



Universidade de Aveiro
2012

Departamento
de Química

**Katiuska Ferbel
Alexandrino
De Freitas**

**SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÓNICOS ESPECÍFICOS PARA
CAPTURA DE CO₂**

**SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS ESPECÍFICOS PARA
LA CAPTURA DE CO₂**



Universidade de Aveiro
2012

Departamento
de Química

**Katiuska Ferbel
Alexandrino
De Freitas**

**SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÓNICOS ESPECÍFICOS PARA
CAPTURA DE CO₂**

**SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS ESPECÍFICOS PARA
LA CAPTURA DE CO₂**

Dissertação apresentada na Universidade de Zaragoza para o cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química pela Universidade de Aveiro, ao abrigo do programa de mobilidade estudantil ERASMUS, realizada sob a orientação científica do Doutor José Manuel Andrés, Diretor do grupo de processos químicos avançados do Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC).



Universidad
Zaragoza



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS ESPECÍFICOS PARA LA CAPTURA DE CO₂



CONSEJO SUPERIOR
DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS

INGENIERÍA QUÍMICA



Autora: Kátiuska Alexandrino De Freitas
Director: José Manuel Andrés
Ponente: María Pilar Gimeno Tolosa

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (Universidad de Zaragoza)
Realizado en: Instituto de Carboquímica

Junio del 2012

AGRADECIMIENTOS

Inicié este largo recorrido con dedicación y coraje, y ahora que he llegado a su fin no puedo dejar de agradecer a las personas que contribuyeron para que este sueño se hiciera realidad.

Primero a Dios por haberme permitido llegar hasta aquí, por acompañarme todos los días y por darme las fuerzas para seguir luchando.

A la Dra. María Jesús Lázaro Elorri, directora del Instituto de Carboquímica, por permitirme realizar el proyecto en las instalaciones del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC).

Al Dr. José Manuel Andrés y a la Dra. María Pilar Gimeno, por brindarme la oportunidad de realizar este proyecto, así como por la paciencia, tiempo y dedicación prestada a lo largo de su realización. También no puedo dejar de agradecer a la Dra. Carmen Mayoral por la gran amabilidad y disponibilidad de su tiempo para colaborar en este proyecto.

A mis profesores, que con dedicación me transmitieron sus conocimientos los cuales me han servido y seguirán sirviendo a lo largo de mi vida.

A mi padre, que ha sido el regalo más grande. Donde quiera que te encuentres se que te sientes orgulloso por lo que criaste, eres mi ejemplo a seguir. Y gracias porque aun estando ausente físicamente me has seguido apoyando y transmitiendo todo tu amor. Siempre fuiste, eres y seguirás siendo el motor que me impulsa y por eso esta victoria es tuya también.

A mi madre, por incentivar me a iniciar la travesía de estudiar mi carrera universitaria en Portugal. Sin su apoyo no hubiera podido hacerlo. Y a pesar del largo tiempo que estuvimos separadas, gracias por la amistad, compañía y confianza brindada a lo largo de estos últimos años.

A mis hermanos, que aun lejos me demuestran que seguimos siendo un gran equipo, enseñándome el verdadero significado de la palabra hermandad. Así que gracias por la confianza que depositan en mí, por todo el cariño, la ayuda y el apoyo incondicional.

A mis amigos, no sólo aquellos que me acompañaron durante todos mis años de estudio universitario sino también aquellos de infancia que me demuestran que ni la distancia ni el tiempo destrozan la verdadera amistad.

A las personas conocidas en Portugal y España que, de una u otra forma, hicieron con que mi estadía en ambos países fuera inolvidable.

A todos uds. les digo, desde lo más profundo, **MUCHISIMAS GRACIAS**

Resumo

A redução das emissões de CO₂ tem alcançado especial relevância por ser este gás um dos máximos responsáveis do efeito estufa e que da origem ao já conhecido aquecimento global. Nos últimos anos, alguns estudos têm proposto o uso de líquidos iônicos (LIs) como absorventes alternativos à captura de CO₂, já que contam com propriedades relevantes tais como alta estabilidade térmica, amplo rango de temperaturas em estado líquido, baixa volatilidade, boa solubilidade do CO₂ e a possibilidade de ajustar as suas propriedades através da seleção de iões. Esta dissertação se ajusta as atividades experimentais realizadas no Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), nomeadamente a síntese y caracterização de líquidos iônicos, seguida pelo estudo da captura de CO₂ nos líquidos iônicos assim como as condições de operação mais adequadas para a captura, principalmente pressão (atmosférica, 5bar y 10bar).

Inicialmente, realizou-se a síntese de LIs basada na reação de metástase com acetato de sódio (NaCH₃COO) em presença de nove dissolventes, com objeto de encontrar o mais adequado para realizar a síntese de LIs usando sais de sódio. Outro método utilizado foi o de metástase com óxido de prata (Ag₂O) em meio aquoso, basado na combinação do catião 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim⁺] com os aniões: acetato ([Ac⁻]), ftalato ([ft⁻]), 1-naftoato ([1-naf⁻]), fenolato ([Fen⁻]), hidroquinolato ([HQ⁻]), pirocatecolato ([PC⁻]) y pentafluorofenolato ([FenF₅⁻]). Também foram propostas outras alternativas de síntese com hidróxido de chumbo (Pb(OH)₂) e com hidróxido de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][OH]). A caracterização dos diversos LIs sintetizados foi feita usando diversas técnicas, tais como: cromatografia iónica, análise elemental, análise por espectroscopia infravermelha, e análise termogravimétrica.

As principais conclusões deste estudo são resumidas a continuação. Foi possível sintetizar diversos LIs, atingindo em vários casos purezas entre os 80 e 98%. O valor de pK_a do ácido do anião correspondente tem um papel importante no tipo de captura produzido (quimissorção e/ou fisissorção), e conseqüentemente na capacidade de captura, observando-se que quanto maior é o valor de pK_a maior é a capacidade de captura. Outra variável importante é a pressão de trabalho, quanto maior a pressão, maior é a capacidade de captura. Assim, verificou-se que a difusão de CO₂ sobre o LI influencia a captura e está diretamente relacionada com a massa de LI.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a viscosidade e o pK_a do ácido do anião correspondente podem desenvolver um papel muito importante no comportamento dos líquidos iônicos e que estas propriedades se podem ajustar selecionando adequadamente os constituintes do líquido iónico.

Resumen

La reducción de las emisiones de CO₂ ha alcanzado especial relevancia por ser este gas uno de los máximos responsables del efecto invernadero que produce el conocido calentamiento global. En los últimos años, algunos estudios han propuesto el uso de líquidos iónicos (LIs) como absorbentes alternativos a la captura de CO₂, ya que poseen interesantes propiedades como alta estabilidad térmica, amplio rango de temperaturas en estado líquido, baja volatilidad, buena solubilidad del CO₂ y la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante la selección de iones. La presente memoria se ciñe a las actividades experimentales realizadas en el Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), como síntesis y caracterización de líquidos iónicos, seguida por el estudio de la captura de CO₂ en los líquidos iónicos así como las condiciones de operación más adecuadas para la captura de CO₂, principalmente presión (atmosférica, 5bar y 10bar).

Inicialmente se llevó a cabo la síntesis de LIs basada en la reacción de metátesis con acetato de sodio (NaCH₃COO) en presencia de nueve disolventes, con objeto de encontrar el más indicado para llevar a cabo la síntesis de LIs usando sales de sodio. Otro método empleado fue el de metátesis con óxido de plata (Ag₂O) en medio acuoso, basado en la combinación del catión 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim⁺] con los aniones: acetato ([Ac⁻]), ftalato ([ft⁻]), 1-naftoato([1-naf⁻]), fenolato ([Fen⁻]), hidroquinolato ([HQ⁻]), pirocatecolato ([PC⁻]) y pentafluorofenolato ([FenF₅⁻]). También fueron propuestas otras alternativas de síntesis con hidróxido de plomo (Pb(OH)₂) y con hidróxido de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][OH]). Se llevó a cabo la caracterización de los diferentes LIs sintetizados utilizando diversas técnicas, tales como: cromatografía iónica, análisis elemental, análisis por espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.

Las principales conclusiones extraídas de este estudio se resumen a continuación. Se ha logrado sintetizar diversos LIs, alcanzándose en varios casos purezas entre el 90 y 98,4%. El valor de pK_a del ácido del anión correspondiente juega un papel clave sobre el tipo de captura que se produce (quimisorción y/o fisisorción), y por lo tanto sobre la capacidad de captura, observándose que cuanto mayor es el valor de pK_a mayor es la capacidad de captura. Otro aspecto clave lo constituye la presión de trabajo, advirtiéndose que conforme se aumenta la presión, aumenta la capacidad de captura. Asimismo, se ha determinado que la difusión de CO₂ sobre el LI tiene una gran influencia sobre la captura y está directamente relacionada con la masa de LI.

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que la viscosidad y el pK_a del anión del ácido correspondiente pueden desempeñar un papel muy importante en el comportamiento de los líquidos iónicos y que estas propiedades se pueden ajustar seleccionando adecuadamente los constituyentes del líquido iónico.

Abstract

The reduction of the CO₂ emissions has reached special importance by being this gas one of the most responsible of the greenhouse effect that produces the global warming. In recent years, some studies have proposed the use of ionic liquids (ILs) as an alternative absorbent to CO₂ capture, since they possess interesting properties as high thermal stability, wide liquid range, low volatility, high CO₂ solubility and the possibility to adjust their properties by means of the selection of ions. This work is related to the experimental activities carried out at the Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), as synthesis and characterization of ionic liquids, followed by the study of CO₂ capture in the ionic liquids and the most adequate conditions of operation for this capture, mainly pressure (atmospheric, 5bar and 10bar).

Initially, the synthesis of ionic liquids was carried out through the metathesis reaction with sodium acetate (NaCH₃COO) in the presence of nine solvents, with the purpose of finding the most indicated to carry out the synthesis of ILs using sodium salts. Other method used was the metathesis with silver oxide (Ag₂O) in aqueous medium, based on the combination of the cation 1-butyl-3-methylimidazolium [Bmim⁺] with the anions: acetate ([Ac⁻]), phthalate ([ft⁻]), 1-naphthoate ([1-naf⁻]), phenolate ([Fen⁻]), hydroquinolate ([HQ⁻]), pyrocatecholate ([PC⁻]) and pentafluorophenolate ([FenF5⁻]). Other alternatives were also applied using lead(II) hydroxide (Pb(OH)₂) and 1-butyl-3-methylimidazolium hydroxide ([Bmim][OH]). The characterization of the ILs was carried out using diverse techniques, such as: ionic chromatography, elemental analysis, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis.

The main conclusions extracted from this work are summarized as follows. Diverse ILs have been synthesized, with purities between 90 and 98,4%. The pKa value of the acid of the corresponding anion plays a key role on the type of capture that is produced (chemisorption and/or physisorption), and therefore on the capacity of capture, concluding that as much as greater is the value of pKa greater is the capture capacity. Another key aspect is the pressure, observing that when the pressure is higher, the capacity of capture is greater. Also, it has been determined that the diffusion of CO₂ on the IL has a great influence on the capture capacity and is directly related to the mass of IL.

From the results obtained, it can be concluded that the viscosity and the pKa value of the acid of the corresponding anion can play a very important role in the behavior of the ionic liquids and that these properties can be adjusted making a good choice of the constituents of the ionic liquid.

Índice

1- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1 Estado del Arte	1
1.2 Descripción del proyecto	3
1.3 Objetivos	4
2- SISTEMA EXPERIMENTAL	5
2.1 Síntesis de líquidos iónicos	5
2.1.1 Reacción de metátesis con NaCH_3COO	5
2.1.2 Reacción de metátesis con Ag_2O	6
2.1.3 Otras alternativas de síntesis	8
2.2 Técnicas analíticas	9
2.2.1 Análisis por cromatografía iónica	9
2.2.2 Análisis elemental.....	9
2.2.3 Análisis por espectroscopia infrarroja	10
2.2.4 Análisis termogravimétrico	10
2.3 Captura de CO_2 : Procedimiento y condiciones experimentales	10
2.3.1 A presión atmosférica	10
2.3.2 A diferentes presiones	11
3- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	13
3.1 Líquidos iónicos	13
3.1.1 Estudio del efecto del disolvente en la metátesis con NaCH_3COO	13
3.1.2 Reacción de metátesis con Ag_2O	14
3.1.3 Otras alternativas de síntesis	14
3.1.4 Caracterización de los líquidos iónicos seleccionados	15
3.2 Captura de CO_2	17
3.2.1 Captura de CO_2 a presión atmosférica.....	17
3.2.2 Captura de CO_2 a presión	21
4- CONCLUSIONES	25
5- BIBLIOGRAFÍA.....	27
6-ANEXOS	Erro! Marcador não definido.
ANEXO A- TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO_2.....	Erro! Marcador não definido.
A.1 Captura previa a la combustión o Pre-Combustión	Erro! Marcador não definido.

A.2 Captura posterior a la combustión o Post-Combustión	Erro! Marcador não definido.
A.3 Captura Oxígeno-Gas u Oxi-Combustión.....	Erro! Marcador não definido.
A.4 Ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías de captura de CO ₂	Erro! Marcador não definido.
ANEXO B- ESTADO DEL ARTE DE LOS SOLVENTES PARA LA CAPTURA DE CO ₂	Erro! Marcador não definido.
B.1 Solventes a base de aminas	Erro! Marcador não definido.
B.2 Líquidos Iónicos (LIs)	Erro! Marcador não definido.
ANEXO C- REACTIVOS UTILIZADOS	Erro! Marcador não definido.
ANEXO D- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	Erro! Marcador não definido.
D.1 Cromatografía iónica.....	Erro! Marcador não definido.
D.2 Análisis elemental	Erro! Marcador não definido.
D.3 Espectroscopia infrarroja	Erro! Marcador não definido.
D.4 Termogravimetría	Erro! Marcador não definido.
7- ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS	30

1- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1 Estado del Arte

Uno de los problemas ambientales más divulgados mundialmente ha sido las emisiones de gases de efecto invernadero, siendo el dióxido de carbono (CO₂) uno de los que más contribuye en el calentamiento global. Varios estudios demuestran que la concentración de CO₂ en la atmósfera mundial ha ido aumentando, pasando de un valor preindustrial de aproximadamente 280ppm a 391,57ppm en 2011 (CO2Now.org). La principal causa de estas emisiones ha sido el uso de combustibles fósiles (gas natural, carbón y derivados del petróleo), y el pronóstico es que tales emisiones continúen aumentando a lo largo de este siglo, principalmente porque el abastecimiento de energía primaria seguirá siendo dominado por estos combustibles hasta más allá del 2030 (GreenFacts, 2007). Esto hace que uno de los sectores que más contribuya sobre estas emisiones sea el energético, como se puede observar en la figura 1, donde se muestra una distribución de las emisiones mundiales de CO₂ por sector.

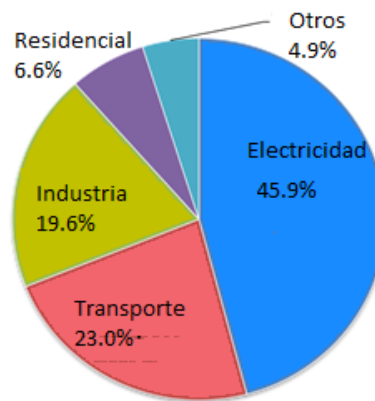


Figura 1- Distribución de las emisiones mundiales de CO₂ por sector en el 2006 (Mlit)

Debido a las consecuencias negativas que provoca el calentamiento global, muchos programas internacionales se han dedicado al desarrollo de tecnologías para la captura, transporte y almacenamiento del CO₂ proveniente de corrientes gaseosas en procesos industriales. En relación al proceso de captura de CO₂, hay tres tecnologías existentes: La Pre-Combustión, la Oxi-Combustión y la Post-Combustión cuyo esquema conceptual se muestra en la figura 2.

La **Pre-Combustión**, como su nombre lo indica, consiste en retirar el CO₂ del combustible antes de que éste sea quemado. Para esto, se transforma primero el combustible en un gas compuesto por hidrogeno (H₂) y monóxido de carbono (CO), por medio del calentamiento con vapor y oxígeno o aire. Después se convierte el CO en CO₂ por medio de la reacción de desplazamiento con agua, quedando un gas compuesto esencialmente por H₂ y CO₂ que pueden ser fácilmente separados.

En la **Oxi-Combustión** lo que se hace es quemar el combustible con oxígeno puro, en vez de usar el aire y así formar un gas de salida sólo de vapor de agua y

CO₂, que posteriormente son separados por medio de la condensación del agua. Es una tecnología que está siendo estudiada intensamente en nuevas instalaciones, ya que no es fácil su adaptación a las infraestructuras existentes. Su principal punto débil por el momento, es que al ser necesario separar el oxígeno del aire, se torna una tecnología costosa.

En la **Post-Combustión**, se quema el combustible con aire originando una corriente con los gases de combustión y con CO₂. Este último se captura por un *proceso de absorción*, en donde se introduce dicha corriente en un líquido que únicamente absorbe el CO₂. Una vez que el CO₂ se encuentra atrapado en el líquido, se puede liberarlo al aumentar la temperatura o disminuir la presión.

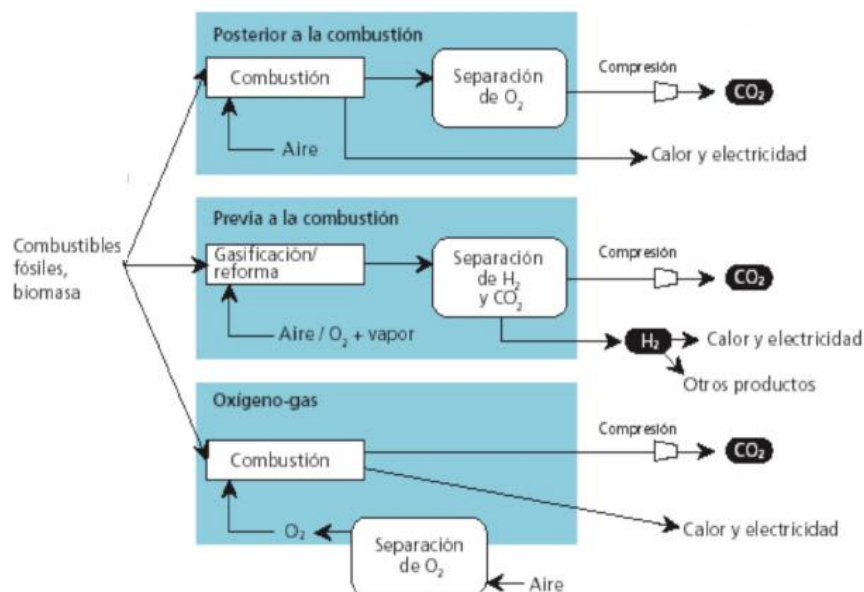


Figura 2- Representación esquemática de las tecnologías de captura de CO₂ (Aguinaco, 2008)

Actualmente, dentro de estas tecnologías de captura de CO₂, la captura post-combustión mediante la absorción química es una de las más utilizadas comercialmente (Herzog *et al.* 1997 & Santos *et al.* 2007). En este caso, se utilizan mezclas agua-amina (primaria, secundaria o terciaria), por lo general monoetanolamina o dietanolamina, donde la capacidad de captura viene limitada por el equilibrio. Sin embargo, estos solventes presentan algunas desventajas tales como: alto consumo energético, corrosión, volatilidad, poca selectividad, baja captura de CO₂ (Zhao *et al.* 2011). Es por ello, que en los últimos años algunos estudios proponen el uso de líquidos iónicos (LIs) como solventes. Las características de estos líquidos son únicas y proporcionan grandes ventajas para la captura de CO₂. Entre estas ventajas se pueden citar: alta estabilidad térmica, presión de vapor despreciable, carácter fisicoquímico ajustable, alta solubilidad del CO₂ y no produce corrosión. Por otra parte, debido a las bajas pérdidas de líquido iónico durante la recirculación, esta tecnología también reducirá el coste de la captura de CO₂ (Hasib-ur-Rahman *et al.* 2010).

