



Universidad
Zaragoza



Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera
ESTUDIO DE LA CAPTURA DE
CO₂ EN POLÍMEROS
SUSTITUIDOS CON CATIONES
DE TIPO LÍQUIDO IÓNICO
(PSCLI)

(MEMORIA)



CONSEJO SUPERIOR
DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS

INGENIERÍA QUÍMICA



Autor: Javier Sánchez Laínez

Directora: María Pilar Gimeno Tolosa

Ponente: Alberto Gonzalo Callejo

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (Universidad de Zaragoza)

Realizado en: Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC)

Diciembre de 2013

AGRADECIMIENTOS

Los planetas no tienen luz propia. Es lo que los diferencia de las estrellas, las cuales sí tienen. Y si somos capaces de verlos en el firmamento es precisamente porque utilizan la luz de las estrellas que los rodean. Los vemos porque pueden reflejar su luz y es así como consiguen brillar. Pues bien, yo no soy estrella, yo soy planeta. Porque si a día de hoy he conseguido terminar este proyecto de investigación es gracias a todas aquellas estrellas que desde el primer momento me han rodeado y me han acompañado para aportarme su luz. Así pues quiero escribir este capítulo para agradecer su aportación a todas aquellas personas que de una manera directa o indirecta, en el terreno profesional o personal, han colaborado en la realización de este proyecto. Éstas son todas mis estrellas:

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).

A la Dra. María Pilar Gimeno, por su dedicación, su tiempo, su paciencia y su entrega. Por la confianza aportada desde el primer momento, dejándome actuar con criterio propio y valorando cada una de las decisiones y alternativas que le proponía. Y por supuesto, por integrarme dentro de la empresa haciéndome sentir acogido durante mi estancia.

Al Dr. José Manuel Andrés, por confiar en mí para trabajar en su línea de investigación y por resolver todas las dudas y discrepancias acaecidas durante la investigación.

A la Dra. Carmen Mayoral, por su preocupación por el avance en el desarrollo del proyecto y por mi futuro profesional. Por estar siempre dispuesta a enseñarme cuando lo necesitaba.

Al Dr. Alberto Gonzalo, por ofrecerse a revisar el proyecto, porque es una tarea que me hacía especial ilusión que la llevara a cabo quien me ha prestado tanta ayuda y me ha resuelto tantas dudas desde que inicié la carrera.

A mis padres, por el apoyo, el cariño y la confianza recibida durante toda mi etapa como estudiante, sin la cual me habría sido imposible llegar hasta donde estoy hoy.

A Marina, porque a pesar de la distancia sabes cómo hacerte sentir cerca. Por todas las noches en las que has tenido que aguantar mis explicaciones, y gracias a las cuales han surgido ideas nuevas. Por ser la fuente de alegría y de esperanza de mi vida. Por ofrecerme un futuro a tu lado.

A todos vosotros, mi más sincero agradecimiento de todo corazón.

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. Sin embargo, en estudios previos se ha determinado que la viscosidad de los LIs constituye un aspecto clave, no sólo en la solubilidad del CO₂ en los LIs, sino también sobre la cinética de disolución. Es por ello que se propone para la realización de este proyecto el desarrollo de polímeros sustituidos con cationes de tipo líquido iónico (PSCLI) con elevadas capacidades de captura de CO₂, basados en la inmovilización de cationes de imidazolio en resinas de intercambio iónico que posean como grupos funcionales aniones típicos de líquidos iónicos. De esta manera se sintetiza el líquido iónico in situ en los centros activos de la resina.

La presente memoria se ciñe a las actividades experimentales realizadas en el Instituto de Carboquímica (ICB) para la realización de este proyecto, como la síntesis y caracterización elemental y de estabilidad térmica de PSCLI. Se emplearon tres modos de síntesis sobre ocho resinas diferentes. Inicialmente se llevó a cabo la síntesis de los PSCLI en columna, mediante un intercambio con [Bmim][Cl], tras convertir las resinas en su forma sódica. Como alternativa, se realizó también una síntesis en discontinuo a temperatura. La caracterización se llevó a cabo mediante diversas técnicas analíticas, tales como: análisis ICP, análisis elemental, espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico. Además se estudiaron los modos de captura de CO₂, así como la influencia de temperatura y presión en el proceso y, finalmente, la aproximación a la captura de CO₂ en condiciones similares a las reales con determinación de capacidad de captura y examen cualitativo de las curvas de ruptura.

Las principales conclusiones extraídas de este estudio se resumen a continuación. Se ha logrado sintetizar con éxito doce PSCLI, logrando una incorporación [Bmim⁺] al polímero entorno al 50% del máximo teórico posible, sin observar una diferencia importante entre la síntesis en continuo y la síntesis en discontinuo a temperatura con [Bmim][Cl] en cuanto a la incorporación de [Bmim⁺] al polímero, apuntando más a un problema estérico que difusional. Se ha observado que las muestras sintetizadas presentan elevadas capacidades de absorción de agua, aspecto que se debe tener en cuenta para garantizar una adecuada captura de CO₂. El estudio de captura de CO₂ muestra que los PSCLI sintetizados a temperatura presentan mayor capacidad de captura que los sintetizados en columna, y que el modo de contacto entre el gas – PSCLI influye de forma importante, llegando incluso a multiplicarla en algún caso por ocho. Asimismo se ha determinado que un incremento de temperatura disminuye la capacidad de captura de CO₂, mientras que un aumento de presión la favorece de forma significativa. El comportamiento de los PSCLI bajo condiciones que simulan las reales en cuanto a concentración de CO₂ se refiere, revela que el proceso de adsorción de CO₂ tiene lugar predominantemente a través de quimisorción. Las curvas de ruptura indican que el proceso de captura de CO₂ se produce, en general, a través de un proceso de adsorción real, es decir, de forma progresiva.

ÍNDICE

1.	Introducción	11
1.1	Estado del arte	11
1.2	Descripción del proyecto	14
1.3	Objetivos	16
2.	Sistema experimental.....	17
2.1	Síntesis de polímeros sustituidos con cationes de tipo líquido iónico (PSCLI)	17
2.1.1	Síntesis en columna de intercambio (en continuo)	17
2.1.2	Síntesis en discontinuo	19
2.1.3	Síntesis en discontinuo a temperatura	20
2.2	Técnicas analíticas.....	21
2.2.1	Análisis elemental	21
2.2.2	Análisis por espectroscopía infrarroja	21
2.2.3	Análisis termogravimétrico	22
2.2.4	Espectrometría de emisión atómica (ICP-AES).....	22
2.3	Estudio de la captura de CO ₂ mediante análisis termogravimétrico	23
2.3.1	Captura a presión atmosférica	23
2.3.2	Efecto de la temperatura sobre la captura de CO ₂ a presión atmosférica	23
2.3.3	Efecto de la presión sobre la captura de CO ₂	24
2.3.4	Estudio de estabilidad térmica y química	26
2.3.5	Captura simulando la concentración de CO ₂ en condiciones reales....	26
2.4	Estudios de equilibrio:	27
2.4.1	Estudio de higroscopicidad	27
2.4.2	Captura por equilibrio en atmósfera de CO ₂	28
2.5	Curvas de ruptura.....	29
3	Resultados experimentales y discusión.....	31
3.1	Caracterización	31
3.1.1	Análisis elemental e ICP	31
3.1.2	Termogravimetría	33
3.1.3	Espectroscopía infrarroja	36
3.2	Captura a presión atmosférica	38
3.2.1	Resina Amberlyst ® 15.....	39

