of benzaldehyde derivatives with activated methylenic compounds on germanium-substituted faujasite. 1990., *J. Catal.*, 126, pp. 192-198.

Damien P. D., Vasile Hulea., P. Hubert Mutin. Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic sol–gel: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2013, 451(31), 192-206.

Dupont, J., On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. 2004. *J. Braz. Chem. Soc.* 15, 341-350

Duque, J.A. Aumento de la resistencia térmica de una estructura acidosulfónica para la obtención de acetato de n-butilo por destilación reactiva. 2008. Tesis de Maestría en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales.

Dyson, P. J.; Geldbach, T. J. *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids*. Springer: 2005. Vol. 29.

Edward L. Lee and Israel E. Wachs. In Situ Raman Spectroscopy of SiO<sub>2</sub>-Supported Transition Metal Oxide Catalysts: An Isotopic <sup>18</sup>O-<sup>16</sup>O Exchange Study. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6487-6498.

Földes R. S. The Use of Supported Acidic Ionic Liquids in Organic Synthesis. *Molecules*. 2014, 19. 8840-8884.

Garcia N. D.(2012) Estudio cinético de la síntesis de butanol a partir de etanol en un proceso catalizado sobre hidroxiapatita. Universidad Industrial de Santander. Tesis de Grado para optar el título de Magister en Ingeniería Química.

García-Suárez, E. J.; Moriel, P.; Menéndez-Vázquez, C.; Montes-Morán, M. A.; García, A. B., Carbons supported bio-ionic liquids: Stability and catalytic activity. 2011, *Microporous and Mesoporous Materials*. 144, 1, 205-208.

Groppo E., Liu W., Zavorotynska O., Agostini G., Spoto G., Bordiga S., Lamberti C., Zecchina A. Subnanometric Pd Particles Stabilized Inside Highly Cross-Linked Polymeric Supports. *Chem. Mater.* 2010, 22, 2297–2308.

Harris K.R., Kanakubo M., Woolf L.A. Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Methyl-3-octylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Methyl-3-octylimidazolium Tetrafluoroborate. 2006, *J. Chem. Eng. Data.*, 51, 1161-1167

Haumann M., Schönweiz A., Breitzke H., Buntkowsky G., Werner S., Szesni N. Solid-State NMR Investigations of Supported Ionic Liquid Phase Water-Gas Shift Catalysts: Ionic Liquid Film Distribution vs. Catalyst Performance. *Chem. Eng. Technol.* 2012, 35 (8) 1421–1426

Hernandez J.G., Robles J.F. Vidrios de SiO<sub>2</sub> nanocompuestos preparados por sol-gel: Revisión. *Superficies y vacíos*. 2000, 11. 1-16.

Holbrey J.D., Turner M. B., Rogers R.D. Ionic Liquids as Green Solvents, Capitulo 1. Selection of Ionic Liquids From Green Chemical Applications. *CACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC, 2003.

Ilconich, J.; Myers, C.; Pennline, H.; Luebke, D., Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub>/He separation at temperatures up to 125°C. 2007, *Journal of Membrane Science*. 298, 41-47.

Jiang N., Jin H., Mo Y-H., Prasetyanto E.A., Park S.E. Direct immobilization of ImCl ionic liquid onto the platelet type SBA-15. 2011, *Microporous and Mesoporous Materials* 141, 16–19

Jin Z., Wang X., Cui X. A two-step route to synthesis of small-pored and thick-walled SBA-16-type mesoporous silica under mildly acidic conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007, 307, 158–165

Jin Z., X. Wang y X. Cui; Acidity-dependent mesostructure transformation of highly ordered mesoporous silica materials during a two-step synthesis. *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. 353, 2507-2514.

Karmakar B., De G., Ganguli D. Dense silica microspheres from organic and inorganic acid hydrolysis of TEOS. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2000, 272, 119-126.

Kirk C.T. Quantitative analysis of the effect of disorder-induced mode coupling on infrared absorption in silica. *Phy Rev B*. 1988, 38. 1255-1273.

Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. 1992. *Nature* **359**, 710 – 712.

Kumar S., Singh N., Prasad R. Anhydrous ethanol: A renewable source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2010, 14, 1830–1844

Laus G., Bentivoglio G., Schottenberger H., Kahlenberg V., Kopacka H., Röder T., Sixta H. Ionic liquids: current developments, potential and drawbacks for industrial applications. *Lenzinger Berichte*, 2005. 84., 71-85

Lee B., Luo H., Yuan C.Y., Lin J.S., Dai S. Synthesis and characterization of organic–inorganic hybrid mesoporous silica materials with new templates. *Chem. Comm.*, 2004, 240–241.

Ligero E. L., Ravagnani T. M. Alternative Processes For Production Of Anhydrous Ethanol Through Salt Extractive Distillation With Reconstitution Of The Separation Agent. *European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, 2002, 253-258.

Lim, M.H., Branford, C.F., and Stein, A. Synthesis and Characterization of a Reactive Vinyl-Functionalized MCM-41: Probing the Internal Pore Structure by a Bromination Reaction. 1997. *J. Am. Chem. Soc.*, 119. 4090

Lim, M.H. and Stein, A. Comparative Studies of Grafting and Direct Syntheses of Inorganic-Organic Hybrid Mesoporous Materials. 1999. *Chem. Mater.*, 11. 3285

MacKenzie K., Smith M. *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. Pergamon Materials Series. Volume 6. 2002.

Mann, S., Burkett, S.L., Davis, S.A., Fowler, C.E., Menselson, N.H., Sims, S.D., Walsh, D., and Whilton, N.T. Sol–Gel Synthesis of Organized Matter. 1997. *Chem. Mater.*, 9: p. 2300.

Mehnert, C. P.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M., Supported Ionic Liquid Catalysis - A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis. 2002, *J. Am. Chem. Soc.* 124, 12932-12933.

Melde B.J, Holland B.T., Blanford C.F., Stein A. Mesoporous Sieves with Unified Hybrid Inorganic/ Organic Frameworks. 1999. *Chem. Mater.* 11, 3302-3308.

Moriel, P.; García-Suárez, E. J.; Martínez, M.; García, A. B.; Montes-Morán, M. A.; Calvino-Casilda, V.; Bañares, M. A. 2010. Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources. *Tetrahedron Letters.* 51, 4877-4881.

Ohno H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Chapter 1: Importance and Possibility of Ionic Liquids. 2011. Second Edition. Wiley.

Palomar J., Ferro V., Gilarranz M., Rodriguez J. Computational Approach to Nuclear Magnetic Resonance in 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2007, 111, 168-180

Prouzet E. y C. Boissière; A review on the synthesis, structure and applications in separation processes of mesoporous MSU-X silica obtained with the two-step process. *C.R. Chimie.* 2007. 8, 579-596.

Sánchez C., Soler-Illia A.A., Ribot F., Lalot T., Mayer C., Cabuil V. Designed Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites from Functional Nanobuilding Blocks. *Chem. Mater.* 2001, 13, 3061-3083

Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M., Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.*, 2005, 15, 3559–3592

Skarmoutsos I., Welton T., Hunt P. The Importance of Timescale for Hydrogen Bonding in Imidazolium Chloride Ionic Liquids. *The Royal Society of Chemistry.* 2012, 2-11.

Stark A. *Ionic Liquid Structure-Induced Effects on Organic Reactions.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.

Sayari, A. and Hamoudi, S. Periodic Mesoporous Silica-Based Organic-Inorganic Nanocomposite Materials. 2001. *Chem. Mater.*, 13: p. 3151-3168.

Stein, A., Melde, B.J., and Schrodin, R.C. Hybrid Inorganic±Organic Mesoporous Silicates—Nanoscope Reactors Coming of Age. 2000. *Adv. Mater.*, 12. 1403.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pietotti, R.A., Rouquerol, J., and Siemienieska, T. (1985). *Pure and Applied Chemistry*, 57: p. 603-619

Valkenberg M., deCastro C., Hölderich W. Immobilisation of ionic liquids on solid supports. 2002. *Green Chemistry*, 4. 88-93.