1.2 Descripción del proyecto

Los líquidos iónicos (LIs) son sales cuyo punto de fusión es menor de 100°C, quiere decir, son sales líquidas a menos de 100°C, incluso a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos más estudiados hasta la fecha constan de un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico. Los cationes más estudiados han sido los derivados de metilimidazol (butil, hexil, etilimidazolio), amonio cuaternario y fosfonio cuaternario, pudiendo dar lugar a innumerables combinaciones por modificación de los sustituyentes o del anión utilizado para su generación (Da Silva *et al.* 2010). Anderson *et al.* (2007) sugieren que existen cerca de 10¹⁸ posibles estructuras para los líquidos iónicos, y una selección adecuada de sus componentes permite ajustar sus propiedades de acuerdo a los fines a los que se destinan. Ejemplos de estructuras se muestran en la figura B.2 del anexo B, donde se habla con más detalle sobre los LIs.

Estos líquidos han tenido diversas aplicaciones en numerosos sectores de la industria química, como por ejemplo: lubricantes, plastificantes, disolventes para la fabricación de nano-partículas, etc. (Kroon *et al.* 2005). Además, gracias a sus características únicas, los líquidos iónicos han sido considerados como grandes candidatos para la captura Post-Combustión de CO₂ ofreciendo grandes ventajas frente a las brindadas por las aminas. Su principal característica es que poseen una baja presión de vapor, y por tanto bajas pérdidas por evaporación incluso cuando son expuestos a vacío. Otra ventaja que caracteriza a los líquidos iónicos es que pueden ser empleados en un amplio rango de temperaturas, es decir, poseen una alta estabilidad térmica (Kroon *et al.* 2005). Todo ello ha provocado un creciente interés, dando lugar al desarrollo de diversos trabajos de investigación en los cuales se muestra que el CO₂ posee una alta solubilidad en determinados líquidos iónicos, especialmente en aquellos que tienen como catión el imidazolio (Hasib-ur-Rahman *et al.* 2010), habiéndose demostrado que las propiedades de estos líquidos iónicos están fuertemente influenciadas por el anión utilizado (Hong *et al.* 2007).

En el caso de aniones fuertes (pK_a bajo) la solubilidad del CO₂ en el líquido iónico se da a través de la absorción física pero en el caso de que el líquido iónico posea un anión débil (pK_a alto) esta absorción puede pasar a ser de tipo químico (Gurau *et al.* 2011), esto es, la absorción es más fuerte. Dicha afirmación se ve reforzada en los resultados obtenidos por Blath *et al.* (2012) (estudio de LIs con aniones carboxílicos) & Wang *et al.* (2012) (estudio de LIs con aniones fenólicos) donde se observó que la capacidad de absorción aumenta cuando el valor de pK_a aumenta.

Shiflett & Yokozeki (2009) concluyeron, tras la realización de varios estudios, que los LIs que poseen el anión acetato (CH₃COO⁻) ([Ac]) (ejemplo de anión con basicidad muy remarcada) exhiben una alta absorción para el CO₂. En sus estudios muestran que los líquidos iónicos acetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Ac]) y acetato 1-butil-3-etilimidazolio ([emim][Ac]), forman un complejo reversible con el CO₂ (1:2, [CO₂]:[LI]). Sin embargo observaron, al reemplazar el grupo metilo del anión acetato (CH₃-COO⁻) por un grupo metilo fluorado (CF₃-COO⁻) (trifluoroacetato,

TFA), que la solubilidad del CO₂ se reduce drásticamente. El grupo CF₃ retira densidad electrónica al COO⁻ reduciendo la basicidad del LI y en consecuencia, reduce la formación del complejo químico. En este caso, la absorción deja de ser química y pasa a ser física. Asimismo, Carvalho *et al.* (2009) al estudiar los sistemas [Bmim][Ac]+CO₂ y [Bmim][TFA]+CO₂ observaron que el [Bmim][Ac] a bajas presiones, presenta una alta solubilidad del CO₂, pero a medida que la fracción molar de CO₂ aumenta (hasta 0,3), la solubilidad disminuye exponencialmente y el CO₂ pasa a ser más soluble en el [Bmim][TFA]. Estos autores relacionan este comportamiento con la capacidad de solvatación. A bajas presiones de CO₂ existe absorción química pero, a medida que los sitios de solvatación química se saturan y comienza a existir absorción física, la capacidad de solvatación del anión fluorado es superior.

Considerando que existe alta capacidad de captura de CO₂ en Lis que contienen en su estructura el anión acetato o un anión fenólico, y en base a los resultados obtenidos previamente por el grupo de Procesos Químicos del Instituto de Carboquímica, en el cual se empleaba el anión oxalato (Gimeno *et al.* 2010), se propone para la síntesis de los Lis de este proyecto, compuestos que posean un pK_a en el rango 3,70-10,35 con objeto de estudiar su capacidad de captura de CO₂ y su viabilidad. Por otro lado, el catión empleado se mantiene constante, éste es un imidazolio, concretamente el 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim⁺]).

1.3 Objetivos

La presente memoria se ciñe a las actividades experimentales realizadas en el Instituto de Carboquímica (ICB), como síntesis y caracterización de líquidos iónicos, seguida por el estudio de la captura de CO₂ en los líquidos iónicos así como las condiciones de operación más adecuadas para la captura de CO₂. Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes:

1. Estudio del efecto del disolvente en la síntesis de líquidos iónicos a través de la reacción de metátesis con NaCH₃COO.
2. Síntesis de líquidos iónicos mediante reacción de metátesis con Ag₂O, manteniendo como catión el 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim⁺]) y variando el anión (Se han estudiado 7 aniones diferentes).
3. Estudio de otras alternativas de síntesis con Pb(OH)₂ y [Bmim][OH].
4. Caracterización de los líquidos iónicos seleccionados mediante técnicas como el análisis por cromatografía iónica, análisis elemental, análisis por espectroscopia infrarrojo y análisis termogravimétrico.
5. Diseño y montaje del sistema experimental para el estudio de la captura de CO₂ con líquidos iónicos a presión atmosférica.
6. Determinación de la influencia de las variables de operación sobre la capacidad de captura de los líquidos iónicos seleccionados, en particular la presión.
7. Análisis y discusión de los resultados experimentales obtenidos con objeto de definir las condiciones así como los líquidos iónicos, más adecuados para la captura de CO₂.

2- SISTEMA EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis de líquidos iónicos

El estudio de la síntesis que se plantea en este proyecto se basa en la reacción de metátesis (intercambio de iones entre especies químicas) (Clare, 2009) y se subdivide en tres apartados:

- Reacción de metátesis con NaCH₃COO.
- Reacción de metátesis con Ag₂O.
- Otras alternativas de síntesis.

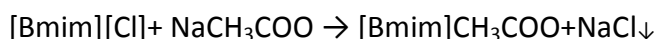
2.1.1 Reacción de metátesis con NaCH₃COO

La reacción se lleva a cabo disolviendo o suspendiendo el líquido iónico cloruro 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) y acetato de sodio trihidratado (NaCH₃COO·3H₂O) en diferentes disolventes (tabla 2.1).

Tabla 2.1- *Disolventes utilizados en la síntesis de los líquidos iónicos por la reacción de metátesis con NaCH₃COO*

Disolventes
Butanol
Acetonitrilo
Dimetilformamida
Isopropanol
Metanol
Acetona
Etanol
Dibutil éter
Cloruro de metileno

El procedimiento de síntesis empleado se describe a continuación: Se disuelven 10g (0,0575mol) de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) en 50mL de disolvente junto con el NaCH₃COO·3H₂O, el cual es adicionado en proporción estequiométrica (7.8g ; 0,0575mol). Se mantiene la disolución resultante en agitación y reflujo durante 1h (reacción 2.1). Posteriormente, se filtra para separar el LI de la sal formada (NaCl) y se evapora en el rotavapor. Finalmente, para garantizar la eliminación de posibles trazas de disolvente, se introduce en estufa a vacío durante 48h. En la figura 2.1, se ilustra el procedimiento de síntesis de LIs basado en la reacción de metátesis con el acetato de sodio.



Reacción 2.1

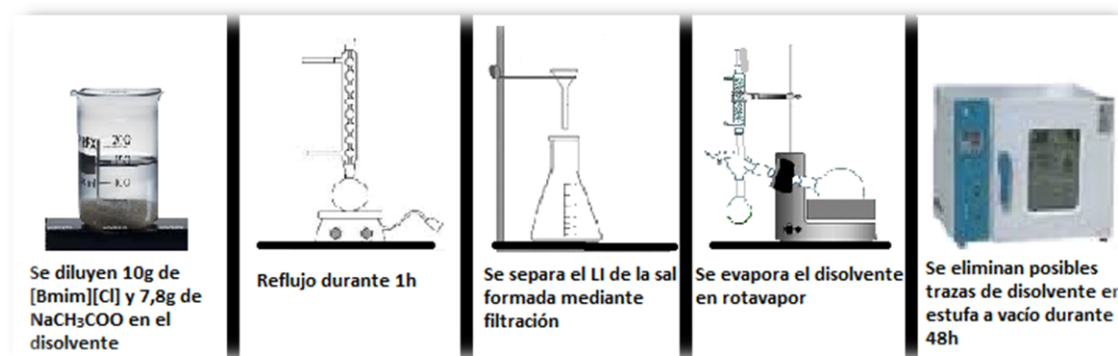
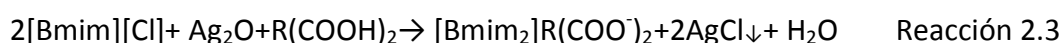


Figura 2.1- Síntesis de líquidos iónicos por la reacción de metátesis con NaCH₃COO

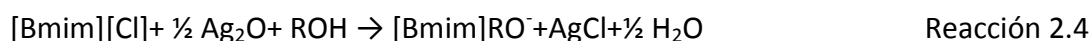
2.1.2 Reacción de metátesis con Ag₂O

En este proyecto se sintetizaron siete LIs diferentes a través de la reacción de metátesis con Ag₂O. Para ello se emplearon siete compuestos de partida, con diferentes pK_a (ver tabla 2.2).

La reacción se lleva a cabo en medio acuoso. Se diluye 5g (0,0287mol) de [Bmim][Cl] en 15mL de agua y se adiciona en cantidades estequiométricas el compuesto, que contiene al anión correspondiente, y el Ag₂O. A continuación, se pone a agitar la solución durante 30min, ocurriendo la precipitación del AgCl. Se puede observar un cambio de color negro a rosado pálido, indicio de que se ha producido la reacción (reacción 2.2, 2.3 o 2.4, según sea el compuesto). Posteriormente, se filtra y como último paso se evapora el agua en estufa a vacío durante 48h.


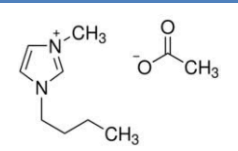

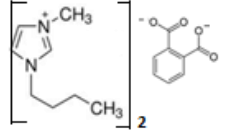
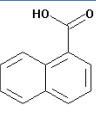
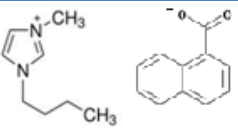
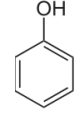
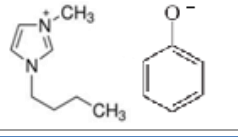
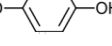
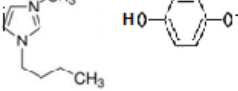

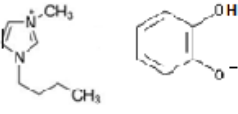
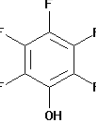
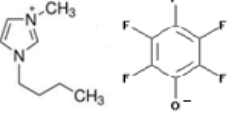


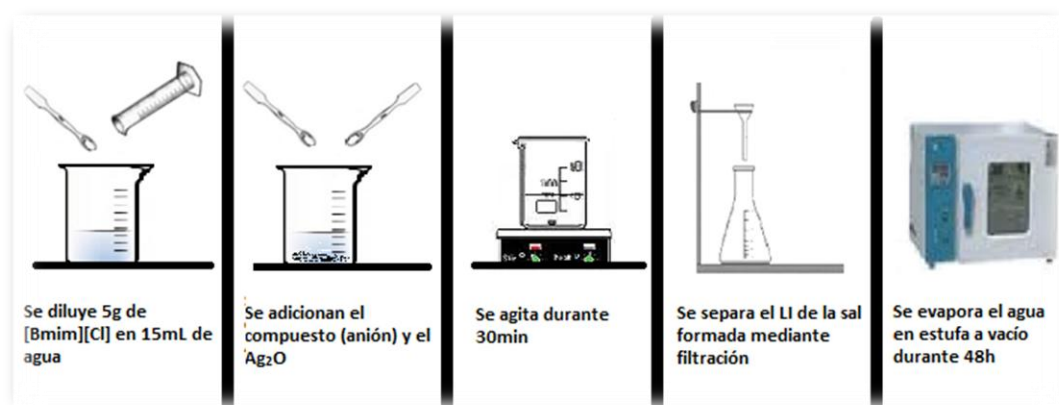
Las reacciones 2.2 y 2.3 tienen lugar cuando se usa un ácido monocarboxílico o un ácido dicarboxílico, respectivamente. En el caso de que el compuesto de partida sea un fenol, se produce la reacción 2.4.



En la tabla 2.2 están indicados los compuestos de partida utilizados y sus respectivos valores de pK_a así como los LIs sintetizados. El procedimiento de síntesis de LIs basado en la reacción de metátesis con Ag₂O se ilustra en la figura 2.2.

Tabla 2.2- *Compuestos de partida con sus respectivos valores de pK_a y líquidos iónicos sintetizados*

Compuesto de partida	Estructura	pK _a	LI	Abreviatura	Estructura LI
Ácido Acético		4,8	Acetato de 1-butil-3-metilimidazolio	[Bmim][Ac]	
Ácido ftálico		pK _{a1} =2,95 pK _{a2} =5,41	Ftalato de 1-butil-3-metilimidazolio	[Bmim][Ft]	
Ácido 1-naftoico		3,70	1-naftoato de 1-butil-3-metilimidazolio	[Bmim][1-naf]	
Fenol		10	Fenolato de 1-butil-3-metilimidazolio	[Bmim][Fen]	
Hidroquinona		10,35	Hidroquinolato de 1-butil-3-metilimidazolio	[Bmim][HQ]	
Pirocatecol		9,5	Pirocatecolato de 1-butil-3-metilimidazolio	[Bmim][PC]	
Pentafluorofenol		7	Pentafluorfenolato de 1-butil-3-metilimidazolio	[Bmim][FenF ₅]	

**Figura 2.2-** *Síntesis de líquidos iónicos por la reacción de metátesis con Ag₂O*

2.1.3 Otras alternativas de síntesis

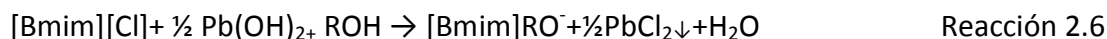
Se propusieron otras alternativas para la síntesis de los LIs basadas en el uso de hidroquinona y pirocatecol. Tales alternativas se describen a continuación.

2.1.3.1 Reacción de metátesis con Pb(OH)₂

En primer lugar se sintetiza el hidróxido de plomo (Pb(OH)₂) a partir del nitrato de plomo (Pb(NO₃)₂). Para ello se diluye 4,8g (0,01435mol) de Pb(NO₃)₂ en 28,7mL (0,0287mol) de una solución 1N de hidróxido de sodio (NaOH) y se mantiene en agitación durante 30min (reacción 2.5). Posteriormente, se filtra y se obtiene el producto deseado (Pb(OH)₂).



La reacción de metátesis con Pb(OH)₂ se lleva a cabo disolviendo 5g (0,0287mol) de [Bmim][Cl] en 15mL de agua. A continuación se adiciona 3,2g (0,0287mol) de hidroquinona o pirocatecol y el Pb(OH)₂ (reacción 2.6). Se deja la disolución en agitación durante 30min obteniéndose un precipitado blanco cristalino y se filtra. Finalmente, para eliminar el agua, se evapora la solución durante 48h en estufa a vacío.



2.1.3.2 Reacción de metátesis con [Bmim][OH]

Según algunos resultados presentados en literatura, es posible sintetizar el hidróxido 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][OH]). Esto resulta interesante ya que así sería posible añadir cualquier ácido débil (en este caso un fenol) formándose fácilmente el LI correspondiente. Se han descrito dos maneras de realizarlo:

- Usando una resina de intercambio iónico (Wang *et al.* 2012).
- Usando un hidróxido alcalino (Ej: NaOH, KOH, etc) (Hajipour & Rafiee, 2009).

Usando una resina de intercambio iónico

El intercambio iónico se realiza con la resina Amberlite®IRA-93. Se pone en contacto mediante agitación una disolución de [Bmim][Cl], en 25mL de etanol o agua, con la resina mencionada anteriormente (50% de exceso), durante 8h. El intercambio que se produce entre los aniones se refleja en la reacción 2.7. Por último, antes de adicionar el fenol del anión correspondiente, se evapora el disolvente en estufa a vacío durante 48h y se analiza por cromatografía iónica, concretamente el anión cloruro ([Cl⁻]), para corroborar si realmente ha existido un intercambio entre los aniones [Cl⁻] y [OH⁻].