3.2.2	Resina Lewatit® TP 207	40
3.2.3	Resina Lewatit® TP 260	41
3.2.4	Resina Purolite® C104 Plus	42
3.2.5	Resina Purolite® S920.....	42
3.2.6	Resina Purolite® S930.....	43
3.2.7	Resina fenólica.....	44
3.2.8	Resina Purolite® MN 202.....	44
3.3	Efecto de la temperatura sobre la captura de CO ₂ a presión atmosférica ..	45
3.3.1	Resina Amberlyst® 15.....	46
3.3.2	Resina Lewatit® TP 260	46
3.3.3	Resina Purolite® C104 Plus	47
3.3.4	Resina fenólica.....	47
3.3.5	Resina Purolite® MN 202.....	48
3.3.6	Comparativa global	48
3.4	Efecto de la presión sobre la captura de CO ₂	50
3.5	Estudio de higroscopicidad	51
3.6	Captura por equilibrio en atmósfera de CO ₂	52
3.7	Estudio de estabilidad térmica y química	53
3.8	Captura simulando la concentración de CO ₂ en condiciones reales.....	53
3.9	Curva de ruptura	55
4.	Conclusiones	57
5.	Bibliografía	59

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido
Iónico (PSCLI)

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido
Iónico (PSCLI)

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido
Iónico (PSCLI)

1. Introducción

1.1 Estado del arte

A pesar de ser el dióxido de carbono (CO₂) uno de los gases minoritarios de la atmósfera, diferentes investigaciones han demostrado como contribuye claramente al efecto invernadero. Aunque no es el gas que tiene el mayor efecto, puesto que el metano o el vapor de agua muestran capacidades de absorción de radiación superiores, sus emisiones a la atmósfera son mucho mayores que las de estos otros. De hecho, el aumento creciente de su concentración en la atmósfera desde la Primera Revolución Industrial es una de las preocupaciones medioambientales actuales más importantes (co2now.org). La amenaza del cambio climático y los compromisos con el protocolo de Kioto ha provocado que muchos investigadores hayan centrado su investigación en técnicas para lograr su reducción.

El dióxido de carbono procede principalmente de emisiones de tipo natural, debido sobre todo a la respiración celular, a las erupciones volcánicas y a los incendios forestales. Sin embargo, existen también fuentes de CO₂ de origen antropogénico y son debidas principalmente a la quema de combustibles fósiles (carbón, petróleo y gas natural). Estas fuentes pueden ser estáticas, móviles o difusionales. Las estáticas se refieren principalmente a las plantas de producción de energía. Éstas son las que más emisiones generan y sobre las que resulta más fácil actuar. De hecho, el sector energético es responsable de más del 90 % de las emisiones de este tipo (Ambiente, Registro Estatal de Fuentes y Emisiones Contaminantes). Tomando como ejemplo el caso español, en su informe de 2012, Red Eléctrica de España expone como tanto la mayor parte de la potencia instalada como la cobertura de la demanda eléctrica corresponde a carbón y a ciclos combinados, ambas con combustibles fósiles como fuente energética (Red Eléctrica Española) (figura 1).

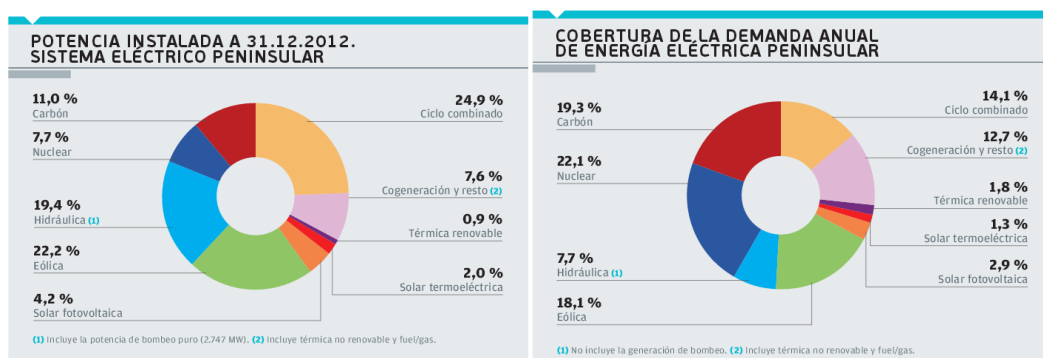


Figura 1: Potencia instalada y cobertura de la demanda energética anual en 2012 en España

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

De continuar esta tendencia se alcanzaría una emisión a nivel mundial de casi 14.000 millones de toneladas de CO₂ en 2030, como se observa en la figura 2 (Universidad de Valladolid).

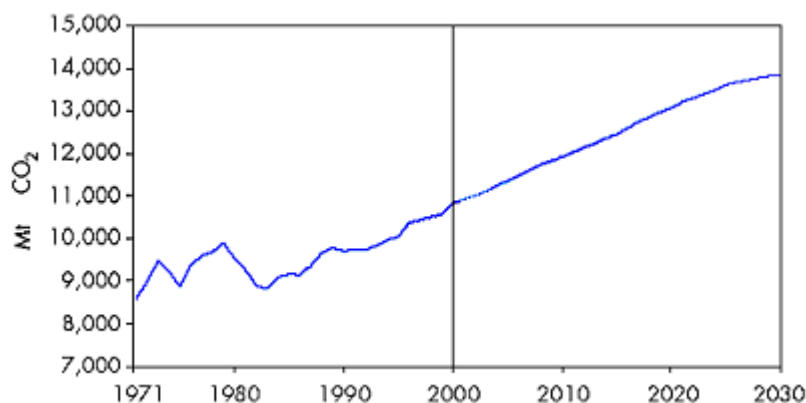


Figura 2: Evolución de las emisiones de CO₂ a nivel mundial y previsiones de futuro (Universidad de Valladolid)

La necesidad de reducir la concentración de CO₂ en la atmósfera es por tanto clara y para ello es prioritario reducir la cantidad emitida. Con este fin se han desarrollado las llamadas tecnologías de captura y almacenamiento de CO₂ (CAC). Estas tecnologías se clasifican en tres grupos en función de la etapa del proceso de la combustión en el que se actúa (Plataforma Tecnológica Española del CO₂) (figura 3).

- Pre-Combustión: en este caso se actúa sobre el combustible. El combustible se somete a un proceso de gasificación en el que se convierte en un gas de síntesis, es decir, una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno. El monóxido de carbono se oxida posteriormente a dióxido de carbono y se separa del hidrógeno, el cual se usa como combustible en el proceso de combustión. El resultado es un gas de salida libre de CO₂, ya que la combustión de hidrógeno sólo produce vapor de agua.
- Oxi-Combustión: se basa en actuar sobre el comburente. Esta tecnología se caracteriza porque, en lugar de aire, se alimenta oxígeno puro al reactor junto con el combustible. Debido al alto poder oxidante del oxígeno, se recircula parte del CO₂ de los gases de escape al reactor para diluir el oxígeno entrante. El problema de esta tecnología es el alto coste que conlleva fraccionar el aire para obtener el oxígeno puro necesario (Thambimuthu y cols., 2005).
- Post-Combustión: consiste en incorporar una etapa posterior a la combustión. Los gases de escape que contienen el CO₂ pasan por una torre de absorción, donde dicho gas reacciona de manera selectiva con un absorbente haciendo que se absorba químicamente y separándose del resto. Existen varios tipos de disolventes de CO₂ que pueden actuar como absorbentes: carbonato potásico, hidróxido de sodio, amoníaco... Pero los más difundidos son los geles de aminas (una mezcla de aminas primarias y secundarias con agua) (Ferrer Montañés & Mejía Parra, 2011). La ventaja de esta tecnología es que es fácil de incorporar a

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

centrales ya existentes, ya que es la que exige menos modificaciones en la planta.