Van Doorslaer C., Wahlen J., Mertens P., Binnemans K., De Vos D. Immobilization of molecular catalysts in supported ionic liquid phases. *Dalton Transactions*. 2010, 39, 8377–8390

Vázquez, C.M. Catalizadores pd/líquido iónico soportados en materiales de carbono: diseño, preparación y aplicación en reacciones de formación de enlace carbono-carbono. 2012. Maestría en Química y desarrollo Sostenible. Instituto nacional del Carbon. Universidad de Obviedo

Vinu A., Hossain K.Z., Ariga K. Recent Advances in Functionalization of Mesoporous Silica. 2005. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 5, 347–371.

Virtanen, P.; Mikkola, J.-P.; Toukoniitty, E.; Karhu, H.; Kordas, K.; Eränen, K.; Wärnå, J.; Salmi, T., Supported ionic liquid catalysts—From batch to continuous operation in preparation of fine chemicals. 2009, *Catalysis Today*., 147. S144-S148.

Vohra M., Manwar J., Manmode R., Padgilwar S., Patil S. Bioethanol production: Feedstock and current technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014, 2, 573–584

Walden, P., In *Bull. Acad. Imper. Sci., Ueber die Molekulargröße und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze*. 1914. St. Petersburg. 1800.

Wang F., Zhang W., Yang J., Wang L., Lin Y., Wei Y. Immobilization of room temperature ionic liquid (RTIL) on silica gel for adsorption removal of thiophenic sulfur compounds from fuel. 2013, *Fuel*. 107. 394-399.

Wasserscheid, P., Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*. 2002, VCH-Wiley: . Weinheim.

Wei, Y., Feng, Q., Xu, J., Dong, H., Qiu, K., Jansen, S., Yin, R., and Ong, K. Polymethacrylate±Silica Hybrid Nanoporous Materials: A Bridge Between Inorganic and Polymeric Molecular Sieves. 2000. *Advanced Materials*, 12, 1448

Welton, T., Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. 1999. *Chem. Rev.* 99, 2071-2083.

Widegren J.A., Laesecke A., Magee J.W., The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic roomtemperature ionic liquids. 2005, *Chem. Commun.* 1610–1612

Wight, A.P. and Davis, M.E. Design and Preparation of Organic–Inorganic Hybrid Catalysts. 2002. *Chem. Rev.*, 102: p. 3589 3614.

Yang, C.; He, N. y Xu, Q. Effect of trivalent elements in the framework on the basicity of zeolites. 1999., *Stud. Surf. Sci. Cat.*, 125, pp. 457-464.

Yoshio M., Mukai T., Ohno H., Kato T. One-Dimensional Ion Transport in Self-Organized Columnar Ionic Liquids. *J. Am. Chem.* 2004, 126. 994-995

Zhang X., Wang D., Zhao N., Al-Arifi A. S.N., Aouak T., Al-Othman Z.A., Wei W., Sun Y. Grafted ionic liquid: Catalyst for solventless cycloaddition of carbon dioxide and propylene oxide. *Catalysis Communications*. 2009, 11, 43–46.

Zhang, Z.; Wu, L.; Dong, J.; Li, B.-G.; Zhu, S., Preparation and SO<sub>2</sub> Sorption/Desorption Behavior of an Ionic Liquid Supported on Porous Silica Particles. 2009, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 2142-2148.

Zhao H., Xia S., Ma P., Use of ionic liquids as ‘green’ solvents for extractions. *J Chem Technol Biotechnol* 2005. 80, 1089–1096

Zhao W., Leroy F., Heggen B., Zahn S., Kirchner B., Balasubramanian S., Müller-Plathe J. Are There Stable Ion-Pairs in Room-Temperature Ionic Liquids? Molecular Dynamics Simulations of 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 15825–15833.