Usando un hidróxido alcalino

Se disuelve el [Bmim][Cl] en diclorometano (10g ; 0,0575mol en 25mL) y se adiciona KOH en relación estequiométrica (3,2g ; 0,0575mol) (reacción 2.8). La disolución resultante se mantiene en agitación y a reflujo durante 12h. A continuación se filtra la solución con el fin de separar el [Bmim][OH] formado. El paso siguiente para sintetizar el LI sería adicionar el fenol del anión correspondiente pero, al igual que en el caso anterior, es necesario verificar si el intercambio de aniones se ha llevado a cabo correctamente. Para ello, se evapora la disolución en estufa a vacío durante 24h y se analiza el anión [Cl⁻] por cromatografía iónica.



Una vez comprobado que se ha producido el intercambio aniónico, se adiciona el fenol del anión correspondiente según la relación estequiométrica (reacción 2.9). La disolución obtenida se mantiene en agitación durante 30min. Por último, se lleva a cabo la evaporación del diclorometano en estufa a vacío durante 24h.



2.2 Técnicas analíticas

Las técnicas analíticas empleadas a lo largo de este proyecto se detallan en el Anexo D. A continuación se muestra un resumen de los objetivos y condiciones experimentales empleadas en cada caso.

2.2.1 Análisis por cromatografía iónica

Se analizaron los diferentes LIs sintetizados por cromatografía iónica con objeto de determinar su pureza en función del contenido del anión [Cl⁻]. Dicho análisis se llevó a cabo mediante el equipo del que dispone el Servicio de Análisis del ICB, es decir, mediante un cromatógrafo iónico Metrohm con columna "Metrosep A Supp 5-250/4.0 mm" y detector conductimétrico, siendo usado como eluyente una mezcla de carbonato/bicarbonato.

2.2.2 Análisis elemental

Se realizó un análisis elemental de los LIs sintetizados con el fin de determinar la composición y porcentaje en peso de C, H y N de los mismos. Para ello se utilizó el analizador Termo Flash 1112 del que dispone el Servicio de Análisis del ICB.

2.2.3 Análisis por espectroscopia infrarroja

Se adquirieron los espectros infrarrojos de los LIs sintetizados para conocer de forma cualitativa la estructura de cada uno de ellos y determinar si hubo captura química del CO₂. Los respectivos espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fouier MB3000 de ABB Analytical, entre 600cm⁻¹ y 4000cm⁻¹ usando un dispositivo ATR-IR.

2.2.4 Análisis termogravimétrico

Se realizó un análisis termogravimétrico con el fin de determinar la estabilidad de los LIs seleccionados y, además, determinar la capacidad de captura de CO₂. Para ello se utilizó el analizador termogravimétrico SDT Q600 de TA Instruments. El rango de temperaturas empleadas fue desde temperatura ambiente hasta 400°C con una rampa de 10°C/min en una atmosfera inerte (Ar) cuyo caudal ha sido de 80mL/min.

2.3 Captura de CO₂: Procedimiento y condiciones experimentales

Se estudió la capacidad de captura de CO₂ en los LIs seleccionados aplicándose diferentes condiciones de operación, específicamente, variando la presión (atmosférica, 5bar y 10bar).

2.3.1 A presión atmosférica

La captura de CO₂ a presión y a temperatura ambiente, se realizó usando el sistema experimental que se muestra en la figura 2.3. Se trata de un sistema sencillo compuesto por una placa agitadora, sobre la que se coloca el LI para que se mantenga en constante agitación y así favorecer su contacto con el CO₂. Mediante el uso de un manoreductor se controla la presión (0,2bar) y por tanto el caudal de CO₂ que se hace borbotear sobre el LI correspondiente. El tiempo de captura empleado ha sido de 1h para cada uno de los LIs estudiados.

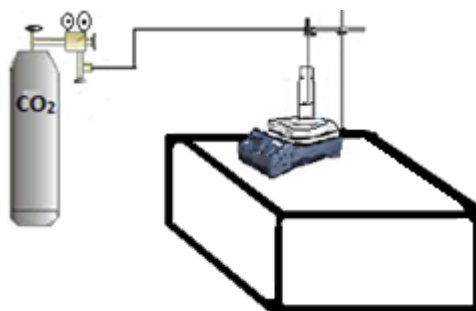


Figura 2.3- Sistema experimental para la captura de CO₂ a presión y a temperatura ambiente

2.3.2 A diferentes presiones

Se llevó a cabo la captura de CO₂ a presiones de 5bar y 10bar, usando la termobalanza a presión TG-151 de Cahn Instruments (figura D.5 Anexo D). El sistema experimental está representado en la figura 2.4 y las condiciones de operación están indicadas en la figura 2.5.

Antes de iniciar la captura de CO₂ con los LIs seleccionados, se realiza un blanco con bolas de cuarzo con el objeto de corregir el efecto de empuje que pueda sufrir la cestilla.

Cuando se inicia la experiencia de captura, se cierra la válvula **(1)** que conecta el reactor con el exterior de forma que la presión en su interior aumenta. A continuación, se abre la válvula del gas inerte (N₂) la cual es controlada mediante el programa CahnTG instalado en el ordenador **(2)**, dejando que la presión se estabilice en 1 bar. Una vez estabilizada se comienza a registrar los datos, los cuales son tratados al final de la experiencia usando el programa WinTGA. Dicho gas se hace circular durante 10min con el objeto de barrer todo el aire que pueda existir y por lo tanto expulsarlo del sistema. Ya concluida esta fase, se aumenta la presión a 5bar o 10bar, según sea el caso, mediante el controlador de presión/caudal. Para 5bar el aumento de presión se realiza manualmente **(3)** y para 10bar la presión es aumentada digitalmente usando el controlador **(4)**. Una vez alcanzada y estabilizada dicha presión, se substituye el N₂ por el CO₂, cerrando y abriendo, respectivamente, la válvula correspondiente a cada gas. La captura de CO₂ se realiza durante 2h en cada uno de los LIs estudiados.

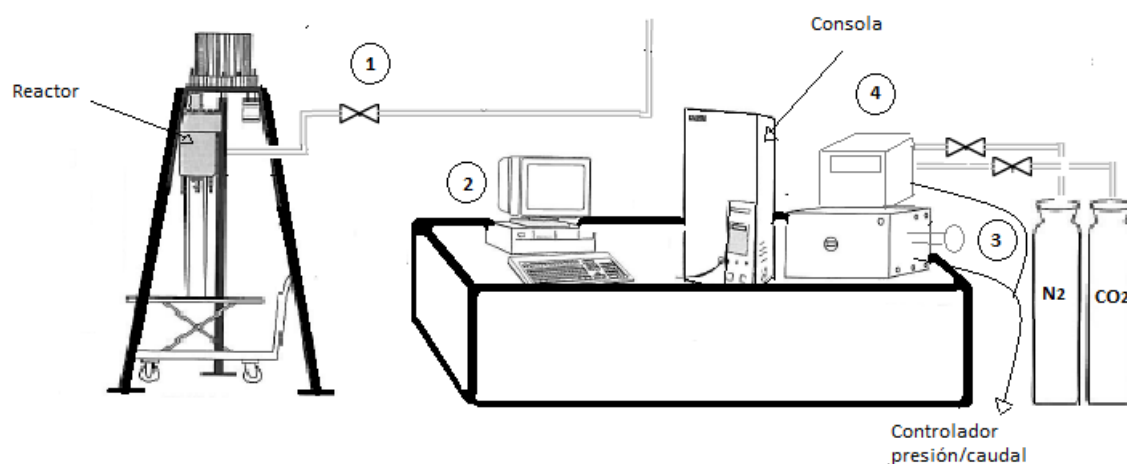


Figura 2.4- Sistema experimental para la captura de CO₂ a diferentes presiones

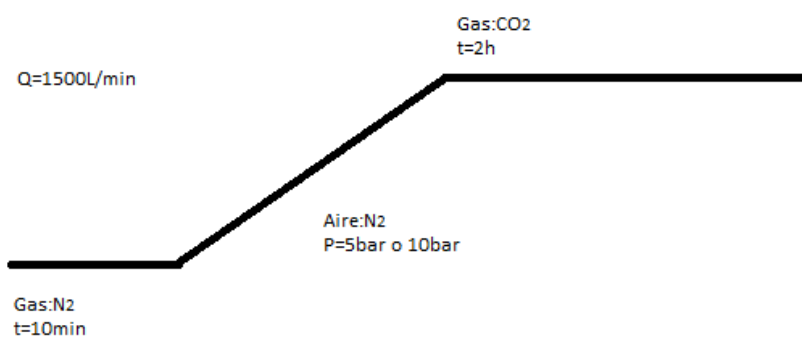


Figura 2.5- *Condiciones de operación para la captura de CO₂ a diferentes presiones*

3- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

3.1 Líquidos iónicos

3.1.1 Estudio del efecto del disolvente en la metátesis con NaCH₃COO

Los resultados de pureza de los LIs sintetizados usando varios disolventes, están indicados en la tabla 3.1. Se observa que los disolventes polares próticos, esto es, los disolventes que estabilizan las cargas a través de puentes de hidrogeno, en este caso el etanol, butanol, metanol e isopropanol, aportan mejores resultados. De dichos disolventes, los que poseen la fórmula molecular C_{2n}H_{4n+2}O proporcionan mejores purezas (66,87%-84,60%). Así, éstos tienen tanto la capacidad de producir un mejor intercambio entre los aniones [CH₃COO⁻] y [Cl⁻], como mayor capacidad de retener al catión [Bmim⁺]. Por otro lado, se encuentran los disolventes polares apróticos (acetona, acetonitrilo y dimetilformamida), los cuales aportan una pureza en el rango 41,22%-59,82%. A través de los resultados arrojados por el cloruro de metileno y por el dibutil éter, se puede verificar que disolventes apolares no son indicados para realizar esta síntesis, visto que en el primer caso existe escasa pureza del LI (27,77%), y en el segundo caso no llega a formarse el LI. A pesar de que algunos de los disolventes han proporcionado purezas razonables (etanol y butanol con 84,60% y 81,96% respectivamente), esta síntesis no resulta ser efectiva ya que se obtienen líquidos extremadamente viscosos, siendo imposible aplicarlos en la captura de CO₂, principalmente debido a la existencia de problemas de difusión y de manejo. Al suponer que existiría el mismo problema para el resto de compuestos presentados en la tabla 2.2, se decidió sustituir este método de síntesis y desarrollar la síntesis de LIs a través de la reacción de metátesis con Ag₂O (sección 2.1.2), cuyos resultados se presentan en el siguiente apartado, 3.1.

Tabla 3.1- Pureza de los líquidos iónicos sintetizados por la reacción de metátesis con NaCH₃COO

Disolvente	Tipo de disolvente	Pureza LI (% peso)
Etanol	Polar prótico	84,60
Butanol		81,96
Metanol		78,97
Isopropanol		66,87
Acetona	Polar aprótico	59,82
Acetonitrilo		57,32
Dimetilformamida		41,22
Cloruro de metileno	Apolar	27,77
Dibutil éter		----

3.1.2 Reacción de metátesis con Ag₂O

En la tabla 3.2 se expone la pureza de los LIs sintetizados a través de la reacción de metátesis con Ag₂O. Comparando los resultados, con los valores de pK_a de los ácidos y fenoles respectivos, se puede concluir que cuanto más bajo sea el valor de pK_a, más alta es la pureza del LI, es decir, cuanto más ácido sea el compuesto, más fácil se hace desplazar el [Cl⁻] del [Bmim⁺]. De este modo, los aniones que generan mayores purezas y rendimientos son el [1-naf⁻] y el [FenF₅⁻].

Por otro lado, la pureza del [Bmim][HQ] y del [Bmim][PC] resultan ser bajas con este método. Esto se puede deber al hecho de que tanto la hidroquinona como el pirocatecol son reductores, lo que podría ocasionar la reducción de la plata y consecuentemente, la pérdida de su poder para extraer al [Cl⁻]. En relación al [Bmim][Ft], éste fue descartado ya que se obtuvo un líquido muy viscoso tras el proceso de síntesis.

Tabla 3.2- Pureza de los líquidos iónicos sintetizados por la reacción de metátesis con Ag₂O

LI	Pureza LI (% peso)
[Bmim][1-naf]	98,46
[Bmim] [FenF ₅]	95,93
[Bmim][Ac]	93,89
[Bmim][Fen]	82,34
[Bmim][HQ]	22,75
[Bmim][PC]	14,29
[Bmim][Ft]	—

3.1.3 Otras alternativas de síntesis

Debido a que las purezas logradas en la síntesis del [Bmim][HQ] y del [Bmim][PC], a través de la metátesis con Ag₂O, no son lo suficiente elevadas (22,75% y 14,29%, respectivamente) como para considerar dicho método viable, se propusieron otras dos alternativas de síntesis para estos LIs. Una se basa en la reacción de metátesis con Pb(OH)₂ y la otra en la reacción de metátesis con [Bmim][OH], tal y como se describe en la sección 2.1.3.

Como se muestra en la tabla 3.3, la reacción de metátesis con Pb(OH)₂ aporta un ligero aumento en la pureza del [Bmim][HQ], con respecto a los resultados obtenidos en la síntesis con Ag₂O (pureza 25,42%), siendo un poco más acentuada en el [Bmim][PC] (pureza 35,76%). Sin embargo, no se obtienen resultados tan satisfactorios como se esperaba, lo que apunta a un incorrecto desplazamiento del [Cl⁻].

En relación a la síntesis del [Bmim][OH] usando una resina de intercambio iónico, específicamente de aniones, que en este caso ha sido la Amberlite®IRA-93, las purzas obtenidas no son satisfactorias (con agua y con etanol; 47,10% y 10,24%, respectivamente), indicando que no ocurrió un intercambio aniónico eficaz. Esto podría ser debido a que el intercambio se llevó a cabo a través de un contacto directo vía mezcla perfecta, y no en una columna de intercambio aniónico. A diferencia de este método, la síntesis usando KOH da lugar a un valor de pureza elevado.

Por otro lado, en la síntesis del [Bmim][HQ] a través de la reacción de metátesis con [Bmim][OH], se obtuvo un líquido muy viscoso, aspecto que dificulta su aplicación en la captura de CO₂, ya que puede generar problemas difusionales. A su vez, la síntesis del [Bmim][PC] por este método arroja mejor resultado de pureza en relación a la síntesis con Ag₂O y a la síntesis con Pb(OH)₂, (53,32%), sin embargo no lo suficiente (mayor que 80%) para considerarlo adecuado para la experiencia de captura de CO₂.

Tabla 3.3- Pureza del [Bmim][HQ] y del [Bmim][PC] sintetizados por otras alternativas de síntesis

LI	Método	Pureza LI (% peso)
[Bmim][PC]	Reacción de metátesis con Pb(OH) ₂	35,76
[Bmim][HQ]		25,42
[Bmim][OH]	Usando un hidróxido alcalino (KOH)	94,78
	Usando resina de intercambio iónico y agua	47,10
	Usando resina de intercambio iónico y etanol	10,24
[Bmim][PC]	Metátesis con [Bmim][OH] (obtenido a través de KOH)	53,32
[Bmim][HQ]		—

3.1.4 Caracterización de los líquidos iónicos seleccionados

Una vez determinada las purzas de los LIs sintetizados a través de los diversos métodos, se seleccionaron los que aportan mejores resultados para llevar a cabo el estudio de captura de CO₂ a diferentes presiones (atmosférica, 5bar y 10 bar). Los LIs seleccionados han sido: [Bmim][Ac], [Bmim][1-naf], [Bmim][Fen] y [Bmim][FenF₅].

3.1.4.1 Análisis termogravimétrico

En la figura 3.1 se presentan los termogramas (%peso vs. temperatura) obtenidos para cada uno de los LIs seleccionados, con objeto de determinar su

temperatura de descomposición, la cual ha sido aproximada a la temperatura onset, y calculada como la tangente a la pérdida de peso. La pérdida de peso de estos LIs comienza entre 110,67°C y 240,02°C llegando a descomponerse totalmente alrededor de los 300°C. Como se muestra en la tabla 3.4, donde se recopilan la temperatura onset de cada LI, el [Bmim][1-naf] tiene la mayor estabilidad térmica, siendo el [Bmim][Fen] menos estable que cualquier otro.

Cabe destacar que la temperatura onset del [Bmim][FenF₅] no pudo ser calculada debido a problemas de análisis. A la hora de realizar el análisis termogravimétrico se producía un aumento de volumen del LI ocasionado por la ebullición de éste, provocando que se quedara pegado a la pared del horno, junto con el crisol, y generase una medida errónea.

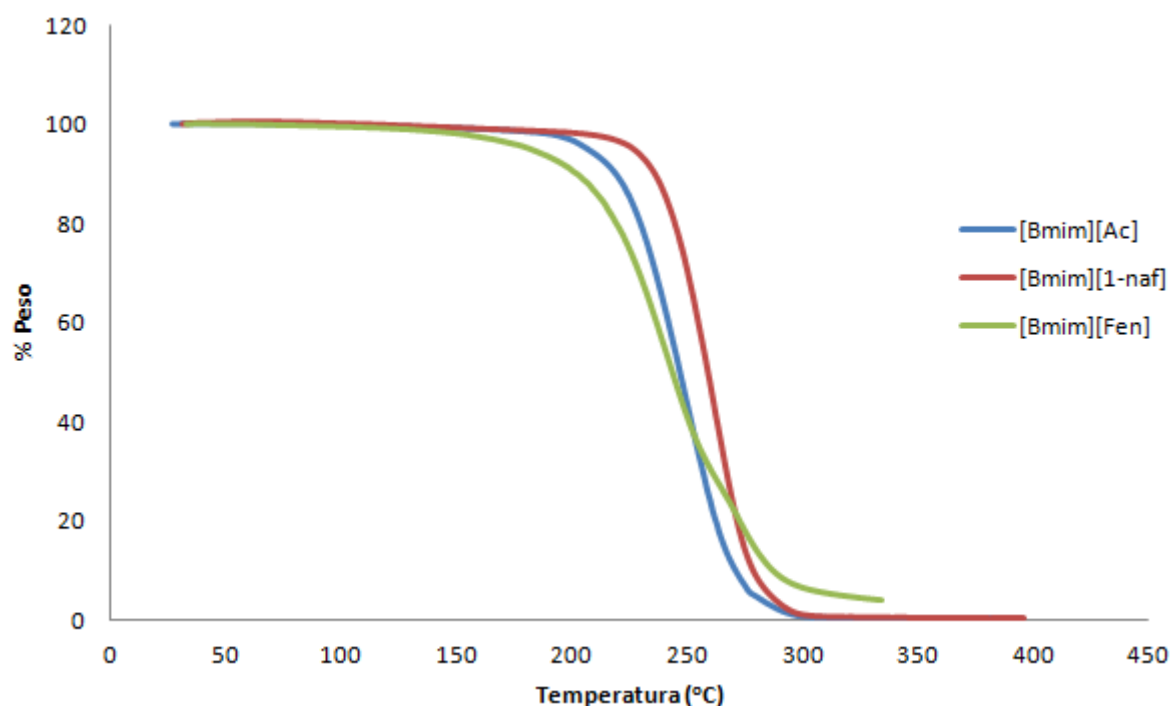


Figura 3.1- Termogramas de los líquidos iónicos seleccionados

Tabla 3.4- Temperatura onset de los líquidos iónicos seleccionados

LI	T _{onset} (°C)
[Bmim][1-naf]	240,02
[Bmim][Ac]	223,49
[Bmim][Fen]	210,67

3.1.4.2 Análisis elemental

Los resultados del análisis elemental se encuentran recopilados en la tabla 3.5 junto con los valores teóricos. Se observa que los valores experimentales y teóricos discrepan, indicando que posiblemente el LI además de tener [Bmim][Cl] no reaccionado, también contiene otros productos que se hayan originado durante la reacción y no hayan sido eliminados en la fase de evaporación. Tomando como

ejemplo el [Bmim][Ac], puede que el ácido acético (compuesto de partida) no reaccionara totalmente o se produjera acetato de plata que también es soluble en agua.