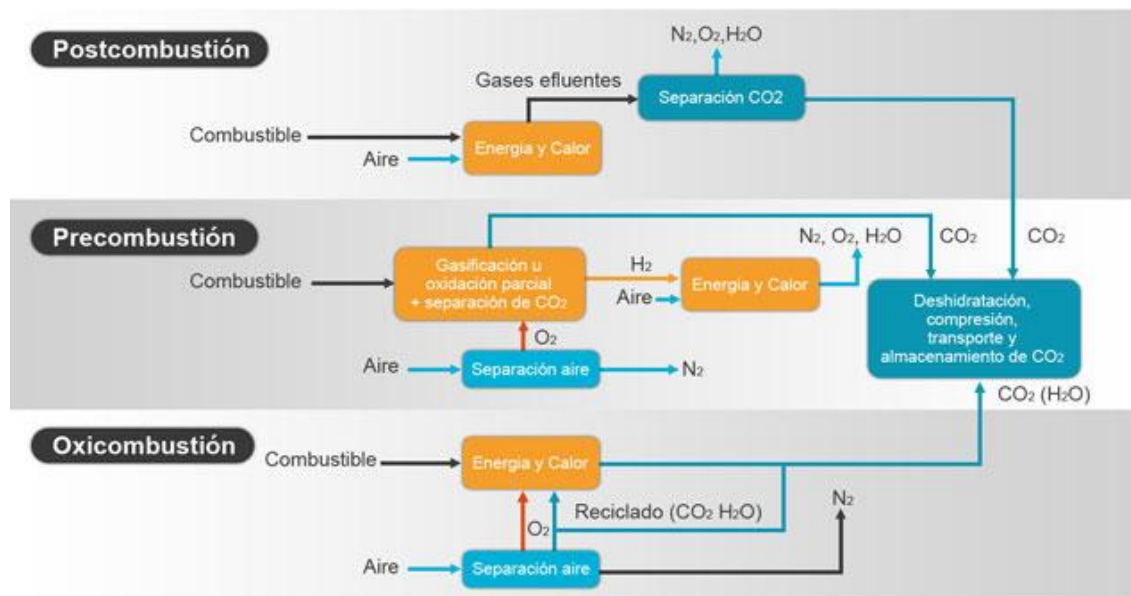


Figura 3: Representación esquemática de las tecnologías de captura de CO₂ (PTE CO₂, 2013)

La tecnología basada en aminas se lleva utilizando en la industria durante los últimos años para purificar gas natural, aunque con instalaciones relativamente pequeñas en comparación con las que harían falta para capturar las emisiones de una central térmica convencional (Kohl y cols., 1997). El método se está investigando extensamente ya que, aunque probado, presenta determinados inconvenientes: problemas operacionales como necesidad de monitorizar la concentración y el flujo de las aminas, pérdida de reactivo durante la desorción de CO₂, problemas de corrosión de las unidades de tratamiento de las aminas (DuPart y cols., 1993), pérdida de amina por volatilidad, elevado consumo energético durante el proceso de regeneración (≈ 80 kJ / mol soluto), etc... (Jou y cols., 2007). Se calcula que por cada tonelada de CO₂ capturada se emiten 3,2 kilogramos de monoetanolamina (MEA) a la atmósfera.

Es por ello que actualmente se están investigando nuevas alternativas de post-combustión con objeto de conseguir mejoras sobre los procesos basados en aminas, reduciendo el consumo de energía en su regeneración. Entre ellas se ha prestado especial interés a los procesos de absorción con líquidos iónicos (Zhijun y cols., 2012). Un líquido iónico (LI) es una sal formada por un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico. Son compuestos con presión de vapor baja, no volátiles, con alta estabilidad térmica y química, no inflamables, con buena solubilidad de gases como H₂, O₂, CO y CO₂ y con toxicidad muy pequeña. Existen 10¹⁸ posibles estructuras de líquido iónico si se combinan los diferentes cationes y aniones conocidos (Anderson y cols., 2007), (Wappel, Gronald, & Draxler, 2010), de ahí que los líquidos iónicos puedan variar sus propiedades (polaridad, acidez/basicidad, densidad, viscosidad, estabilidad térmica...) para adaptarse al proceso en concreto en el que se quieren utilizar (MacDowell y cols., 2010).

1.2 Descripción del proyecto

Durante los últimos años se ha llevado a cabo un gran trabajo de investigación sobre las diferentes aplicaciones de los líquidos iónicos combinados con el CO₂. En un sistema bifásico LI/CO₂, el CO₂ puede actuar como “carrier” para transportar los reactivos a la fase catalítica, que es el líquido iónico (Jutz, Andanson, & Baiker, 2011). Por otro lado, el CO₂ también puede utilizarse como agente extractor, usándolo para extraer moléculas orgánicas de líquidos iónicos cuando se han utilizado conjuntos en algún proceso. En ambos casos la solubilidad del CO₂ en el líquido iónico debe ser alta, en lo que el anión del líquido iónico juega un papel clave. Los aniones que contienen grupos fluorados tienen las solubilidades más altas, y dicha solubilidad aumenta al hacerlo la cantidad de estos grupos fluorados, aunque no es tan benigno medioambientalmente. Una alternativa al uso líquidos iónicos con este tipo de aniones sería el uso de grupos carboxilo (Stevanovic y cols., 2013). En cuanto al catión, la solubilidad de CO₂ aumenta cuanto más larga es la cadena de alquilo. Las interacciones secundarias con el catión aparecen sólo a altas presiones (Muldoon y cols., 2007).

Finalmente, y como ya se ha comentado en el apartado 1.1, los líquidos iónicos se plantean como absorbentes adecuados para la captura de CO₂. Estos compuestos tienen grupos capaces de ceder densidad electrónica al CO₂, con lo que puede llevarse a cabo una reacción ácido-base de Lewis. Esto hace que puedan absorber químicamente al CO₂ y constituir una alternativa al uso de aminas en el proceso de captura por postcombustión. Sin embargo, en un estudio de comparación de la absorción de CO₂ en diferentes líquidos iónicos y de absorción con MEA, se observó que la cinética de absorción del CO₂ en líquidos iónicos es mucho menor que en MEA y además se alcanzan presiones de equilibrio más bajas. Aunque esta diferencia disminuía al trabajar a mayores temperaturas (Wappel y cols., 2010). Este comportamiento se debe a la alta viscosidad que presentan los líquidos iónicos. Pese a ello, algunos líquidos iónicos, como [Bmim][NTFS] y [Bmim][Ac] alcanzan capacidades similares a la MEA (Gimeno y cols., 2013). En general se ha observado que el tamaño del anión y la basicidad del mismo son los parámetros determinantes de la viscosidad. Así, la reducción en el tamaño del anión disminuye las interacciones de tipo Van der Waals, incrementando la interacción electrostática a través de puentes de hidrógeno. Los valores de viscosidad en los LIs también se ven afectados por la naturaleza del catión orgánico, aunque su influencia es menor (F.D. Almeida y cols., 2012).

Asimismo se ha estudiado la captura de CO₂ con líquidos iónicos polimerizados y con membranas soportadas con líquido iónico (Hasib-ur-Rahman y cols., 2010). Para el primer caso, la absorción y desorción del LI polimerizado es bastante rápida comparada con líquido iónico puro. Además, incorporando la cantidad apropiada de LI, y por tanto, introduciendo pares iónicos libres en las membranas poliméricas, se comprueba como la permeabilidad del CO₂ y la selectividad CO₂/N₂ incrementa entre un 300-600% y un 25% respectivamente. Para el caso de membranas soportadas, se observa que tienen alta selectividad y estabilidad, como demuestra el uso de [Bmim][Tf₂N] o [Bmim][BF₄]. Tanto para el caso de los líquidos iónicos polimerizados como para el de las membranas soportadas, se comprueba que existe una alta selectividad a CO₂. Se deduce entonces

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

que la mayor parte de la absorción se debe a una gran solubilidad del CO₂ debido al alto momento cuadrupolar del CO₂.