Tabla 3.5- Resultados del análisis elemental de los líquidos iónicos seleccionados

% en peso	%Experimental			%Teórico		
	C	H	N	C	H	N
[Bmim][Ac]	58,81	9,12	14,62	60,57	9,15	14,13
[Bmim][1-naf]	66,58	8,06	11,02	73,52	7,14	9,02
[Bmim][Fen]	64,28	8,27	11,23	72,37	8,68	12,06
[Bmim][FenF ₅]	55,70	5,93	10,19	52,17	4,69	8,69

3.2 Captura de CO₂

3.2.1 Captura de CO₂ a presión atmosférica

Como se ha comentado en la sección 3.1.4, se seleccionaron para el estudio de la captura de CO₂ los LIs que poseen mejores resultados en cuanto a pureza se refiere. En la tabla 3.6 se indican sus capacidades de captura, expresadas como mol CO₂/mol LI.

Tabla 3.6- Capacidad de captura de CO₂ por los líquidos iónicos seleccionados a presión atmosférica

LI	CO ₂ capturado (mol CO ₂ /mol LI)
[Bmim][Ac]	0,273
[Bmim][Fen]	0,270
[Bmim][1-naf]	0,0922
[Bmim][FenF ₅]	0

Se puede observar que el anión [Fen⁻] posee una capacidad de captura similar a la del anión [Ac⁻]. Sin embargo, la capacidad de captura del anión [1-naf⁻], es aproximadamente tres veces inferior, esto podría ser debido a su baja basicidad. El pK_a del ácido acético (compuesto de partida del [Bmim][Ac]) es de 4,8 y el del ácido 1-naftoico (compuesto de partida del [Bmim][1-naf]) es de 3,70. Esto hace pensar que la baja basicidad del compuesto ha influido para que no se produjera una buena captura. Con esto se cumple uno de los objetivos de este proyecto, que es el de determinar un límite de pK_a que proporcione buenos resultados de captura. Así, se puede concluir que entre pK_a=3,7 y pK_a=4,8 se encuentra el límite inferior de basicidad para obtener dichos resultados. Por otro lado, el pK_a del ácido 1-naftoico es muy próximo al pK_a del CO₂ (3,58), y por ello el CO₂ no logra desplazarlo impidiendo que se produzca la captura química.

Así mismo, se puede apreciar que al introducir un anión fluorado (en este caso un fenolato pentafluorado) la captura se vuelve nula (LI [Bmim][FenF₅]),

ocasionado probablemente por la viscosidad del LI, aspecto que podría impedir una adecuada difusión del CO₂, y por tanto bajas capacidades de captura.

3.2.1.1 Análisis por espectroscopía infrarroja

Con objeto de determinar el tipo de captura que se ha producido en cada uno de los LIs seleccionados, la cual podría ser física y/o química, se les realizó un análisis de infrarrojo, antes y después de haber sido expuestos al CO₂.

En la figura 3.2 se muestran el espectro infrarrojo del [Bmim][Ac] y del [Bmim][Ac]+CO₂. A 1661cm⁻¹ se observa claramente la existencia de un nuevo pico, que sugiere la presencia de un ácido carboxílico aromático o de una sal de carbamato (N-COO⁻). Esto es un indicio de que el CO₂ ha sido absorbido químicamente sobre el líquido iónico, ya que estos son posibles productos de la reacción química entre el CO₂ y el catión. Shiflett *et al.* (2010) sugieren que el pico a 1171 cm⁻¹ pertenece al catión [Bmim⁺] y que a su vez, los picos a 1573cm⁻¹ y a 1375cm⁻¹ pertenecen a las ligaciones C=O y C-O, respectivamente, del grupo carboxílico del anión acetato. Dos bandas adicionales que aparecen en el espectro son las correspondientes a una banda sin identificación directa entre 700 y 800cm⁻¹ y una banda pequeña a 2350cm⁻¹ que coincide con las bandas de vibración de la molécula de CO₂.

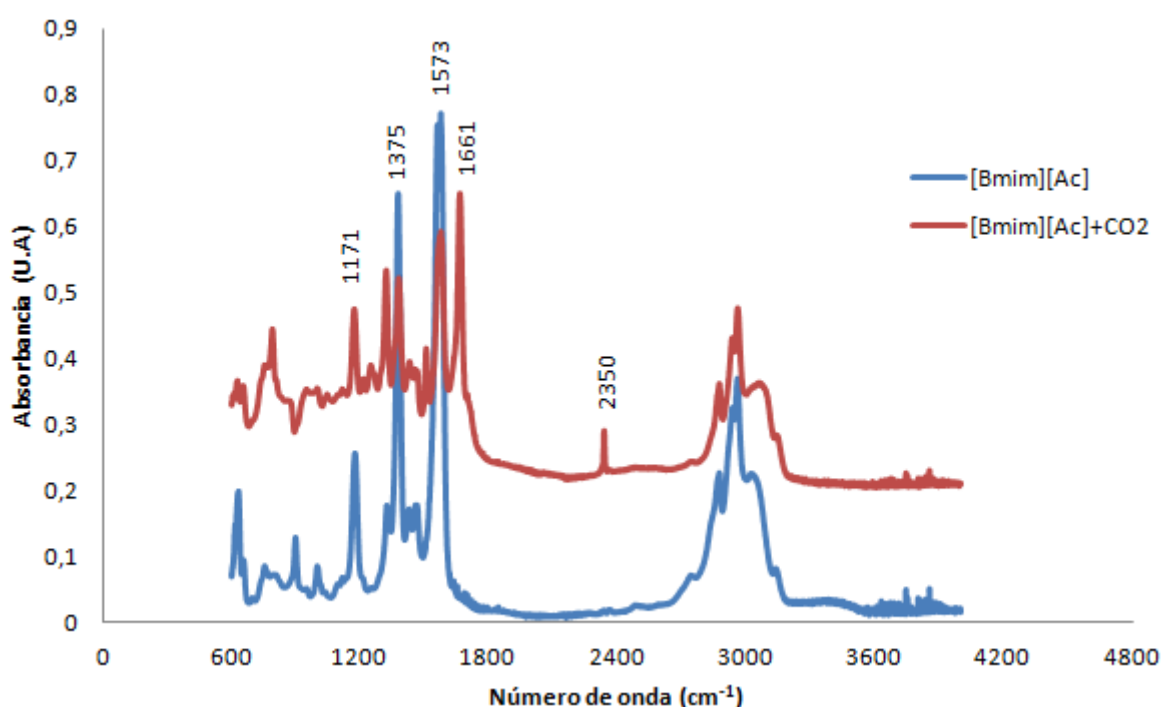


Figura 3.2- Espectro infrarrojo del [Bmim][Ac] y del [Bmim][Ac]+CO₂

En la figura 3.3 están indicados los espectros infrarrojos del [Bmim][1-naf] y del [Bmim][1-naf]+CO₂. Se observa que entre los dos casos, tan sólo se ha producido una mínima variación en los modos vibracionales de las moléculas. Sin embargo se puede detectar a 1173cm⁻¹ el pico correspondiente al catión [Bmim⁺]. En el espectro

original aparece una banda ancha en la región 3200cm^{-1} - 3600cm^{-1} que podría corresponder a la vibración de los grupos OH si existe un exceso de ácido naftóico sin reaccionar o intercambiar en el líquido iónico

En este caso no se ha observado un nuevo pico, como en el caso del $[\text{Bmim}][\text{Ac}]+\text{CO}_2$, indicando que tal vez no ha existido la reacción química entre el LI y el CO_2 , y que la captura de CO_2 por este LI se deba principalmente a una captura física. Tampoco se observa la banda sobre 2350cm^{-1} que correspondería a la presencia de CO_2 gas disuelto, como se ha comentado en el espectro anterior.

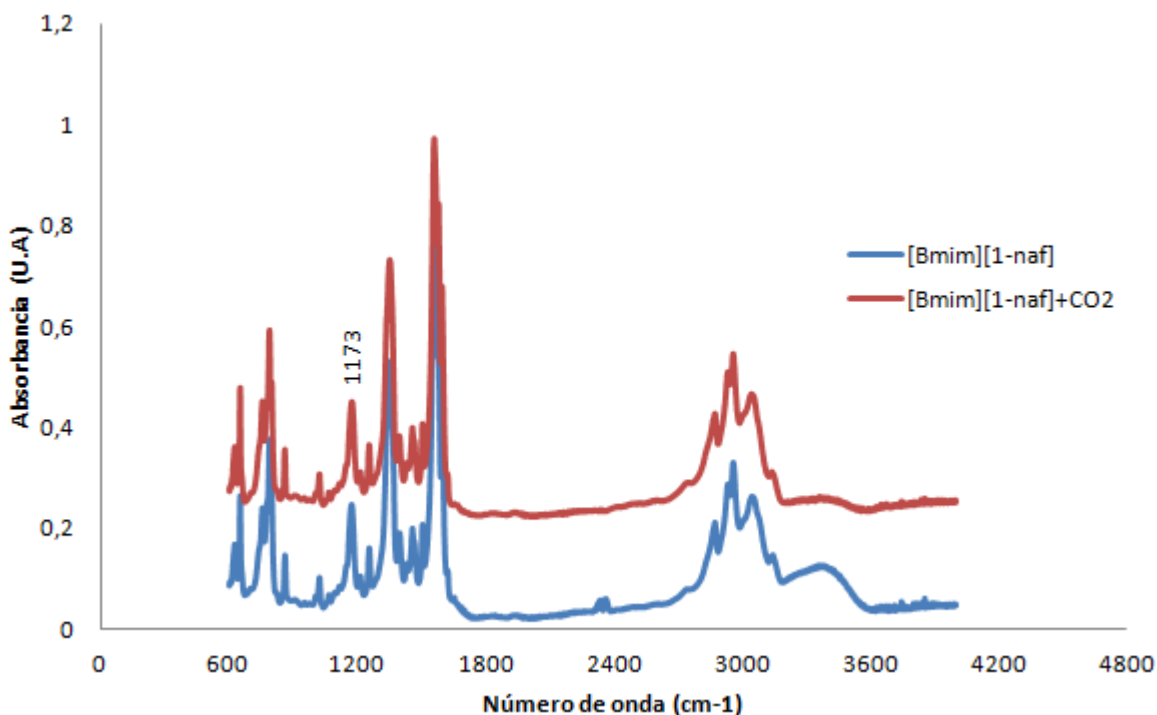


Figura 3.3- Espectro infrarrojo del $[\text{Bmim}][1\text{-naf}]$ y del $[\text{Bmim}][1\text{-naf}]+\text{CO}_2$

En la figura 3.5 se muestran el espectro infrarrojo del $[\text{Bmim}][\text{Fen}]$ y del $[\text{Bmim}][\text{Fen}]+\text{CO}_2$. El catión $[\text{Bmim}^+]$ presenta una banda de vibración a 1164cm^{-1} . Wang *et al.* (2012) sugieren la formación de una sal de carbonato (CO_3) en la reacción entre los LIs fenólicos y el CO_2 (figura 3.4), haciendo que aparezca un nuevo pico próximo de los 1617cm^{-1} como resultado del estiramiento del carbonato ($\text{C}=\text{O}$) después de la absorción del CO_2 por el LI. No obstante, no se ha observado dicho pico en este caso.

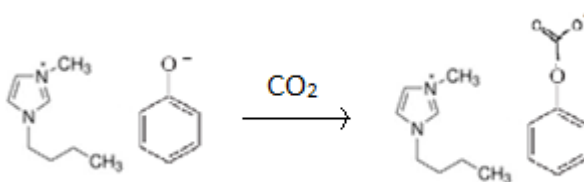


Figura 3.4- Propuesta para la reacción de CO_2 con el fenol

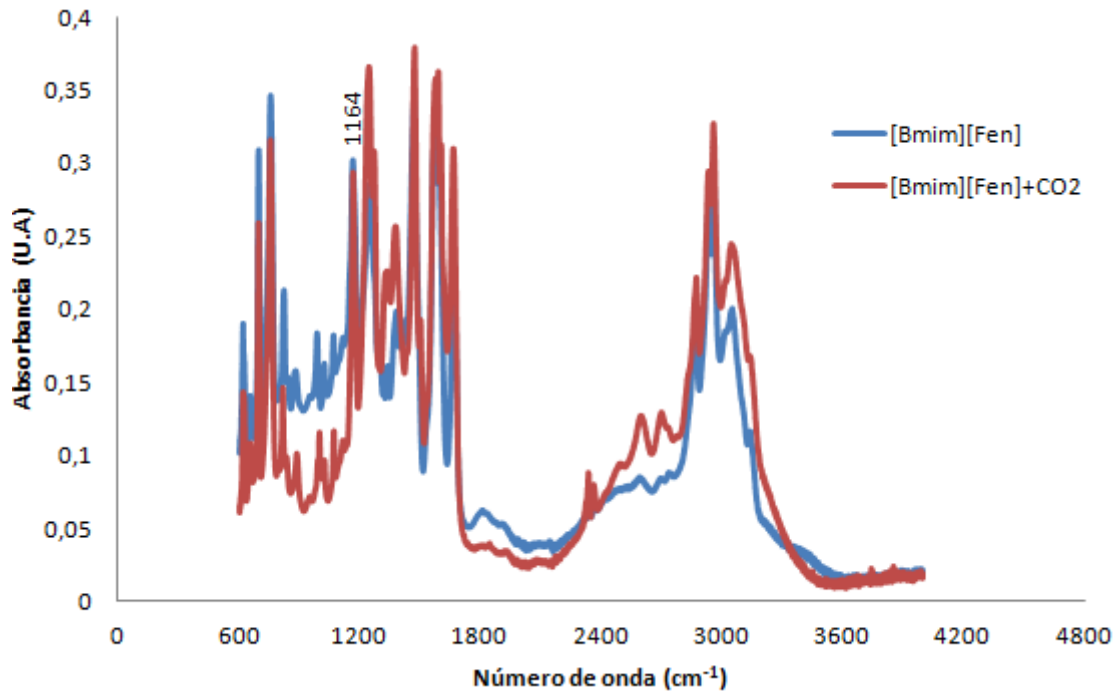


Figura 3.5- Espectro infrarrojo del [Bmim][Fen] y del [Bmim][Fen]+CO₂

Observando en la figura 3.6 los espectros del [Bmim][FenF₅] antes y después de la captura de CO₂, se verifica que no ha habido cambios en su estructura molecular. Esto corrobora el resultado presentado en la tabla 3.6, ocasionado probablemente, por su elevada viscosidad.

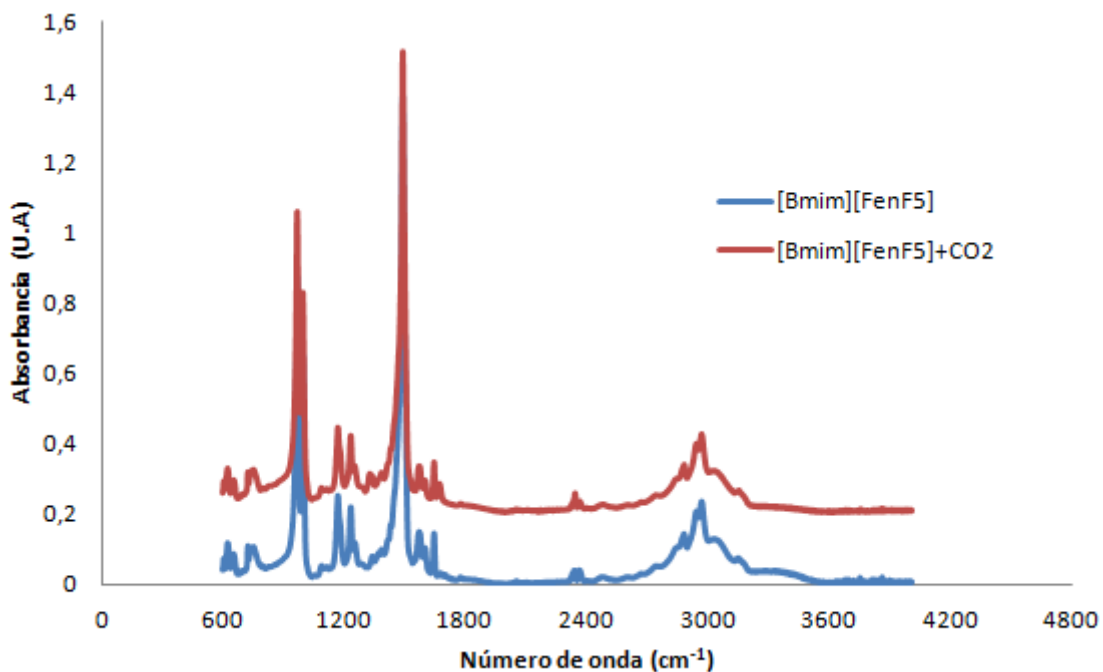


Figura 3.6- Espectro infrarrojo del [Bmim][FenF₅] y del [Bmim][FenF₅]+CO₂

3.2.2 Captura de CO₂ a presión

En las figuras 3.7 se ilustran la capacidad de captura de CO₂ por parte de los LIs seleccionados, a 5bar y a 10bar. Para efecto de comparación, también se llevó a cabo la captura usando una solución acuosa de amina, específicamente de la Monoetanolamina (MEA) (50% MEA-50% Agua), tal y como se emplea habitualmente de modo industrial.