Sin embargo, los líquidos iónicos también presentan grandes inconvenientes. Su alto coste, elevada viscosidad y difícil reciclado hace que no puedan aplicarse a escala industrial (Chen y cols., 2013). La inmovilización del líquido iónico en un soporte sólido supone una alternativa con la que se combinan las ventajas de ambos compuestos. Además, al impregnar el sólido se reduce la cantidad de líquido iónico necesario en el proceso. Las investigaciones que hasta la fecha se han realizado en esta vía van enfocadas principalmente al diseño de catalizadores. Así, Wang y cols. (Wang y cols., 2013) proponen la inmovilización directa de [1-metilimidazol][Cl] en sílica gel mediante co-condensación para procesos de desulfuración de combustibles. El anillo aromático del líquido iónico interacciona con el de los compuestos sulfurados, mostrando una mayor capacidad de adsorción que la sílica gel original comercial. De modo análogo, Zarezadeh-Mehrizi y cols. impregnaron el gel de sílice con cloruro de N-metil-N'-propiltrimetoxilsilimidazol para eliminar materia orgánica de disoluciones acuosas (Zarezadeh-Mehrizi y cols, 2013). Los resultados reflejan una adsorción espontánea con una cinética de pseudosegundo orden. Además, el estado estacionario en el proceso de adsorción se alcanza rápido y con una eficiencia superior al 99%.

Por otro lado, Zhang y cols. han probado la inmovilización del líquido iónico [C₆mim][BF₄] en un catalizador de γ -Al₂O₃ para catalizar la reacción de conversión de metano a productos de alto valor añadido. El espectro FTIR muestra que el LI se inmoviliza satisfactoriamente en la γ -Al₂O₃. La conversión de metano aumenta ligeramente al usar LI/ γ -Al₂O₃ con diferentes cargas de [C₆mim][BF₄] como catalizador y se favorece la formación de hidrocarburos de tipo C2 (Zang y cols., 2013).

En el presente proyecto se va a llevar a cabo la inmovilización de cationes de imidazolio en resinas poliméricas de intercambio iónico que posean como grupos funcionales aniones típicos de líquidos iónicos. De esta manera se pretende sintetizar el líquido iónico in situ en los centros activos de la resina, dando lugar a Polímeros Sustituidos con Cationes de tipo Líquido Iónico (PSCLI). El catión elegido es el 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim⁺] por su estabilidad química (Privalova y cols., 2013). Para elegir los grupos funcionales de estas resinas se han tenido en cuenta aniones de los que se conocen resultados de captura de CO₂ satisfactorios. En investigaciones anteriores en el Departamento de Procesos Químicos Avanzados del Instituto de Carboquímica, Gimeno y cols. (Gimeno y cols., 2013) estudiaron el efecto de diferentes aniones en el proceso de captura de CO₂. Con su trabajo concluyeron que los aniones que mostraban mejores resultados para este propósito son de tipo acetato y fenolato.

1.3 Objetivos

La presente memoria se ciñe a las actividades experimentales realizadas en el Instituto de Carboquímica (ICB), como síntesis y caracterización de Polímeros Sustituidos con Cationes de tipo Líquido Iónico (PSCLI), seguida por el estudio de la captura de CO₂ en dichos polímeros, así como las condiciones de operación más adecuadas para la captura de CO₂. Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes:

- Estudio de diferentes procesos de síntesis en función del modo de contacto y de las condiciones de síntesis.
- Caracterización de las resinas en forma comercial y sódica y de los PSCLI mediante la aplicación de diversas técnicas de análisis: espectroscopía infrarroja (IR), análisis elemental (AE), espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) y análisis termogravimétrico (TGA).
- Estudio de captura de CO₂, tanto sobre las resinas comerciales y las intercambiadas con sodio, como sobre los polímeros sustituidos con cationes de tipo líquido iónico (PSCLI), con el fin de seleccionar aquellos que presenten las mayores capacidades de captura de CO₂.
- Determinación del efecto de la temperatura y la presión sobre la capacidad de captura de CO₂ en las formas comercial, sódica y PSCLI seleccionadas.
- Estudio de la estabilidad térmica y química mediante ciclos de captura de CO₂.
- Estudio de la capacidad de captura en condiciones reales para la corriente de CO₂ (concentración del 10%vol de CO₂ en Ar).
- Determinación de las curvas de ruptura con objeto de estudiar cualitativamente el avance del frente de adsorción de CO₂.

2. Sistema experimental

2.1 Síntesis de polímeros sustituidos con cationes de tipo líquido iónico (PSCLI)

El estudio de la síntesis planteada en el presente proyecto se basa en reacciones de intercambio iónico con resinas catiónicas débiles de diferentes grupos funcionales (ver anexo A). En concreto, se estudiaron tres alternativas de síntesis diferentes:

- Síntesis en columna de intercambio (en continuo).
- Síntesis en discontinuo.
- Síntesis en discontinuo a temperatura.

2.1.1 Síntesis en columna de intercambio (en continuo)

Este método de síntesis comprende dos etapas. Una primera de intercambio con NaOH para aquellas resinas comercializadas en forma ácida o con algún grupo ácido (H⁺) (reacción 1), y un segundo intercambio de la resina en forma sódica con [Bmim][Cl] para sintetizar el PSCLI (reacción 2). Las resinas con las que se llevó a cabo este método de síntesis aparecen recogidas en la tabla 1.

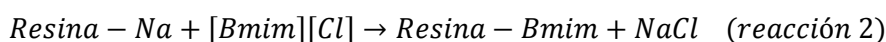
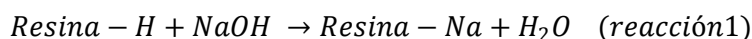


Tabla 1: Resinas poliméricas con las que se ha realizado síntesis en columna

Resinas de intercambio iónico	Forma comercial	Grupo funcional	Intercambio con NaOH/KOH	Intercambio con [Bmim][Cl]
Amberlyst® 15	Ácida	Sulfónico	Sí	Sí
Lewatit® TP 207	Monosódica	Iminodiacético	Sí	Sí
Lewatit® TP 260	Disódica	Fosfónico	No	Sí
Purolite® C104 Plus	Ácida	Carboxílico	Sí	Sí
Purolite® S920	Ácida	Tiouréico	Sí	Sí
Purolite® S930	Monosódica	Iminodiacético	Sí	Sí
Fenólica	Ácida	Fenólico	Sí	Sí
Sal polimérica sódica de ácido acrílico	Disódica	Carboxílico	No	Sí
Poli(4-vinilfenol)	Ácida	Fenólico	Sí	Sí

El procedimiento de síntesis se detalla a continuación: Se preparó una suspensión en agua con la resina, se vertió en una columna y se pasó una disolución de NaOH 1M, obteniéndose la resina en forma sódica. Tras ello se lavó la resina con agua y se pasó un volumen de disolución de [Bmim][Cl] 1M, obteniendo el PSCLI. Pasado todo el volumen, el PSCLI sintetizado en esta última operación se lavó con agua y se secó en la

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

estufa a vacío durante 24 horas. En ambos casos se utilizan cantidades de disolución correspondientes al doble de la estequiométrica para asegurar un intercambio completo. En la figura 4 se ilustra el procedimiento de síntesis en columna.

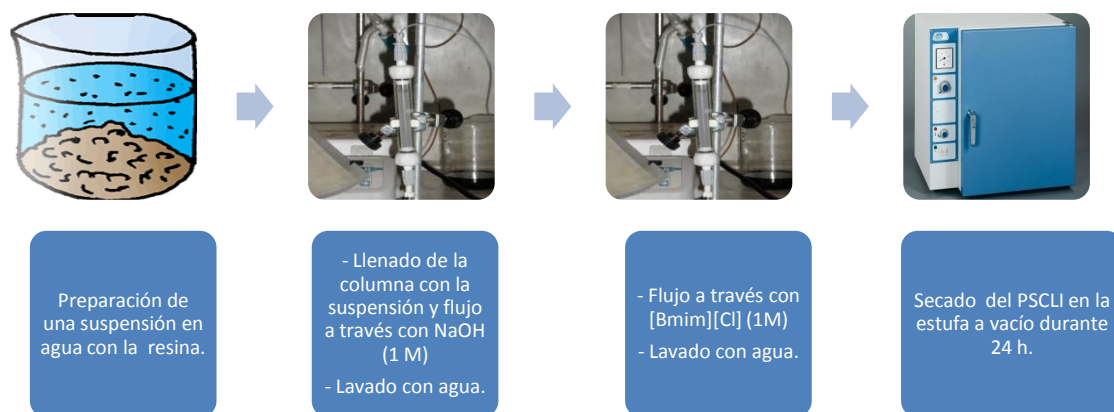


Figura 4: Proceso de síntesis en columna de PSCL

Destacar que con la resina Fenólica se realizó el proceso de síntesis por filtración porque el tamaño de partícula era menor del que admitía la columna. En este caso se empleó KOH, de propiedades similares al NaOH y con el mismo objetivo, transformar la resina ácida. El procedimiento es análogo y se ilustra en la figura 5.

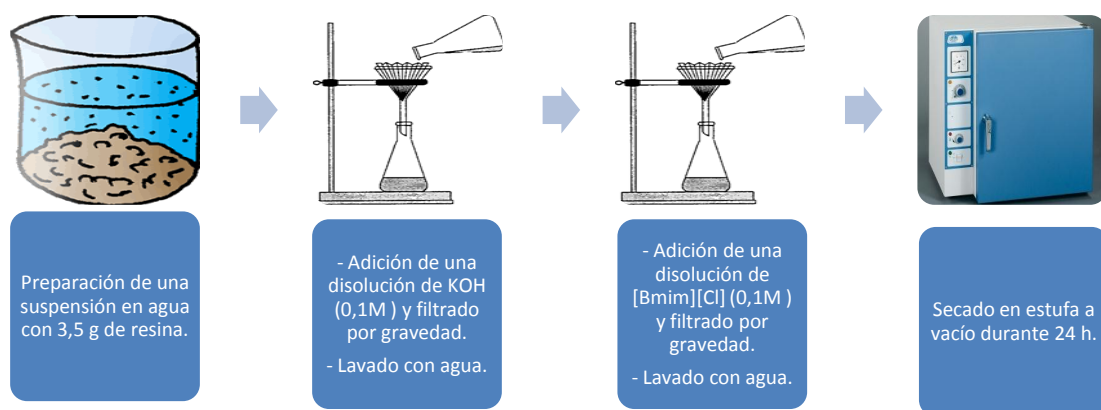


Figura 5: Proceso de síntesis del PSCLI fenólico

Finalmente comentar, que las resinas *Sal polimérica sódica de ácido acrílico* y *Poli(4-vinilfenol)*, se disolvieron en la etapa de intercambio con [Bmim][Cl].

2.1.2 Síntesis en discontinuo

Este método es una alternativa que se aplicó con las resinas *Sal polimérica sódica de ácido acrílico* y *Poli(4-vinilfenol)*, debido a la solubilidad que presentaban estas resinas en la etapa de intercambio con [Bmim][Cl]. Es un proceso que está compuesto también por dos etapas: una primera de intercambio con NaOH y otra de intercambio con [Bmim][Cl] (ver reacciones 1 y 2 del apartado 2.1.1). En ambos casos se utilizan volúmenes de disolución correspondientes al doble de la cantidad estequiométrica para asegurar un intercambio completo.

La resina se mantuvo en agitación durante 2 horas con una disolución de NaOH 0,1 M. Tras ello, el disolvente se separó en el rotavapor y el sólido se puso en contacto por agitación durante otras 2 horas con una disolución de [Bmim][Cl] 0,1 M. Tras este tiempo, se separó de nuevo el disolvente utilizando el rotavapor y se secó el sólido en la estufa a vacío durante 24 horas. El procedimiento de síntesis en discontinuo aparece esquematizado en la figura 6. En ambos casos no se obtuvo un polímero granulado, sino apelmazado, por lo que no se realizó la caracterización de estos.



Figura 6: Proceso de síntesis en discontinuo de PSCLI

Sobre la resina *fenólica* se aplicó otra alternativa de síntesis, basada en los mismos principios que la síntesis en discontinuo, pero partiendo de otro líquido iónico comercial ([Bmim][HCO₃]) con objeto de eliminar la etapa de intercambio NaOH/KOH, simplificando de este modo el proceso. La resina se colocó en un vaso de precipitados junto con una disolución de [Bmim][HCO₃] al 50%p, añadiendo el doble del volumen estequiométrico para asegurar un intercambio completo. La mezcla se agitó durante 2 horas calentando a 80°C para favorecer la salida de CO₂. Tras ello, se lavó la resina con agua y se secó en la estufa a vacío durante 24 horas. En la figura 7 se ilustra este procedimiento de síntesis.

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)



Figura 7: Proceso de síntesis en discontinuo con [Bmim][HCO₃]

2.1.3 Síntesis en discontinuo a temperatura

Con objeto de optimizar la cantidad de [Bmim⁺] incorporada en el PSCLI, se definió un nuevo proceso de síntesis basado en el intercambio a alta temperatura. De esta manera se pretende reducir al mínimo cualquier problema difusional, favoreciendo además el contacto mediante agitación. Este método se llevó a cabo con las resinas que mostraban una mayor concentración de [Bmim⁺], basándose para ello en los resultados obtenidos mediante análisis elemental. Dichas resinas aparecen recogidas en la tabla 2:

Tabla 2: Resinas de intercambio iónico utilizadas para la síntesis en discontinuo a temperatura

Amberlyst® 15
Lewatit® TP 207
Lewatit® TP 260
Purolite® C104 Plus
Purolite® S920
Purolite® S930
Fenólica

Para este proceso de síntesis se utilizó el equipo *Carousel 12 Plus*, que permite realizar todas las reacciones en paralelo. Cada una de las resinas en forma sódica, sintetizadas en el apartado 2.1.1, se añadió a un vial del equipo junto con una masa de [Bmim][Cl] diez veces superior a la estequiométrica para asegurar un intercambio completo. Los viales se completaron con un volumen de agua de aproximadamente 20 mL y se calentaron a 100°C manteniendo agitación durante dos horas. Pasado este tiempo, las resinas se lavaron con agua mediante filtración y se secaron en la estufa a vacío durante 24 horas. El proceso de síntesis aparece detallado en la figura 8.

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)



Figura 8: Síntesis en discontinuo a temperatura de PSCLI

2.2 Técnicas analíticas

Durante la realización de este proyecto se emplearon diferentes técnicas analíticas con objeto de determinar las composiciones y caracterizar los PSCLI en las diferentes etapas de síntesis y el producto final. Estas técnicas aparecen detalladas en el anexo D. A continuación se resumen los objetivos y condiciones experimentales empleadas en cada caso.