Para ambas presiones, el mejor resultado en la captura de CO₂ lo refleja la MEA, algo lógico, puesto que se trata de una disolución de MEA, lo cual le confiere una menor viscosidad y por tanto menores problemas difusionales y de contacto. En este caso la captura de CO₂ se produce de forma rápida, sin embargo, en el caso de los LIs sintetizados se observa que la velocidad de captura es inferior. Por otro lado, se advierte que mientras la MEA prácticamente llega a sus valores máximos de captura en el tiempo representado (4644,5s), los LIs se encuentran lejos de alcanzar el estado estacionario. Esto indica que su capacidad de captura sería mayor a la obtenida a partir de estos estudios.

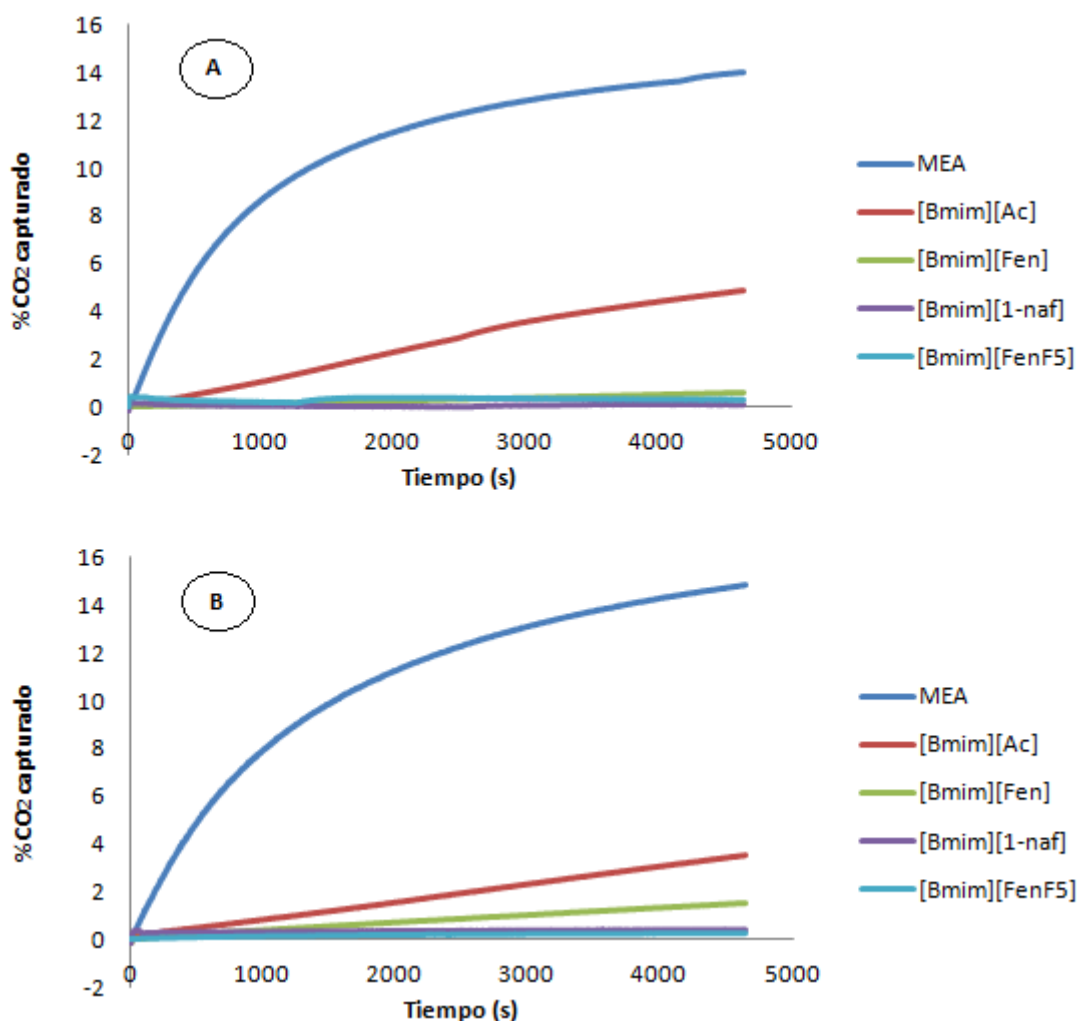


Figura 3.7- Capacidad de captura de CO₂ por los líquidos iónicos seleccionados, a 5bar(A) y 10bar(B)

La tabla 3.7 muestra la capacidad de captura de CO₂ por mol de LI tanto a 5bar como a 10bar. Se observa que con el aumento de la presión, aumenta la capacidad de captura. Dicha relación se hace más acentuada en el caso del [Bmim][1-naf], ya que para $\Delta P=5\text{bar}$ se absorbe 3 veces más el CO₂ (de 0,00904 mol CO₂/mol LI pasa a 0,0297 mol CO₂/mol LI) .

Tabla 3.7- Capacidad de captura de CO₂ por los líquidos iónicos seleccionados a 5bar y 10bar

LI	CO ₂ capturado (mol CO ₂ /mol LI)– 5bar	CO ₂ capturado (mol CO ₂ /mol LI)– 10bar
MEA	0,227	0,243
[Bmim][Ac]	0,233	0,167
[Bmim][Fen]	0,0341	0,0809
[Bmim][1-naf]	0,00904	0,0297
[Bmim][FenF ₅]	0,0258	0,0217

Sin embargo, a 5bar el [Bmim][Ac] y el [Bmim][FenF₅] presentan capacidad de captura superior que a 10bar (1,40 y 1,19 veces más, respectivamente), aspecto sorprendente puesto que indica el no cumpliendo de la relación entre la presión y la capacidad de captura. Esto hizo pensar que podrían existir problemas difusionales y de contacto provocados por la viscosidad de los LIs. En la tabla 3.8 se muestran las masas utilizadas de todos los LIs para el estudio de captura de CO₂ a ambas presiones. Efectivamente, se verifica que en el caso del [Bmim][Ac] a 5bar se ha usado menos masa (437,75mg) en relación a la masa usada a 10bar y en el caso del [Bmim][FenF₅] se ha utilizado una diferencia de 799,77mg. A pesar de haberse intentado mantener constante el volumen de líquido iónico en cada experiencia de captura para evitar los problemas mencionados anteriormente, no fue posible en algunos casos debido a la viscosidad y a las cantidades de las que se disponía.

Tabla 3.8- Masas utilizadas de los líquidos iónicos en la experiencia de captura de CO₂ a 5bar y 10bar

LI	Masa LI (mg), 5bar	Masa LI (mg), 10bar
MEA	1001,93	1023,60
[Bmim][Ac]	760,41	1198,16
[Bmim][Fen]	1155,50	1064,99
[Bmim][1-naf]	610,90	630,81
[Bmim][FenF ₅]	442,57	1242,34

Con objeto de comprobar el efecto de la masa de LI en la captura de CO₂, se plantearon nuevos experimentos de captura a presión para el [Bmim][Ac] utilizando una masa constante y considerablemente inferior (del orden de 200mg) a las empleadas anteriormente (tabla 3.8).

En la figura 3.9 se muestra el efecto de la masa de LI sobre la capacidad de captura de CO₂ para el [Bmim][Ac] a diferentes presiones (5bar y 10bar). Se puede advertir que una disminución de la masa provoca un aumento significativo del

% CO₂ capturado (de 4,09% y 7,9%, a 5bar y 10bar respectivamente). Así mismo se puede observar que para masas pequeñas se cumple la relación entre presión y capacidad de captura. En la tabla 3.9 se recopila la capacidad de captura de CO₂ a ambas presiones expresas en mol CO₂/mol LI para este experimento.

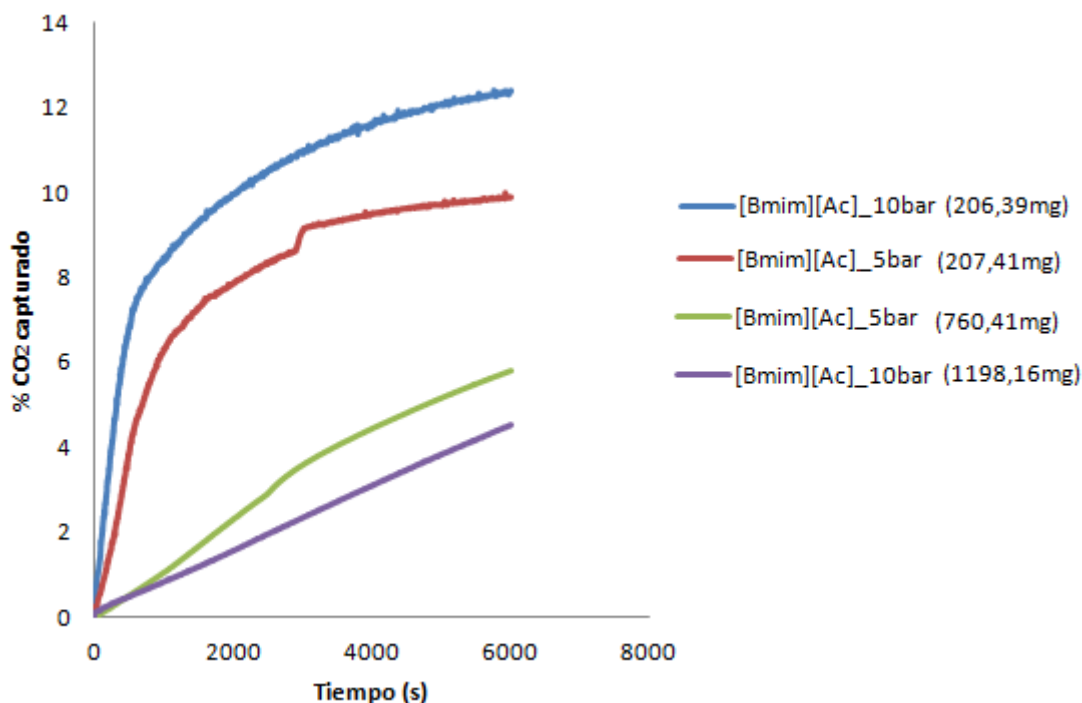


Figura 3.8- Capacidad de captura de CO₂ por el [Bmim][Ac] a 5bar y 10bar usando diferentes masas de líquido iónico

Tabla 3.9- Capacidad de captura del [Bmim][Ac] a 5bar y 10bar usando una masa de líquido iónico del orden de 200mg

LI	CO ₂ capturado (mol CO ₂ /mol LI)- 5bar	CO ₂ capturado (mol CO ₂ /mol LI)- 10bar
[Bmim][Ac]	0,482	0,611

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que el efecto de la masa de LI juega un papel clave sobre la captura de CO₂, ya que influye directamente sobre la difusión del CO₂ en el LI. Esto hace pensar que la capacidad de captura de los líquidos iónicos presentados en este apartado (tabla 3.7) habría sido superior caso de haberse empleado masas inferiores.

La discrepancia en la relación entre presión y capacidad de captura, no se ha observado únicamente en el [Bmim][Ac] y en el [Bmim][FenF₅] a 5bar y 10 bar. Sino también se observa que las capacidades de captura de CO₂ por los varios LIs han reflejado ser mayores a presión atmosférica que a 5bar y 10bar (tablas 3.6 y 3.7). Dicha contradicción posiblemente se deba al sistema experimental utilizado en cada caso. A presión atmosférica el CO₂ ha sido borboteado directamente sobre el LI, acompañado de agitación, y por consiguiente de un mejor contacto y menores problemas difusionales. En el caso de las presiones a 5bar y 10bar, ha habido

ausencia de agitación debido a que el sistema experimental no lo permitía, ocasionando posibles problemas de difusión. Así, se observa que no sólo la masa de LI usada influye en la capacidad de captura sino también el tipo de contacto entre el LI y el CO₂

4- CONCLUSIONES

En el presente proyecto se ha estudiado la aplicabilidad de los líquidos iónicos para la captura de CO₂. Los resultados obtenidos han dado lugar a una serie de conclusiones que se presentan a continuación:

1. Se observa que mediante la síntesis de metátesis con NaCH₃COO usando diferentes solventes, los del tipo polar prótico, principalmente los que poseen la fórmula molecular C_{2n}H_{4n+2}O, proporcionan mejores purezas (66,87%-84,60%). Por otro lado, se encuentran los disolventes polares apróticos (acetona, acetonitrilo y dimetilformamida), los cuales aportan una pureza en el rango 41,22%-59,82%. Sin embargo esta síntesis da lugar a LIs muy viscosos.
2. Se ha logrado sintetizar con suceso cuatro líquidos iónicos diferentes a través de la reacción de metátesis con Ag₂O. Dichos LIs son los que contienen los aniones: acetato ([Ac⁻]), 1-naftoato ([1-naf⁻]), fenolato ([Fen⁻]), y pentafluorofenolato ([FenF₅⁻]).
3. La reacción de metátesis con Ag₂O genera los mejores resultados en cuanto a purezas se refiere, logrando valores de 98,46% como es el caso del [Bmim][1-naf].
4. El valor de pK_a del ácido del anión correspondiente juega un papel clave sobre el tipo de captura (quiosorción y/o fisiosorción) y por lo tanto sobre la capacidad de captura de CO₂, observándose que cuanto mayor es el valor de pK_a mayor es la capacidad de captura, entrando en juego tanto captura química como la física.
5. Los LIs sintetizados cumplen la ley de Henry en el caso de absorción física, de modo que un aumento de presión genera un aumento considerable en la capacidad de captura del LI.
6. De todos los LIs sintetizados y seleccionados, los que mayores capacidades de captura presentan son el [Bmim][Ac] y el [Bmim][Fen], con valores de 0,273 y 0,270 mol CO₂/mol LI, respectivamente, a presión atmosférica.
7. La viscosidad de los LIs constituye un aspecto fundamental no sólo sobre la solubilidad de CO₂ sino también sobre la cinética de disolución. Esto hace que se deba dirigir el sistema hacia el empleo de finas películas de LI para maximizar su capacidad de captura. Para el caso del [Bmim][Ac] se ha observado que una disminución de espesor permite mejorar su capacidad de captura de 4,09% y 7,9%, a 5bar y 10bar respectivamente.

5- BIBLIOGRAFÍA

Aguinaco, V, Captura y almacenamiento de dióxido de carbono, Academia de Ingeniería, A.C, DF, México, (2008).

Anderson, J.L., Dixon, J.K., Muldoon, M.J., Brennecke, J.F., Maginn, E.J., Ionic liquids as CO₂ capture media. In: Presented at CHEMRAWN-XVII—Conference on GREENHOUSE GASES Mitigation and Utilization, Western Cape Province, South Africa, (2007).

Arenillas de la Puente, A., Separación de H₂ y CO₂ por adsorción, Instituto Nacional del Carbón, CSIC, INCAR-CSIC, Oviedo (2006).

Ballesteros, J., Dopazo, César., Sabugal, S., García, F., Martínez, R., Captura y almacenamiento de CO₂, Seminario permanente en tecnologías energéticas, España, (2007).

Bellona Report, Amines used in CO₂ capture- Health and Environmental Impacts, Oslo, Norway, (2009).

Blath, J., Deubler, N., Hirth, T., Schiestel, T., Chemisorption of carbon dioxide in imidazolium based ionic liquids with carboxylic anions, J. Chem. Eng, 181-182 (2012) 152-158.

Borja, F., Barral, S. Química verde y líquidos iónicos. ADaula y Docentes.

Camper, D., Bara, J., Gin, D., Nobel Room-Temperature ionic liquid-amine solutions:tunable solvents for efficient and reversible capture of CO₂, Ind. Eng. Chem., 47 (2008) 8496-8498.

Carvalho, P., Alvarez, V., Schroder. B., Gil, A., Marrucho, I., Aznar, M., Santos, Luís., Coutinho, J., Specific Solvation Interactions of CO₂ on Acetate and Trifluoroacetate Imidazolium Based Ionic Liquids at High Pressures, J. Phys. Chem, 113 (2009) 6803-6812.

CIAJ, Congreso de investigación de Academiajournals.com. Volumen I, Las Ingenierías (Primera parte), Boca del Río, Veracruz, México, (2009).

Clare, B., Sirwardana. A., MacFarlane. D., Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids, Top. Curr. Chem, 290 (2009) 1-40.

CO₂Now.org. Annual Data|Atmospheric CO₂. [Fecha de consulta:5-02-2012]. Disponible en URL: <http://co2now.org/>.

Da Silva, N., Aquino, A., Magalhães, T., Ligabue, R., Dullius, J., Einloft, S., Seferin, M., Síntese de Líquidos Iônicos com potencial de aplicação na captura de dióxido de carbono de correntes gasosas. V Mostra de pesquisa da Pós-Graduação-PUCRS, (2010).

Earle, M., Seddon, K., Ionic liquids: Green solvents for the future, *Pure. Appl. Chem.*, 819 (2000) 10-25.

Figuerola, J., Fout, T., Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R., Advances in CO₂ capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program, *Inter. J. Greenhouse Gas Control*, 2 (2007) 9-20.

Fundación para Estudios sobre la Energía. El futuro del carbón en la política energética española, Madrid, España, Capítulo 6, (2008).

García, E., de los Ríos, A., Hernández, F., Larrosa-Guerrero, A., Ginestá, A. Sánchez, S., Lozano, L., Godínez, C., Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química. IV Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT, Cartagena, Murcia, España.

Gimeno, M.P., Marco, P., Mayora, M.C, Andrés J.M., Estudio de la solubilidad de CO₂ en LIs, XI Reunión del Grupo especial del carbón, (2010) 1-72.

GreenFacts. CO₂ Capture and Storage [en línea]. Actualizada:15-4-2012. [Fecha de consulta:2-5-2012]. Disponible en URL: <http://www.greenfacts.org/en/co2-capture-storage/index.htm>.

Gupta, M., Coyle, I., Thambimuthu, K., CO₂ capture technologies and opportunities in Canada, 1st Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop, Calgary, Alberta, Canada, (2003).

Gurau, G., Rodríguez H., Kelley, S., Janiczek, P., Kalb, R., Rogers, R., Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids, *Angew. Chem. Int.*, 50 (2011) 12024-12026.

Hajipour, A., Rafiee, F., Basic Ionic Liquids. A short Review, *J. Iran. Chem. Soc.*, 6 (2009) 647-678.

Hasib-ur-Rahman, M., Siaj, M., Larachi, F., Ionic liquids for CO₂ capture-Development and progress, *Chem. Eng. Process.*, 49 (2010) 313-322.

Herzog, H., Drake, E., Adams, E., CO₂ Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change. Energy Laboratory, Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, (1997).

Hong, G., Jacquemin, J., Deetlefs, M., Hardacre, C., Husson, P., Costa Gomes, M., Solubility of carbon dioxide and ethane in three ionic liquids based on the bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}imide anion. *Fluid Phase Equilib.*, 257 (2007) 27-34.

Icoitma, Ilustre Colegio Oficial de la Ingeniería Técnica Minera de la Provincia de Ciudad Real. Endesa inicia la construcción de una planta de captura CO₂ con calizas [En línea]. Actualizada:01-09-2010. Fecha de consulta:10-04-2012. Disponible en URL: <http://icoitma.com/noticia-detalle.php?recordID=511>.