2.2.1 Análisis elemental

Se realizó un análisis elemental de las resinas, tanto en forma sódica como en su forma comercial, así como de los PSCLI sintetizados con el fin de determinar la composición y porcentaje en peso de C, H, N y S de los mismos. Para ello se utilizó el analizador Termo Flash 1112 del que dispone el Servicio de Análisis del ICB.

2.2.2 Análisis por espectroscopía infrarroja

Tanto las diferentes resinas, en su forma comercial y sódica, como los PSCLI sintetizados se caracterizaron mediante la adquisición de sus espectros infrarrojo, con lo que se podía determinar de manera cualitativa la estructura de cada uno de ellos. Además, también se analizó el espectro infrarrojo de los mismos tras el proceso de captura de CO₂ para comprobar si se había producido captura química. Los respectivos espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier MB3000 de ABB Analytical, entre 600 cm⁻¹ y 4000 cm⁻¹ usando un dispositivo ATR-IR.

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

Finalmente, también se utilizó la espectroscopía infrarroja para medir la concentración de CO₂ en el gas de salida de la columna durante la realización de las curvas de ruptura. Para ello se obtuvo una recta de calibrado para el equipo, para lo cual se midió la absorbancia del pico a 2380 cm⁻¹ (correspondiente a la señal del CO₂) (Díaz Peña & Roig Muntaner, 1989) a concentraciones conocidas de 0; 2,5; 5,0; 7,5 y 10 % de CO₂ en Ar. Durante el proceso de captura y desorción de CO₂, se midió la absorbancia de este pico en intervalos de 30 s.

2.2.3 Análisis termogravimétrico

Todas las resinas en su forma comercial y sódica así como los PSCLI se caracterizaron de manera cuantitativa con un análisis termogravimétrico para determinar su estabilidad térmica, su temperatura onset (temperatura de inicio de la descomposición térmica), la cantidad de [Bmim⁺] incorporado y su higroscopicidad. Para ello se utilizó el analizador termogravimétrico SDT Q600 de TA Instruments. El rango de temperaturas se describe en la figura 9.

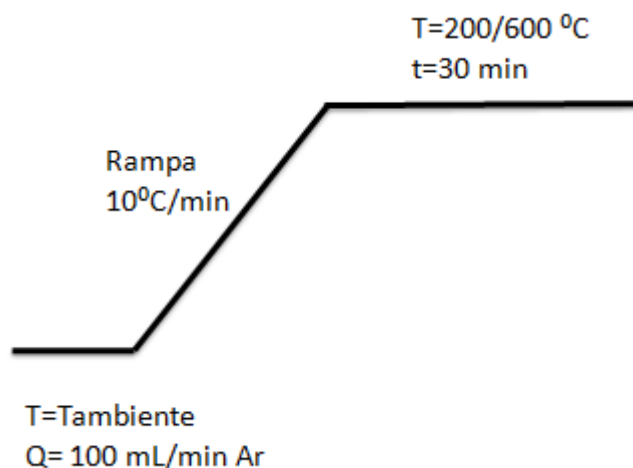


Figura 9: Condiciones de operación para la caracterización (600°C) y para el estudio de higroscopicidad (200°C)

2.2.4 Espectrometría de emisión atómica (ICP-AES)

Se realizó un análisis ICP para cuantificar la cantidad de sodio presente en las resinas en forma sódica: comerciales e intercambiadas con NaOH, así como en los PSCLI sintetizados. También se analizó el líquido de salida recogido en el intercambio en columna durante la síntesis de estos últimos, utilizando los resultados para corroborar los del análisis de Na intercambiado. Además, se empleó análogamente para cuantificar la cantidad de potasio contenido en las resinas en forma potásica. Para ello, la Sección de Caracterización de combustibles del Instituto de Carboquímica dispone de un espectrómetro Jobin Yvon 2000, que trabaja según las Normas ISO, ASTM, UNE y En correspondientes.

2.3 Estudio de la captura de CO₂ mediante análisis termogravimétrico

Se estudió la capacidad de captura de CO₂ de las diferentes resinas en forma comercial, en forma sódica o potásica, y una vez intercambiadas con [Bmim][Cl] (PSCLI) aplicando las condiciones de operación, que se detallan en los apartados 2.3.1, 2.3.2 y 2.3.3.

2.3.1 Captura a presión atmosférica

La captura a presión atmosférica se determinó utilizando la termobalanza SDT Q600 de TA Instruments, descrito en el anexo D.3, bajo las condiciones de operación que se detallan en la figura 10.

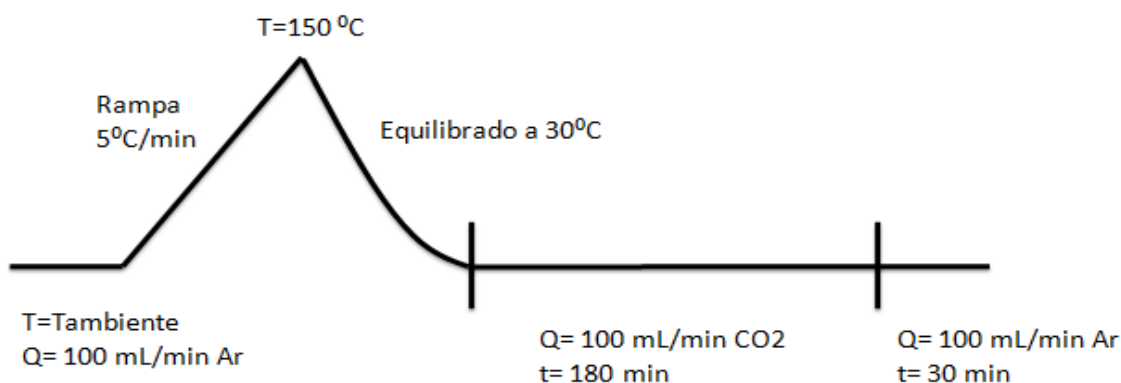


Figura 10: Condiciones de operación para la captura a presión atmosférica

- Atmósfera inerte (Ar) con un caudal de 100 mL/min y rampa de temperatura de 5°C/min de T_{ambiente} a 150°C para desorber los gases que contenga la resina.
- Estabilización de la temperatura a 30°C.
- Atmósfera de CO₂ con un caudal de 100 mL/min durante una etapa isoterma de 180 min, durante el cual se produce el proceso de adsorción de CO₂.
- Atmósfera inerte (Ar) con un caudal de 100 mL/min durante un proceso isoterma de 30 min para eliminar todo el CO₂ de la atmósfera de la cámara y poder determinar si se trata de una captura química o física.

2.3.2 Efecto de la temperatura sobre la captura de CO₂ a presión atmosférica

El efecto de la temperatura sobre la captura de CO₂ se cuantificó utilizando la termobalanza SDT Q600 de TA Instruments. Para llevarlo a cabo se seleccionaron aquellas resinas que mostraban las mayores capacidades de captura de CO₂ en el apartado 2.3.1, las cuales se recogen en la tabla 3, estudiando para cada una de ellas las diferentes formas en las que se pueden presentar: comercial, sódica o potásica y como PSCLI.