IPCC, La captación y el almacenamiento de Dioxido de Carbono. Informe del Grupo de trabajo III del IPCC, (2005).

Kroon, M., Shariati, A., Constantini, M., Spronsen, J., Witkamp, G., Sheldon, R., Peters, C., High-Pressure Phase Behavior of Systems with Ionic Liquids: Part V. The Binary System Carbon Dioxide+1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate, *J. Chem. Eng.*, 50 (2005) 173-176.

Mlit. Ministry of land, Infrastructure, Transport and Tourism [en línea]. Actualizada: 24-12-2008. [Fecha de consulta:2-5-2012]. Disponible en http://www.mlit.go.jp/kokusai/MEET/data_en.html.

Morales, H., Torres, Cristian., Tecnologías de captura y secuestro de CO₂. Pontificia Universidad Católica de Chile, Chile, (2008).

RMCMi, Promote Western Coal Through Education. Clean Coal Technology. Clean Coal Techonology [En línea]. Fecha de consulta:11-11-2011]. Disponible en URL: <http://www.rmcmi.org/education/clean-coal-technology>.

Sánchez, L., Meindersma, G., de Haan, A., Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption, *Chem. Eng. Res. Des.*, 85 (2007) 31-39.

Santos de Carvalho, L., Bello, S., Lima, Y., Cruz, I., Dias, W., Santana, M., Andrade, A., Estudo da tecnologia de separação do CO₂ de gases industriais por absorção com Monoetanolamina-MEA. IV Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (4o PDPETRO), Campinas, SP, (2007).

Shiflett, M., Yokozeki, A., Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [bmim][PF₆] and [bmim][BF₄], *Ing. Eng. Chem.*, 44 (2005) 4453-4464.

Shiflett, M., Yokozeki, A., Phase Behavior of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate]+[emim][Trifluoroacetate] Mixtures, *J. Chem. Eng.*, 54 (2009) 108-114.

Shiflett, M., Drew, D., Cantini, R., Yokozeki, A., Carbon Dioxide Capture Using Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium, Acetate, *Energy Fuels*, 24 (2010) 5781-5789.

Strazisar, B., Anderson, R., White, C., Degradation of Monoethanolamine used in carbon dioxide capture from flue gas of a coal-fired electric power generating station, National Energy Technology Laboratory, Clean Air Technology Division, Pittsburgh, PA.

Wall, T., Combustion processes for carbon capture, Proceedings of the Combustion Institute, 31 (2007).

Wang, C., Luo, H., Li, H., Zhu, X., Yu, B., Dai, S., Tuning the Physicochemical Properties of Diverse Phenolic Ionic Liquids for Equimolar CO₂ Capture by the substituent on the Anion, J. Chem. Eur, 18 (2012) 2153-2160.

WRI, World Resources Institute, CCS Guidelines: Guidelines for Carbon Dioxide Capture, Transport and Storage. Washington, DC, (2008).

Yokozeki, A., Shiflett, M., Junk, C., Grieco, L., Foo, T., Physical and Chemical Absorption of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids, J. Phys. Chem., 112 (2008) 16654-16663.

Zhao, Y., Zhang, X., Zhen, Y., Dong, H., Zhao, G., Zeng, S., Tian, X., Zhang, S., 2010. Novel alcamines ionic liquids based solvents: Preparation, characterization and applications in carbon dioxide capture, Inter. J. Greenhouse Gas Control, 5 (2011) 367-373.

6-ANEXOS

ANEXO A- TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂

El calentamiento global, debido a las emisiones de gases de efecto invernadero provenientes de actividades humanas, ha despertado un gran interés en los últimos años debido a ser éste un importante motivo de preocupación, y el objetivo ha sido el de mitigar estos gases, específicamente el dióxido de carbono (CO₂). Por esta razón, se han desarrollado tecnologías para la captura, transporte y almacenamiento de CO₂ (CAC) destinados a reducir el número de emisiones de este gas a la atmósfera. El proceso consiste en capturar el CO₂ procedente de grandes fuentes puntuales, transportarlo y almacenarlo, ya sea en formaciones geológicas del subsuelo, en océanos o bajo otras condiciones (Figuroa *et al.* 2007).

La captura se puede emplear en centrales eléctricas de carbón, lignito y gas natural, en refinerías, plantas de cementos, químicas y su aplicación resultaría especialmente atractiva a procesos con biomasa donde implicaría emisiones netas negativas de CO₂ (Ballesteros *et al.* 2007). Sin embargo, la captura y almacenamiento de CO₂ implica una serie de costes sobre la planta que lo aplica, no obstante este CO₂ tiene excelentes aplicaciones que podrían justificar dichos gastos. Sus aplicaciones son: la industria de alimentos y bebidas; la industria química; clínicas y hospitales y en la recuperación avanzada de pozos de petróleo parcialmente agotados (Santos *et al.* 2007). Es posible dividir la captura de CO₂ en tres grupos fundamentales: Pre-Combustión, Post-Combustión y Oxi-Combustión (figura A.1). El uso de cada uno de estos métodos dependerá, entre otras cosas, de la concentración de CO₂, la presión del gas y el tipo de combustible que se utiliza (Morales & Torres, 2008). Actualmente, dentro de las técnicas de captura y separación de CO₂ de gases de combustión y otras corrientes gaseosas, la absorción es la más utilizada comercialmente, consistiendo en la disolución en un líquido de uno o más de un componente de la mezcla gaseosa (Santos *et al.* 2007 & Herzog *et al.* 1997). La absorción forma parte de las tecnologías de Post-Combustión.

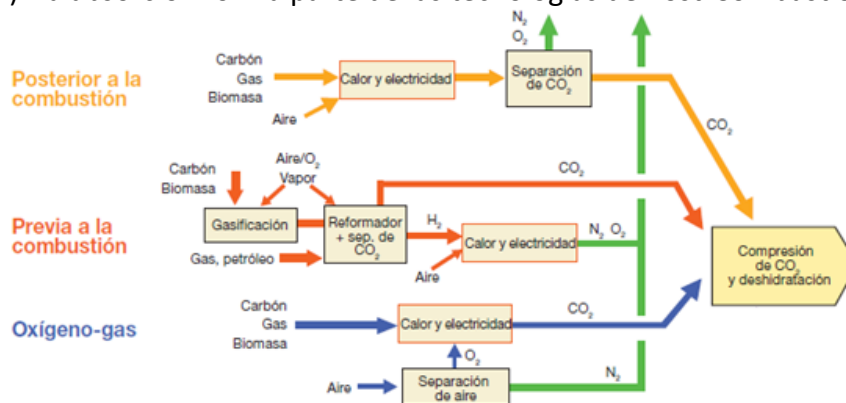


Figura A.1- Visión general de los procesos y de los sistemas de captación de CO₂ (IPCC, 2005)

A.1 Captura previa a la combustión o Pre-Combustión

Como su nombre indica, consiste en hacer un tratamiento previo al combustible que va a ser quemado. Consiste, fundamentalmente, en obtener un gas de síntesis, proveniente de la gasificación del carbono u otros hidrocarburos, que tras llevarlo a un reformador produce CO₂ e hidrógeno (H₂) (Gupta *et al.* 2003).

Como se observa en la figura A.2, el combustible primario se procesa con vapor y aire u oxígeno en un reactor (Gasificación) formando el gas de síntesis que consiste, principalmente, en monóxido de Carbono (CO) e Hidrógeno (H₂) **(1)**. Este gas pasa a un segundo reactor, que es de conversión, en donde se hace reaccionar el CO con el vapor produciéndose H₂ adicional y CO₂ **(2)**. El sulfuro de hidrógeno (H₂S) del gas de síntesis se debe eliminar y como éste se absorbe más rápido que el CO₂, se separa en una primera unidad **(3)** y en un proceso posterior se separa en flujos diferentes el CO₂ y el H₂ **(4)** (IPCC, 2005). Esta es una tecnología muy ligada a las centrales eléctricas que usan tecnología de ciclo combinado de gasificación integrada (CCGI) (Wall, 2007).

Durante este proceso se produce H₂, que es un agente muy importante en distintos procesos, como por ejemplo:

- Generación de energía eléctrica o calor (produciéndose únicamente vapor de agua).
- Síntesis de amoníaco.
- Producción de fertilizantes.
- Hidroprocesamientos en las refinerías de petróleo.

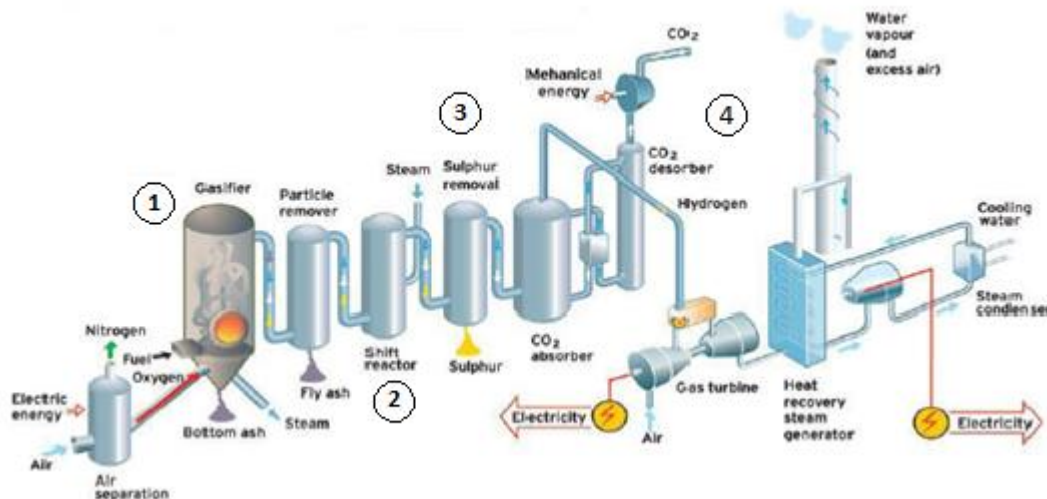


Figura A.2- Diseño planta con tecnología de captura de Pre-combustión (Morales & Torres, 2008)

A.2 Captura posterior a la combustión o Post-Combustión

Este sistema envuelve la separación de CO₂ de los gases producidos durante la combustión, sin haber realizado ninguna operación previa. Comercialmente, la absorción química es la más utilizada. Sin embargo, existen otras operaciones que

son menos utilizadas ya sea por su bajo desarrollo o por los altos costes que implican. Dentro de ellas se encuentran los ciclos de calcinación-carbonatación, la adsorción física, la destilación criogénica y las membranas (WRI, 2008). A continuación se explican, de forma resumida, estas operaciones.

A.2.1 Absorción química

En este caso, el CO₂ reacciona con un líquido absorbente, pasando de la corriente gaseosa al líquido (figura A.3). Para esto es necesario el uso de compuestos químicos que tengan gran afinidad por compuestos ácidos. Por otro lado, se debe prestar especial atención a las siguientes propiedades:

1. Solubilidad del gas, que debe ser elevada, con el fin de aumentar la rapidez de la absorción y disminuir la cantidad requerida de líquido absorbente.
2. La volatilidad. El líquido absorbente debe tener una presión de vapor baja para que en la fase de desorción, el líquido absorbente (que es recirculado al sistema) no se volatilice junto con el CO₂.
3. Corrosión.
4. Coste. El líquido absorbente debe ser barato, de forma que las pérdidas no sean costosas, y debe obtenerse fácilmente.
5. Viscosidad. Se prefieren viscosidades bajas, ya que proporcionaría ciertas ventajas como es el caso de una absorción más rápida, mejor inundación de las torres de absorción, bajas caídas de presión en el bombeo y buenas características de transferencia de calor.
6. Si es posible, el líquido absorbente no debe ser tóxico, ni inflamable, debe ser estable químicamente y tener baja temperatura de solidificación.

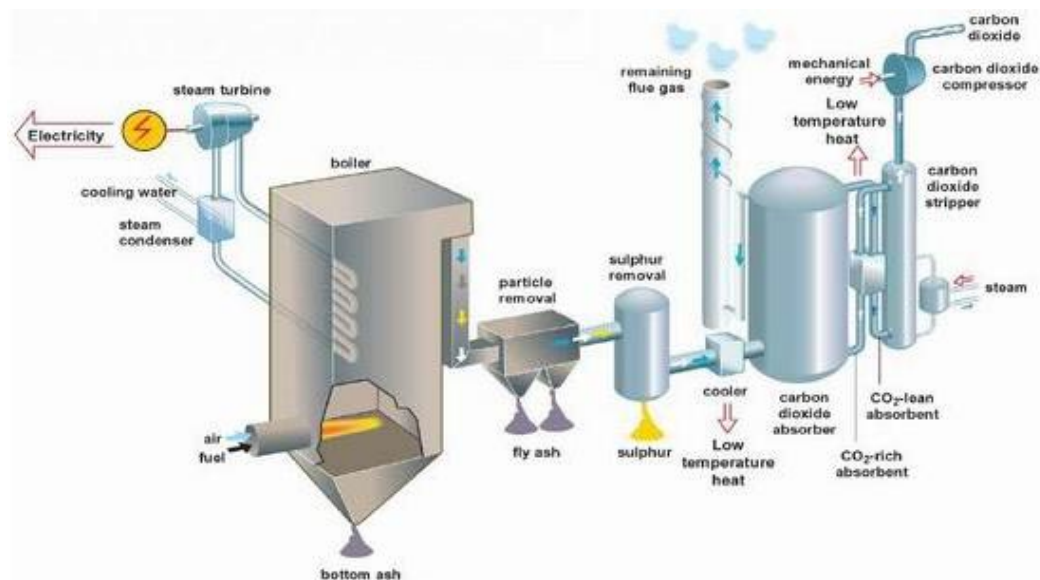


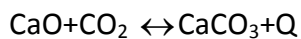
Figura A.3- Diseño planta con tecnología de captura de Pos-Combustión (absorción química) (RMCFI)

Actualmente, los líquidos absorbentes más utilizados en la absorción química están basados en disoluciones acuosas de aminas (Herzog *et al.* 1997 &

Santos *et al.* 2007). Más detalles sobre los solventes a base de aminas, y otros solventes que se están estudiando, se desarrollan en el anexo B.

A.2.2 Ciclo de Calcinación-Carbonatación

Esta combinación de procesos consiste en poner los gases de combustión en contacto con óxido de calcio (CaO), reaccionando éste último, con el CO₂ contenido en tales gases para formar carbonato de calcio CaCO₃ (carbonatación) (reacción A.1).



Reacción A.1

Esta reacción es exotérmica, siendo la energía desprendida igual a 430 kcal/kgCaCO₃. Posteriormente, se calienta el CaCO₃ producido ocurriendo la desorción del CO₂ y CaO (Calcinación). El diseño del proceso de calcinación-carbonatación está indicado en la figura A.4.

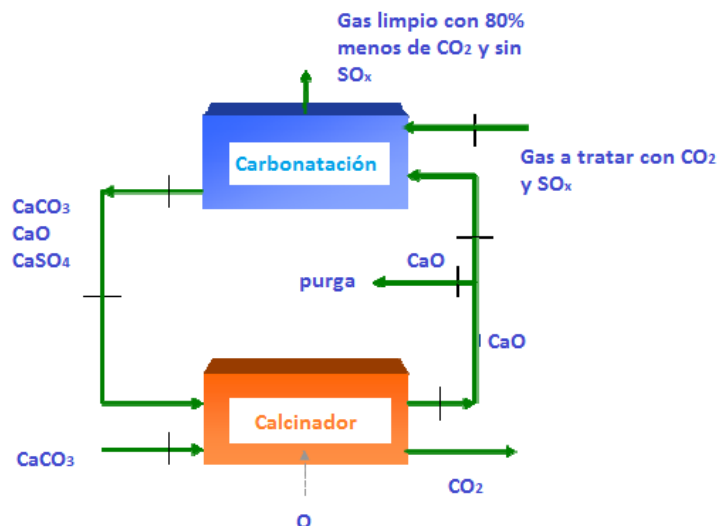


Figura A.4- Diseño del proceso de Calcinación-Carbonatación (icoitma)

A pesar de que el ciclo de Calcinación-Carbonatación en comparación con el proceso de captura con aminas requiere menos energía para la regeneración, en la práctica es un proceso algo complicado ya que se tienen que tener en cuenta las condiciones necesarias para que se den cada una de las reacciones. Algunas de las condiciones se describen a continuación (Ballesteros *et al.* 2007):

1. La temperatura durante la carbonatación debe ser controlada para obtener altos rendimientos de captura, siendo el intervalo de operación recomendado entre 600-700°C.
2. La temperatura durante la calcinación debe ser controlada, teniendo que mantenerse entre el intervalo 850-925°C.
3. Durante la carbonatación tiene lugar una reacción paralela a la reacción A.1, ya que la existencia de SO₂ en el gas de combustión hace que éste reaccione con el CaO para dar CaSO₄, esta reacción al igual que la reacción A.1 es exotérmica.

Por esta razón, hay que tener cuidado con la temperatura para no ocasionar la descomposición del CaSO₄ que contaminaría la corriente de CO₂.

4. El CaO se degrada de forma gradual a medida que van existiendo más ciclos de Carbonatación-Calcinación. Por eso, se necesita incorporar continuamente una corriente fresca de CaCO₃ al proceso de captura para que sustituya al CaO que es degradado y purgado del sistema.

A.2.3 Adsorción física

La idea es poner el gas de combustión en contacto con un sólido capaz de adsorber el CO₂. Posteriormente se somete al adsorbente a cambios de temperatura o presión para recuperar el CO₂ que queda retenido. Existen diferentes adsorbentes tales como: carbón activo, materiales mesoporosos, zeolitas, aluminas e hidrotalcitas.

El proceso de adsorción ha sido estudiado desde hace mucho tiempo, y actualmente se usa a nivel industrial. En el caso de la adsorción de CO₂, este proceso ya se comercializa pero en pequeñas instalaciones como por ejemplo: la depuración de aire en garajes, invernaderos, etc. En relación a su aplicación en la adsorción de CO₂ de los gases de combustión, ésta es una tecnología aun en desarrollo (Arenillas, 2006).

Para que esta tecnología sea viable en la captura de CO₂, hay que dirigir los esfuerzos hacia el desarrollo de adsorbentes que tengan una buena selectividad, alta capacidad de adsorción de CO₂, fácilmente regenerables (para que la penalización energética sea mínima) y bajo coste.

A.2.4 Destilación criogénica

Consiste en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión que, mediante el uso de una columna de destilación, separan los componentes del gas. Es una tecnología que se utiliza sobre todo para separar las impurezas de una corriente de CO₂ de alta presión. Aun no se ha aplicado en la captura de CO₂ debido a los elevados costes. En la figura A.5 se muestra el esquema básico de la destilación criogénica.

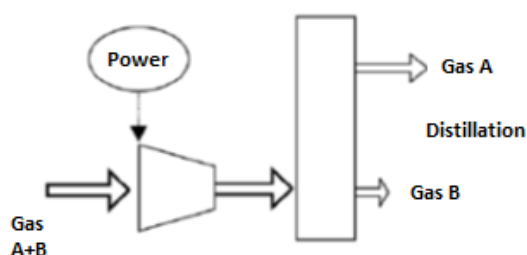


Figura A.5- Esquema básico de la destilación criogénica.
(Morales & Torres, 2008)

A.3 Captura Oxígeno-Gas u Oxi-Combustión

Consiste en la utilización de oxígeno (O₂) puro en vez de aire (que únicamente contiene 20% de oxígeno y mucho nitrógeno (N₂)) para quemar el combustible, de ahí que los gases de combustión generados en este proceso están compuestos principalmente de CO₂ y H₂O (figura A.6). El vapor de agua puede separarse fácilmente del CO₂ mediante condensación.

Para la obtención del oxígeno es necesaria una unidad de separación de aire (ASU), lo que implica un alto consumo energético. A largo plazo se prevén mejoras en este campo mediante el empleo de otros sistemas de separación (membranas cerámicas). Además, es necesario que exista recirculación de CO₂ para poder mantener la temperatura de combustión en el valor adecuado. Esto porque la temperatura adiabática se incrementa y si no se controla se podría superar la temperatura de equilibrio por encima de la cual el CO₂ se descompone en CO.

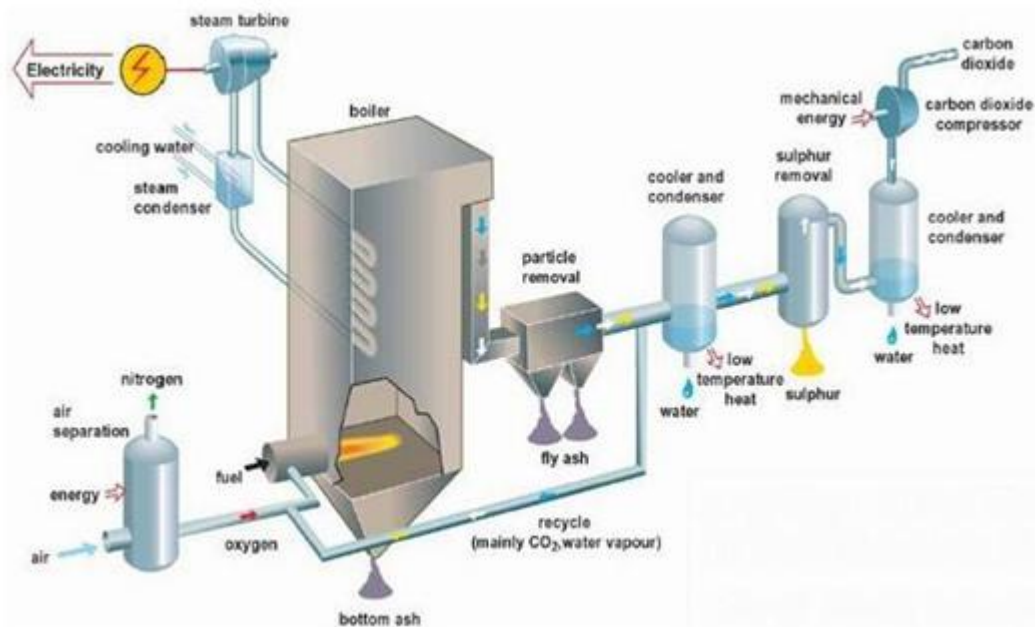


Figura A.6- Diseño planta con tecnología de captura de Oxi-Combustión (RMCI)

Esta es una tecnología que está actualmente en desarrollo, sobre la cual existen muchos proyectos de investigación dirigidos principalmente hacia la búsqueda de mejores eficiencias y menores costes. Está ligada a centrales de nueva generación supercríticas y ultrasupercríticas, al tener rendimientos mayores.

A.4 Ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías de captura de CO₂

A modo de conclusión, la tabla A.1 resume las principales ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías de captura de CO₂. Hay que tener en cuenta que cada una de estas tecnologías se encuentra en diferentes fases de desarrollo.

Tabla A.1- Ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías de captura de CO₂

Tecnología	Ventajas	Desventajas
Pre-Combustión	<ul style="list-style-type: none"> - Reduce coste de captura ya que los gases de salida salen a mayor presión y mayor concentración cuando comparado con la Pos-Combustión. - Se consigue una menor cantidad de impurezas (SO_x, NO_x y cenizas). - Posibilidad de utilizar un amplio rango de combustibles fósiles. 	<ul style="list-style-type: none"> - Necesidad de convertir el combustible primario a gas sintético. - Modificación de las calderas, turbinas de gas y calentadores para la utilización del H₂ como combustible. - Necesidad de calor para regenerar el absorbente.
Post-Combustión (Absorción química)	<ul style="list-style-type: none"> - Es comercial. - No requiere de grandes modificaciones en las centrales ya existentes. 	<ul style="list-style-type: none"> - En comparación con la Pre-Combustión, el volumen de gas a tratar es mayor. - La vida del absorbente se ve afectada debido a las impurezas (SO_x, NO_x y cenizas). - Necesidad de nuevas materias primas. - Alto consumo de energía en la regeneración del absorbente.
Post-Combustión (Calcinación-Carbonatación)	<ul style="list-style-type: none"> - Costo del absorbente. - Producción de energía (electricidad) adicional lo que implica menor consumo de energía. - La desulfuración está incluida en el propio proceso de captura del CO₂. - Valor añadido que tiene el material purgado (CaO), pues posee un valor comercial (cementeras). 	<ul style="list-style-type: none"> - Requiere de mucho espacio. - Necesidad de emplear Oxi-combustión en el Calcinador (esto con el objeto de generar una corriente alta de CO₂ en los gases de salida). - Complejidad en el control de proceso.
Oxi-Combustión	<ul style="list-style-type: none"> - Reducción de los costos de separación, compresión y almacenamiento ya que hay un menor caudal de gases. - La corriente generada es rica en CO₂ (hasta 90-95%) y pobre en NO_x (reduce el 70-80%) - Mejora de transferencia de calor por mayores contenidos en H₂O, CO₂ y temperatura especialmente. 	<ul style="list-style-type: none"> - Aumento de inquemados. - Elevación de los costes debido a la unidad de separación del aire que requiere. - Degradación de zonas de radiación por corrosión. - Requiere investigación avanzada en aspectos operativos y de mantenimiento.

ANEXO B- ESTADO DEL ARTE DE LOS SOLVENTES PARA LA CAPTURA DE CO₂

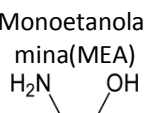
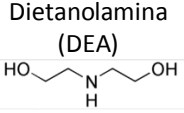
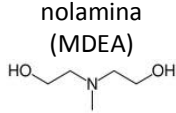
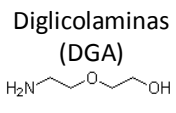
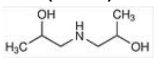
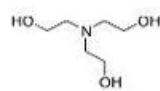
Como ya se ha comentado anteriormente en el anexo A, el proceso de absorción química es la técnica que más se utiliza en la actualidad para la captura de CO₂ presente en los gases de combustión, mediante el empleo de disoluciones acuosas de aminas. A pesar de que el uso de aminas es una tecnología eficiente y que se ha empleado en la industria durante más de un siglo (Bellona, 2009), presenta algunas desventajas que la hacen menos competitiva. Por esta razón, ha ganado interés el estudio de nuevos solventes capaces de absorber el CO₂ que se encuentra en los gases de combustión, y que a su vez resuelvan las desventajas del proceso con aminas. En este campo, los líquidos iónicos (LIs) han demostrado ser solventes potenciales para la captura de CO₂. Para ello se han realizado estudios de solubilidad de diferentes gases en diversos LIs mostrando que, en general, los LIs tienen baja solubilidad para el H₂O, O₂, N₂, Ar y CO y alta solubilidad para el CO₂, NH₃ y SO₂ (Santos *et al.* 2007)

A continuación, y con el fin de obtener una visión general a cerca de los diferentes tipos de solventes que se están empleando y estudiando, se presenta una breve descripción acerca del estado del arte de solventes a base de aminas y de líquidos iónicos.

B.1 Solventes a base de aminas

Las aminas son compuestos orgánicos nitrogenados derivados del amoníaco (NH₃) que se pueden encontrar como aminas primarias, secundarias o terciarias, en función del número de nitrógenos sustituidos por los radicales alquilo. Son capaces de capturar el CO₂ de corrientes con baja presión parcial de CO₂ a través de una absorción química, sin embargo su capacidad es limitada. Esto hace que se continúe investigando sobre dicha técnica, con objeto de mejorar las capacidades de captura, no obstante, ya se ha comenzado a emplear en la industria desde hace varios años (Figuerola *et al.* 2007). En la tabla B.1 se muestran las diferentes aminas empleadas en la captura de CO₂ mediante absorción química

Tabla B.1- Solventes a base de aminas utilizados para la absorción química de CO₂ de las corrientes gaseosas

Aminas primarias	Monoetanolamina (MEA) 	Aminas secundarias	Dietanolamina (DEA) 	Aminas terciarias	Metildietanolamina (MDEA) 
	Diglicolaminas (DGA) 		Diisopropanolamina (DIPA) 		Trietanolamina (TEA) 

De todas ellas, la monoetanolamina es la más utilizada, ya que es ideal en el tratamiento de gases a baja presión y posee una alta capacidad de absorción en presencia de bajas concentraciones de CO₂ debido a su bajo peso molecular. Además, cuenta también con una alta alcalinidad y fácil recuperación. No obstante, esta amina tiene desventajas tales como:

- Elevado calor de reacción con el CO₂, lo que significa un mayor gasto energético en la etapa de desorción.
- Es la más corrosiva en concentraciones 20% peso MEA/peso Agua, lo que ha provocado la utilización de inhibidores de corrosión para que puedan ser usadas en concentraciones de 30% peso MEA/peso Agua.
- Si en la corriente gaseosa se encuentra sulfuro de carbonilo (COS) y disulfuro de carbono (CS₂) en concentraciones significativas, esta amina reacciona con dichos contaminantes formando subproductos a través de reacciones irreversibles.

Por otro lado, la Dietanolamina tiene la ventaja de formar subproductos menos corrosivos, ya que las aminas secundarias son menos reactivas que las primarias. Sin embargo, su recuperación exige destilación a vacío. La Diglicolamina, posee aspectos similares a la MEA, aunque su baja presión de vapor permite que sea usada en altas concentraciones, esto es, que la relación de recirculación sea baja y consecuentemente el consumo energético también lo sea. Su principal ventaja es que puede operar a temperaturas elevadas y generar un gas puro con presiones moderadas.

A su vez, la Metildietanolamina, amina terciaria, posee ventajas frente a las aminas primarias y secundarias, tales como: alta resistencia a degradarse; baja presión de vapor y bajo calor de reacción con el CO₂. A pesar de que la Trietanolamina también posee una baja presión de vapor, ésta casi no se utiliza debido a su baja reactividad, su baja capacidad de absorción y por su baja estabilidad.

Una adecuada elección de la amina hace que los costes de producción se vean minimizados, ya que así es posible optimizar las dimensiones de los equipos. Para dicha elección son necesarios ciertos parámetros, tales como: presión, temperatura de operación, composición del gas y la pureza con que se desea obtener el gas (Fundación para Estudios sobre la Energía, 2008).

El proceso de recuperación de CO₂ empleado en el caso de absorción química con aminas se muestra en la figura B.1. Éste consiste en enfriar previamente el efluente gaseoso que contiene al CO₂ antes de entrar por la parte inferior de la unidad de absorción, donde pasa a contracorriente con la disolución de absorbente (solución acuosa de amina) **(1)**. La amina reacciona a través de una reacción de neutralización ácido-base con el CO₂ formando una sal de carbonato soluble (Strazisar *et al.*).

Posteriormente se pasa la solución rica en CO₂, a través de un intercambiador de calor para recuperarlo a través de la corriente caliente procedente del regenerador **(2)**, ésta entonces se alimenta al regenerador en donde

se regenera el absorbente mediante cambios de temperatura o presión, liberándose el CO₂ (3). El absorbente regenerado, que sale por la parte inferior de la columna de regeneración, es enfriado e introducido nuevamente en la parte superior de la unidad de absorción (4). A su vez, el gas rico en CO₂ que se ha obtenido en la columna de regeneración se pasa a una cámara donde se elimina el agua u otros contaminantes (5), y la corriente de gas de CO₂ limpio se recoge para su almacenaje (6).

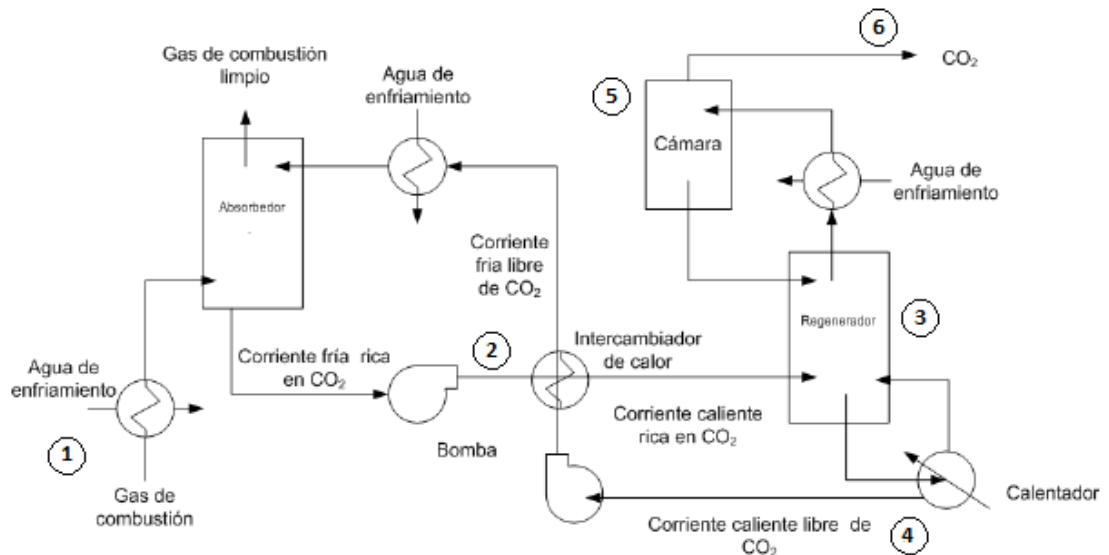


Figura B.1- Esquema del proceso de absorción química (CIAJ, 2009)

A pesar de que el uso de aminas ha demostrado ser un método eficiente en la captura de CO₂, existen desventajas en su implementación que hace que se requiera una mejora de dicho proceso. De forma general, dichas desventajas pueden resumirse del siguiente modo:

1. Degradación de la amina debido a la reacción con impurezas existentes en el gas de combustión, tal es el caso del SO_x y del NO_x.
2. Pérdida de aminas volátiles, aumentando el coste de operación.
3. El proceso de regeneración requiere de un considerable consumo de energía.
4. Corrosión de los equipamientos.

B.2 Líquidos Iónicos (LIs)

Los líquidos iónicos son sustancias formadas por iones (generalmente un catión orgánico y un anión inorgánico) cuyo punto de fusión es menor de 100°C, quiere decir, son líquidos a menos de 100°C. Se trata de un caso particular de sales, ya que las sales inorgánicas comunes sólo son líquidas a altas temperaturas.

El primer LI descubierto fue el nitrato de etilamonio ([EtNH₃][NO₃]) (punto de fusión 12°C) en 1914. Sin embargo el interés por los LIs no se despertó hasta el descubrimiento de los líquidos iónicos binarios a base de mezclas de cloruro de aluminio(III) y N-alquilpiridino o cloruro 1,3-dialquilimidazolium (Earle & Seddon, 2000). En la figura B.2 se muestran algunos ejemplos de LIs.

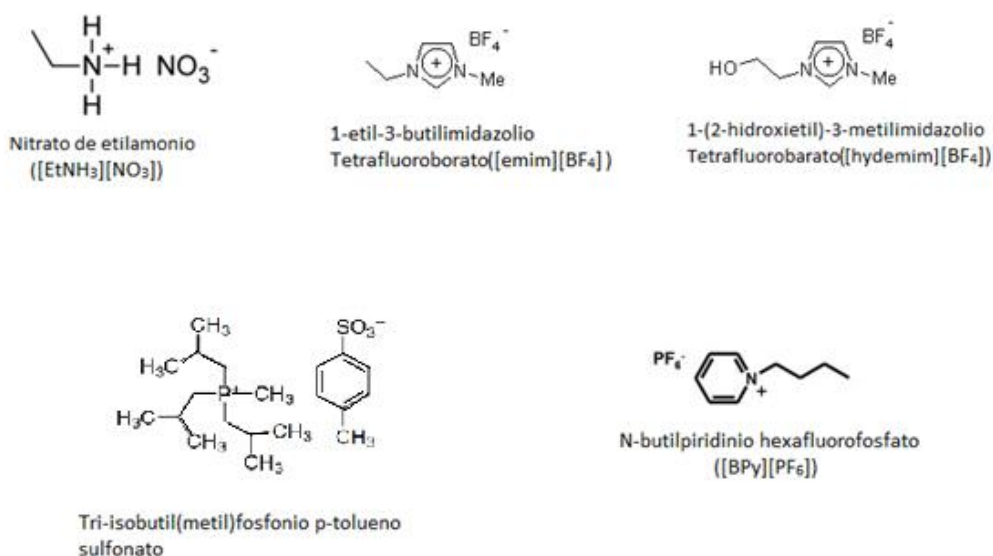


Figura B.2- Ejemplos de líquidos iónicos

Debido a la asimetría y diferencia de tamaños entre los iones que conforman los LIs, las fuerzas de interacción iónica no son tan fuertes como en las sales inorgánicas comunes, lo que les atribuye propiedades únicas proporcionándole ventajas desde un punto de vista industrial (Borja & Barral). Sus propiedades más relevantes son:

1. *Bajo punto de fusión*, que les aporta numerosas oportunidades para que se trabaje con ellos. Su punto de fusión depende del tamaño del líquido iónico, de su simetría, su carga y de la distribución de la misma. Así, cuando se aumenta el tamaño del ión, se disminuye el punto de fusión. Por otro lado, cuando se aumenta la simetría, se aumenta el punto de fusión (García *et al.*).
2. *Baja presión de vapor*, esto es, son poco volátiles. Esto es positivo ya que permite separar con facilidad compuestos volátiles, como restos de disolventes que hayan sido usados en la elaboración del líquido iónico, reactivos que no hayan reaccionado o los productos de reacción. Además, gracias a su baja volatilidad, los LIs pueden ser reciclados y reutilizados sin que sean emitidos a la atmósfera, eliminando así la problemática derivada de la contaminación atmosférica por los solventes orgánicos.
3. *Amplio rango de temperaturas*, cuyo límite superior normalmente está entre 350-400°C (García *et al.*), lo que permite que se tenga un buen control en la cinética de reacciones (Kroon *et al.* 2005).
4. *Estabilidad química*, ya que no son inflamables y son químicamente inertes.
5. *Alta conductividad iónica*.
6. *Buen poder de disolución* para materiales orgánicos e inorgánicos, polares y no polares, ya que son considerados solventes polares. Su polaridad es similar al de los alcoholes de cadena corta. Esta capacidad de disolución los hace adecuados para la catálisis.