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

Tabla 3: Resinas y correspondientes PSCLI ensayados a diferentes temperaturas

Resina	T=30°C	T=50°C	T=75°C	T=100°C
Amberlyst® 15	Sí	Sí	Sí	Sí*
Lewatit® TP 260	Sí	Sí	Sí	Sí*
Purolite® C104 Plus	Sí	Sí	Sí	Sí**
Fenólica	Sí	Sí	Sí	Sí**
Purolite® MN 202	Sí	Sí	Sí	No

*Sólo forma comercial

** Sólo PSCLI

Las condiciones experimentales en este ensayo son similares a las del apartado 2.3.1 cambiando sólo la temperatura a la que se lleva a cabo la captura. Dichas condiciones aparecen esquematizadas en la figura 11:

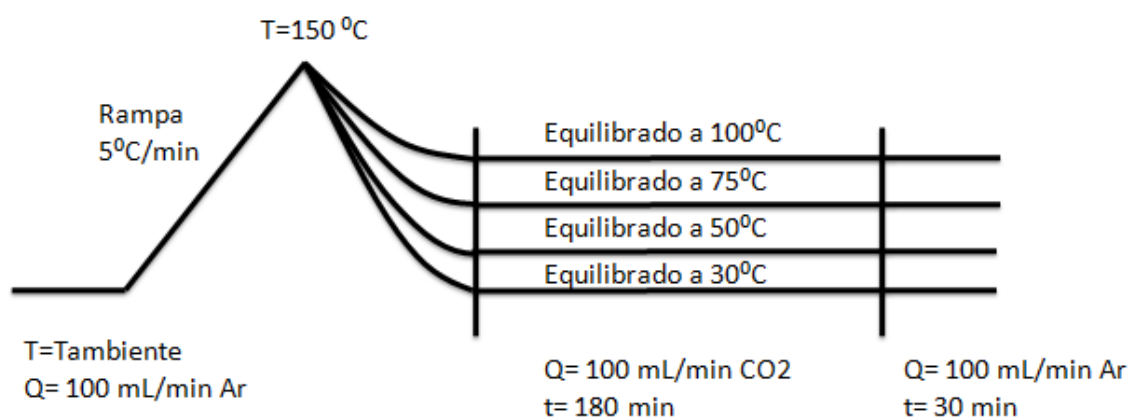


Figura 11: Condiciones de operación para el estudio del efecto de la temperatura en la captura de CO₂ a presión atmosférica

2.3.3 Efecto de la presión sobre la captura de CO₂

Se realizó la captura de CO₂ a diferentes presiones de 5, 10 y 20 bar utilizando la termobalanza a presión TG-151 de Cahn Instruments (ver Anexo D.3). El sistema experimental está representado en la figura 12 y las condiciones de operación están indicadas en la figura 13.

Las resinas y PSCLI seleccionadas para la realización de este estudio aparecen recogidas en la tabla 4.

Tabla 4: Resinas y PSCLI seleccionados para estudiar el efecto de la presión sobre la captura de CO₂

Amberlyst® 15 (sódica)
Lewatit® TP 260 (comercial)
Lewatit® TP 260 (PSCLI)
Purolite® C104 Plus (PSCLI)
Purolite® MN 202 (comercial)

Antes de iniciar la captura de CO₂ con las resinas y PSCLI seleccionados, se realizó un blanco con bolas de cuarzo con el objeto de corregir el efecto de empuje que pudiera sufrir la cestilla.

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

El proceso de captura a presión comienza con el cierre de la válvula **(1)**, que conecta el reactor con el exterior de forma que la presión en su interior aumente. 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 establezca en 1 bar. Una vez estabilizada se comienzan 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 5, 10 ó 20 bar, según sea el caso, mediante el controlador de presión/caudal. Para 5 bar el aumento de presión se realiza manualmente **(3)** y para 10 y 20 bar la presión es aumentada digitalmente usando el controlador **(4)**. Una vez alcanzada y estabilizada dicha presión, se sustituye el N₂ por el CO₂, cerrando y abriendo, respectivamente, la válvula correspondiente a cada gas. La captura de CO₂ se realiza durante 3h en cada uno de las muestras estudiados.

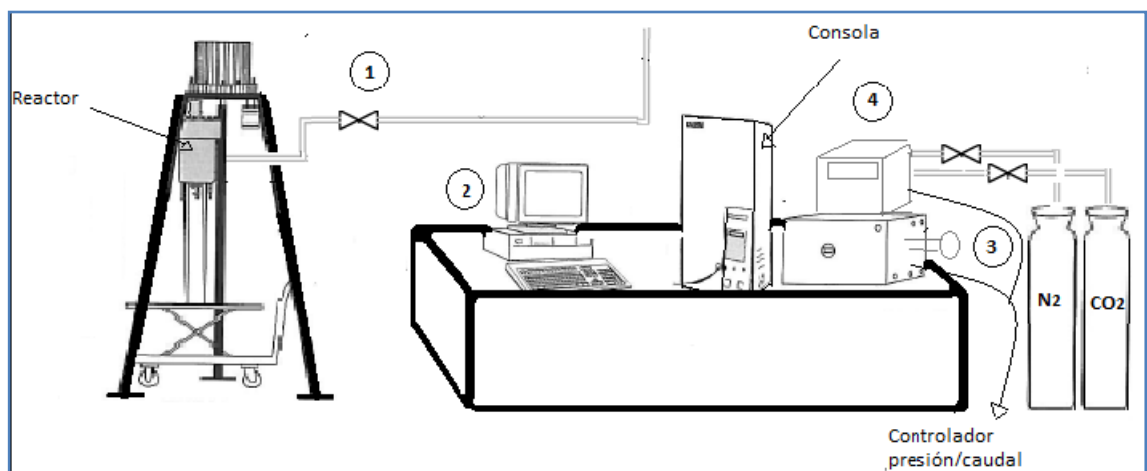


Figura 12: Sistema experimental para la captura de CO₂ a diferentes presiones

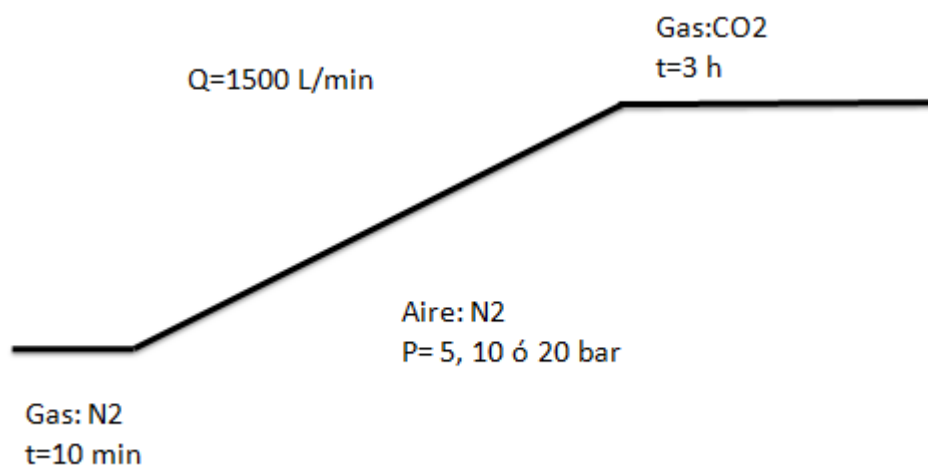


Figura 13: Condiciones de operación para la captura de CO₂ a diferentes presiones

2.3.4 Estudio de estabilidad térmica y química

Con objeto de determinar la estabilidad tanto térmica como química de las resinas y PSCLI sintetizados, se ensayaron ciclos de adsorción-desorción de CO₂ con los compuestos que mostraban mejores propiedades de captura, de acuerdo con los ensayos realizados en el apartado 2.3.1. La temperatura elegida para la captura en estos ciclos fue de 30°C, dado que resultó ser la temperatura óptima obtenida con los experimentos del apartado 2.2.2. Las muestras elegidas aparecen detalladas en la tabla 5.