Por otro lado, las diversas combinaciones posibles del catión y del anión hace que existan un gran número de LIs y consecuentemente que existan diversas aplicaciones para éstos, entre las que se encuentran:

1. Electrolitos en dispositivos electroquímicos.
2. Solventes en síntesis químicas, catálisis y tecnologías de separación.
3. Lubricantes.
4. Fluidos de transferencia de calor.
5. Empleo en la extracción de metales, moléculas orgánicas y biomoléculas.
6. Dispersantes y tensioactivos.
7. Desulfuración de combustibles.
8. Separación de gases.

En esta última aplicación, los estudios de LIs para la absorción de CO₂ contenido en las corrientes gaseosas han tomado una especial relevancia. En este caso, las principales características que los hacen atractivos para la captura de CO₂ son: baja presión de vapor, alta estabilidad térmica y alta solubilidad con el CO₂ (Hasib-ur-Rahman *et al.* 2010).

En los últimos años, ha habido numerosos estudios sobre la solubilidad de CO₂ en los LIs. Estos estudios han servido para saber qué tipo de catión y de anión aporta mejores propiedades para la captura de CO₂. Así, se ha verificado que la naturaleza del anión tiene una mayor influencia en la absorción de CO₂ que el catión, ya que éste mejora la distribución de las moléculas de CO₂ alrededor del catión (Hasib-ur-Rahman *et al.* 2010). Igualmente, dependiendo del anión, la absorción de CO₂ en el LI puede ser física o química. LIs con aniones como, el bis[trifluorometilsulfonil]imide ([Tf₂N⁻]), hexafluorofosfato ([PF₆⁻]) y tetrafluoroborato ([BF₄⁻]) han mostrado que pueden absorber al CO₂ a través de una absorción física, esto es, absorben de acuerdo a la ley de Henry, de forma que la masa de gas disuelto en un determinado volumen de LI a temperatura constante es proporcional a la presión parcial del gas en equilibrio con el líquido. En este caso, el CO₂ interactúa con el anión como si fuera un ácido de Lewis, que a su vez se comporta como una base de Lewis. Por otro lado, en aniones con basicidad remarcada, la absorción aparenta ser química, quiere decir, la capacidad de absorción no es lineal con la presión parcial, pues viene determinada por el equilibrio químico. En ella el CO₂ reacciona con el LI produciéndose su captura (como en el caso de la absorción química por soluciones acuosas de aminas). Blath *et al.* 2011 estudiaron LIs con aniones carboxílicos y concluyeron que la solubilidad de CO₂ depende de la basicidad del anión. Además, observaron que adicionando bases fuertes, se puede incrementar la absorción.

A pesar de que el catión tiene menor influencia que el anión en la absorción del CO₂, algunos estudios experimentales y de simulación han demostrado que el CO₂ es más soluble en LIs que tiene como catión el alquilimidazolio. Kroon *et al.* 2005 estudiaron y compararon los sistemas tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][BF₄])+CO₂ y tetrafluoroborato de 1-hexil-3-metilimidazolio ([hmim][BF₄])+CO₂ con el objetivo de investigar el efecto del tamaño del grupo alquilo en la solubilidad con el CO₂. Concluyeron que el CO₂ es ligeramente más

soluble en el segundo caso. Por lo tanto, el tamaño del grupo alquilo en el catión metilimidazolio lleva a un ligero aumento de la solubilidad. Este aumento se puede deber al decaimiento de las interacciones catión-anión y por consiguiente, a una mejor reordenación de la molécula de CO₂ alrededor del anión (Shiflett & Yokozeki, 2005).

Un LI que absorbe al CO₂ químicamente y que ha ganado el interés de varios investigadores, es el acetato de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Ac]). Por medio de estudios termodinámicos y por análisis estructural del [Bmim][Ac] puro y con CO₂, algunos autores sugieren que se produce la formación de un complejo molecular 1:2 (CO₂:LI) ocurriendo la carboxilación del anillo imidazolio acompañado por la formación de ácido acético (Gurau *et al.* 2011) (figura B.3). Sin embargo, este complejo no parece ser igual en todos los casos. Yokozeki *et al.* (2008), estudiaron la solubilidad de CO₂ en dieciocho LIs diferentes, de los cuales ocho de ellos mostraron absorber químicamente al CO₂. Mediante estudio termodinámico, observaron que dos de los LIs presentaban una formación de complejo químico 1:1 (CO₂:LI), mientras que para los restantes seis el complejo formado fue 1:2 (CO₂:LI).

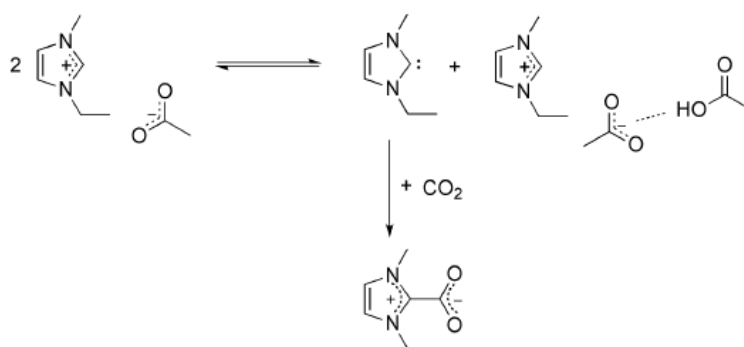


Figura B.3- Propuesta para la reacción de CO₂ con el [Bmim][Ac]

A pesar de las buenas propiedades que presentan los LIs, su uso para la absorción de CO₂ muestra ciertos inconvenientes que deben ser solucionados como su alto coste y su alta viscosidad en comparación con las aminas (Zhao *et al.* 2010). La viscosidad de los LIs está en el rango de 66-1110cP a 20-25°C y en la práctica esto podría ser un problema (Figueroa *et al.* 2007). Por ejemplo, el ([Bmim][BF₄]) tiene una viscosidad de 79,5cP y resulta ser 40 veces más viscoso que una solución de MEA a la misma temperatura (33°C) (Sánchez *et al.* 2007). Para mejorar la viscosidad, se podría mezclar los LIs con algún solvente orgánico o agua, sin embargo esto penalizaría la solubilidad con el CO₂. Camper *et al.* (2008) mezclaron MEA con [Bmim][Nf₂T] (1:1) produciéndose un aumento de la solubilidad, además observaron la formación de una sal de carbonato insoluble. Este aumento de solubilidad es ventajoso, puesto que se combinan las propiedades positivas de los dos solventes, es decir, la baja presión de vapor, alta estabilidad térmica y la baja capacidad calorífica de los LIs, y al mismo tiempo la rápida cinética de captura y baja viscosidad de ciertas alcanolaminas. Sin embargo, las soluciones amina-LI necesitan ser estudiadas más profundamente visto que modifican el equilibrio de la absorción de CO₂, lo que puede impedir que se tome ventaja de las propiedades de que gozan los LI.

ANEXO C- REACTIVOS UTILIZADOS

En las tablas C.1, C.2 y C.3 se resumen las especificaciones de los principales reactivos empleados a lo largo de este proyecto.

Tabla C.1- Especificaciones de los reactivos sólidos utilizados

Compuesto	Fabricante	Pureza (%)	Empleo
Acetato de sodio	Scharlau Chemie S.A.	≥ 99,5	Síntesis de LI a través de la reacción de metátesis con NaCH ₃ COO.
Ácido acético	Merck KGaA	≥ 99,8	Síntesis de LI a través de la reacción de metátesis con Ag ₂ O.
Ácido ftálico	Fluka Chemie AG	>99,5	
Ácido 1-naftoico	Fluka Chemie AG		
Fenol	Panreac Química S.L.U	98,5	
Hidroquinona	Sigma-Aldrich	≥99	
Pirocatecol	Sigma-Aldrich	≥99	
Pentafluorofenol	Sigma-Aldrich	≥99	
Oxido de plata	Sigma-Aldrich	99	
Nitrato de plomo	Merck KGaA	≥99,5	
Disolución de NaOH	Scharlau Chemie S.A.	≥99,9	Síntesis de LI a través de la reacción de metátesis con Pb(OH) ₂ .
Hidróxido de potasio	Panreac Química S.L.U	85	Síntesis de [Bmim][OH] mediante el empleo de un hidróxido alcalino.
Amberlite®IRA-93 (Resina de intercambio iónico que se encuentra en la forma aniónica)	Fluka Chemie AG		Síntesis de [Bmim][OH] mediante el empleo de una resina de intercambio iónico.
Cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio	Acros organics	98	Síntesis de Lis.
Monoetanolamina (MEA)	Scharlau Chemie S.A.	≥98	Elaboración de la disolución acuosa de la MEA.

Tabla C.2- Especificaciones del reactivo gaseoso utilizado

Gas	Fabricante	Pureza (%)	Empleo
Dióxido de carbono	Carbuos metálicos, S.A	≥99,999	Estudio de la capacidad de absorción de CO ₂ en los varios Lis.

Tabla C.3- Especificaciones de los reactivos líquidos utilizados

Disolvente	Fabricante	Pureza (%)	Empleo
Butanol	Scharlau Chemie S.A.	≥ 99,5	Disolvente para la síntesis de LI a través de la reacción de metátesis con acetato de sodio.
Acetonitrilo	Scharlau Chemie S.A.	99,88	
Dimetilformamida	Scharlau Chemie S.A.	≥ 99	
Isopropanol	Scharlau Chemie S.A.	99,9	
Metanol	SdS	≥ 99,8	
Acetona	Scharlau Chemie S.A.	≥ 99,5	
Etanol	Scharlau Chemie S.A.	≥99,9	
Dibutil éter	Fluka Chemie AG	>99	
Cloruro de metileno	Scharlau Chemie S.A.	≥ 99,8	

ANEXO D- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

D.1 Cromatografía iónica

La Cromatografía Iónica es una variante de la Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC). Éste un método eficaz para la separación y determinación de iones, basado en el uso de resinas de intercambio iónico. Cuando una muestra iónica atraviesa estas columnas, los iones presentes sufren una separación debido a las diferentes retenciones que experimentan al interactuar con la fase fija de las columnas analíticas. Una vez separada, la muestra pasa a través de un detector (conductimétrico, amperométrico, UV) donde se registra la señal obtenida respecto al tiempo de retención. El resultado son unos cromatogramas donde la posición de los picos indica el ión presente (carácter cualitativo) y su área indica la cantidad existente de dicho ión (carácter cuantitativo).

El Servicio de Análisis del ICB dispone de un cromatógrafo iónico Metrohm (figura D.1) con una columna polar “Metrosep A Supp 5-250/4.0mm” y detector conductimétrico, que se emplea en la determinación de fluoruros, cloruros, nitritos, nitratos, bromuros, fosfatos y sulfatos en Combustibles minerales y biocombustibles sólidos y líquidos y combustibles sólidos recuperados. La muestra se quema en el Calorímetro IKA C-2000, poniendo una disolución al 10% de Na₂CO₃ en el fondo en lugar de agua destilada. Una vez quemada la muestra, se lava con agua destilada todas las superficies internas del obús. Esta agua de lavado es recogida, junto con la disolución del fondo, y se enrasan en un matraz aforado a 200mL con agua destilada, luego se mide la concentración de cloruros en el cromatógrafo iónico ya referido en este texto, para esto se emplea una disolución de una mezcla de carbonato/bicarbonato como eluyente, un supresor de conductividad del eluyente y el detector de conductividad eléctrica. En este proyecto, esta técnica ha sido empleada para detectar la posible presencia del anión cloruro en los LIs sintetizados y así verificar si todo el compuesto de partida, es decir, el [Bmim][[Cl]] ha reaccionado.



Figura D.1- Cromatógrafo iónico

D.2 Análisis elemental

El análisis elemental es una técnica que proporciona el contenido total de carbono (C), hidrógeno (H), nitrógeno (N) y azufre (S) presente en un amplio rango de muestras de naturaleza orgánica e inorgánica tanto sólidas como líquidas. También proporciona el contenido de oxígeno en muestras de naturaleza orgánica. La técnica está basada en la completa e instantánea oxidación de la muestra mediante una combustión a una temperatura aproximada de 1000°C. Los diferentes productos de combustión CO₂, H₂O y N₂, son transportados mediante el gas portador (He) a través de un tubo de reducción y después selectivamente separados en columnas específicas, para ser luego desorbidos térmicamente. Finalmente, los gases pasan de forma separada por un detector de conductividad térmica que genera una señal proporcional a la concentración de cada uno de los componentes individuales de la mezcla.

El Servicio de Análisis del ICB dispone de un analizador Flash 1112 de Thermofisher (antiguo Carlo Erba) (figura D.2) con un rango de detección de 0,05% a 99,95%. El análisis elemental se lleva a cabo quemando la muestra mezclada con un oxidante (V₂O₅) en cápsulas de Sn y una inyección de oxígeno en corriente He. Los gases de combustión pasan a través de un lecho reductor de Cu metálico a 550°C que elimina el exceso de oxígeno y reduce el NO_x a N₂. A continuación, pasan a través de una columna cromatográfica polar que los separa en función de su polaridad y se detectan y cuantifican con un detector de conductividad térmica. El calibrado del instrumento se realiza con sulfanilamida. Esta técnica ha sido empleada en este proyecto para determinar el % en peso del C, H y N presente en los LIs seleccionados.



Figura D.2- Equipo para análisis elemental

D.3 Espectroscopia infrarroja

La espectroscopia infrarroja es la rama de la espectroscopia que trabaja con la parte infrarroja del espectro electromagnético y sirve para detectar grupos funcionales, identificar compuestos y analizar mezclas. La espectroscopia infrarroja se fundamenta en la absorción de la radiación infrarroja por las moléculas. Así, una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

El Grupo de Procesos Químicos del ICB cuenta con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fouier MB3000 de la ABB Analytical (figura D.3) cuyo rango espectral es 485-8500cm⁻¹. En este caso particular se han obtenido los espectros infrarrojos en el rango 600-4000cm⁻¹. Se ha empleado en este proyecto la espectroscopia infrarroja para reconocer los grupos funcionales de la estructura molecular de los LIs sintetizados y para determinar si ha habido captura química de CO₂. Las muestras líquidas se han medido utilizando un accesorio ATR con cristal de diamante.



Figura D.3- *Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fouier*

D.4 Termogravimetría

La termogravimetría (TG) es una técnica que se utiliza para medir las variaciones de masa de una muestra durante el calentamiento, enfriamiento o cuando es mantenida a la misma temperatura en una atmosfera controlada. Esta variación puede ser una pérdida o una ganancia de masa. El registro de estos cambios da información sobre si la muestra se descompone, reacciona con otros componentes o libera elementos que haya absorbido. La termogravimetría puede utilizarse conjuntamente con otras técnicas, como por ejemplo, análisis térmico diferencial (ATD) o calorimetría diferencial de barrido (DSC), ya que permiten obtener información complementaria sobre el comportamiento térmico de la muestra.

El Grupo de Procesos Químicos del ICB cuenta con una termobalanza con calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC) SDT Q600 de TA Instruments (figura D.4). Es un equipo con dos brazos paralelos en el que se colocan los crisoles de platino de referencia y muestra. El fondo del receptáculo del crisol contiene un termopar de disco que permite medir directamente la temperatura del crisol y, por consiguiente, de la muestra o de la referencia, obteniéndose una señal DTA. El sistema se calibra con un disco de zafiro en el rango de temperaturas deseado para convertir la señal DTA a DSC. El rango de temperatura en que puede operar es T_{ambiente}-1500°C. La rampa de calentamiento puede ser 0,1-100°C/min en el caso en que se trabaje desde T_{ambiente} hasta 1000°C, y 0,1-25°C/min para los rangos de temperatura T_{ambiente}-1500°C. Tiene una sensibilidad de 0,001°C y una precisión de ±2%. En este proyecto las condiciones de operación empleadas han sido: caudal 80mL/min en atmosfera inerte (Ar) y calentamiento de la muestra desde T_{ambiente}

hasta 400°C con una rampa de 10°C/min. En este trabajo se ha aplicado la termogravimetría para determinar temperatura onset de los LIs y, además, determinar la capacidad de captura de CO₂ por los LIs seleccionados.



Figura D.4- Termobalanza con calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC)

Para la captura de CO₂ a diferentes presiones se ha usado la termobalanza a presión TG-151 de la Cahn Instruments, de la que dispone el Servicio de Análisis del ICB (figura D.5). Esta termobalanza mide y registra los cambios de peso de un material dentro de un cierto rango de temperaturas y presiones, cuando ésta es sometida a una atmosfera de un gas específico. El caudal de gas y presión son controlados por un controlador presión/caudal. La temperatura del horno sigue un perfil de temperatura de rampa o isothermas, escogido por el usuario. Las mediciones de peso y temperatura se pueden hacer hasta un máximo de 48h y son realizadas a intervalos de tiempo especificados por el usuario. Los datos son almacenados en el disco de un ordenador pudiendo ser procesados por un programa de análisis de datos o exportar a hojas de cálculo. A temperatura ambiente, se puede operar hasta 101,32bar y en 1000°C se puede operar hasta 70,93bar.

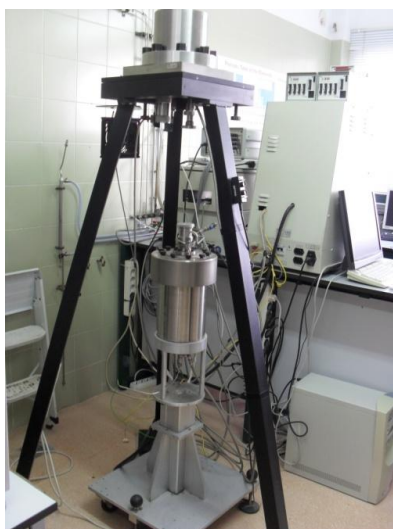


Figura D.5- Termobalanza a presión