Tabla 5: Resinas y PSCLI escogidos para el estudio de captura cíclica

Amberlyst ® 15 (sódica)
Lewatit ® TP 260 (comercial)
Lewatit ® TP 260 (PSCLI)
Purolite ® C104 Plus (PSCLI)
Fenólica (PSCLI*)

Con cada una de estas resinas se realizaron cuatro etapas de adsorción-desorción, utilizando para ello el analizador termogravimétrico SDT Q600 de TA Instruments, descrito en el anexo D.3. En cada uno de estas etapas del ciclo las condiciones de operación fueron las mismas que en el apartado 2.3.1. El ciclo completo viene esquematizado en la figura 14:

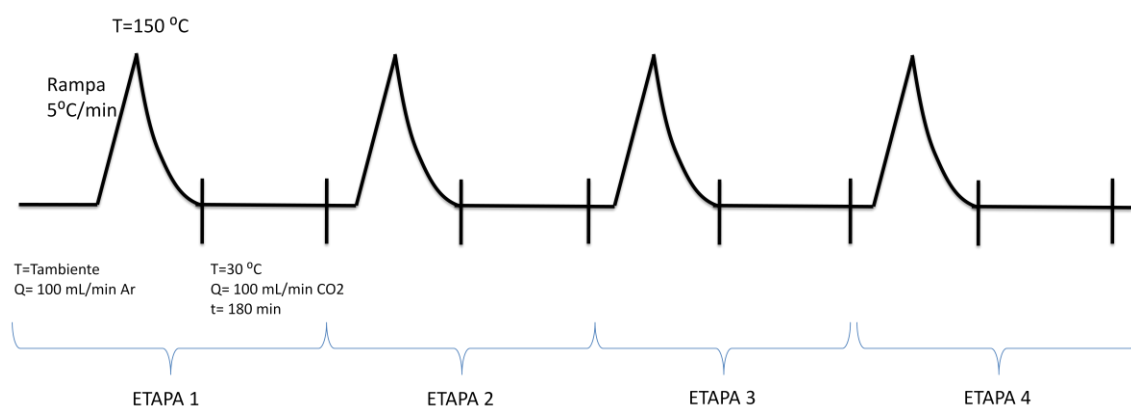


Figura 14: Condiciones de operación para la captura cíclica

2.3.5 Captura simulando la concentración de CO₂ en condiciones reales

Con objeto de estudiar el comportamiento que tendrían las resinas y los PSCLI en un sistema industrial, se estudió la capacidad de captura simulando la concentración de CO₂ en condiciones reales de aquellas resinas y PSCLI que mostraban los mejores resultados de captura (tabla 5 del apartado 2.3.4). En concreto, se eligió una concentración de CO₂ del 10%, ya que esta concentración es una media entre la concentración de CO₂ en los gases de combustión de un proceso que utiliza gas natural

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituídos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

como combustible (en torno al 8%) y otro que utiliza carbón (aproximadamente un 14%).

Para la realización de este ensayo, el cual se llevó a cabo mediante termogravimetría, las condiciones de operación empleadas fueron las mismas que se describen en el apartado 2.3.1, con la salvedad de la concentración de CO₂ utilizada (en este caso 10%). (Ver figura 10 del apartado 2.3.1)

2.4 Estudios de equilibrio:

2.4.1 Estudio de higroscopicidad

Con objeto de determinar la capacidad de absorber humedad de las resinas poliméricas y los PSCLI sintetizados, se realizó un estudio de higroscopicidad mediante termogravimetría. Las condiciones de operación aparecen esquematizadas en la figura 15.

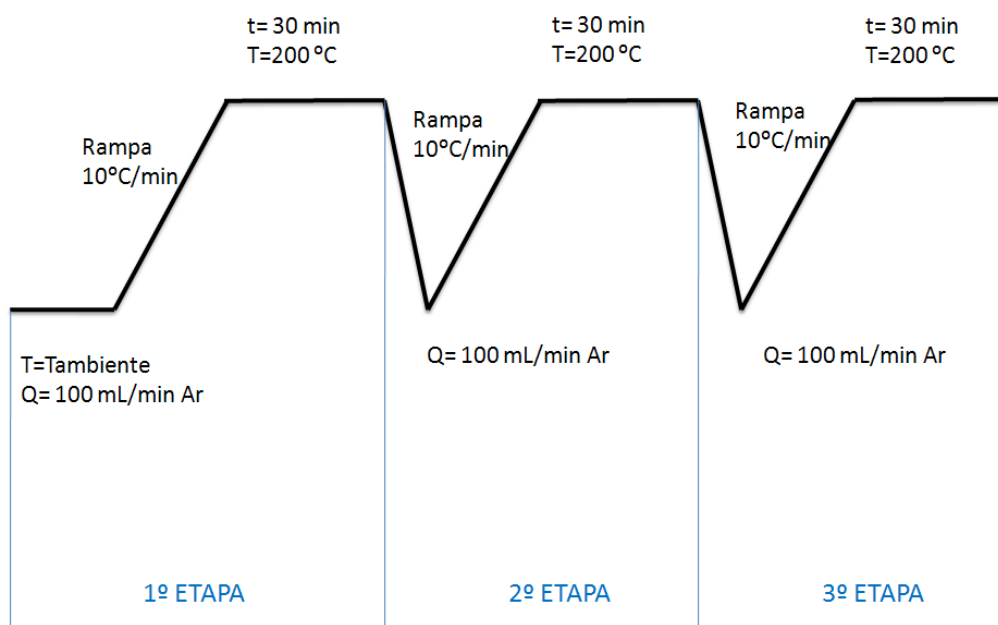


Figura 15: Condiciones de operación en el estudio de higroscopicidad

Este proceso comprende tres etapas:

- *Primera etapa:* estudio de la humedad permanente mediante desorción en termobalanza tras un proceso de secado en estufa a vacío a 90°C durante 24h.
- *Segunda etapa:* estudio de la absorción de humedad mediante desorción en termobalanza tras un proceso de secado en atmósfera inerte (Ar).
- *Tercera etapa:* estudio de la absorción de humedad mediante desorción en termobalanza tras exposición durante 30 min en condiciones atmosféricas (aire).

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

Para la realización de estos estudios, al igual que ya se comentó en apartados anteriores, se seleccionaron aquellas resinas y PSCLI que mostraban las mayores capacidades de captura de CO₂. Estos aparecen recogidos en la tabla 6 y serán también utilizados en estudios posteriores.

Tabla 6: Resinas y PSCLI seleccionados para el estudio de higroscopicidad

Amberlyst® (sódica)
Lewatit® TP 260 (comercial)
Lewatit® TP 260 (PSCLI)
Purolite® C104 Plus (PSCLI)
Fenólica (PSCLI*)
Purolite® MN 202

2.4.2 Captura por equilibrio en atmósfera de CO₂

La rapidez para captar humedad de las resinas y PSCLI analizados en el estudio de higroscopicidad del apartado 2.4.1, hizo que se planteara un método de análisis diferente para estudiar la capacidad de captura de las mismas. Por lo tanto, se propone el estudio de captura por equilibrio en atmósfera de CO₂. De este modo los resultados no se ven influenciados por la eficacia del proceso de secado, y además, el nuevo método de análisis permite discernir entre la captura física y química. Las muestras seleccionadas en este ensayo son las mismas que las del apartado 2.4.1 y aparecen en la tabla 6 del mismo.

El sistema experimental puede verse en la figura 16. Se prepararon dos viales de vidrio en los que se depositó la cantidad justa de resina para formar una única capa que cubriera el fondo del vial. Se inyectó durante 3 horas un flujo de 0,5 mL/min de Ar en el primer vial y el mismo flujo de CO₂ en el segundo. De esta manera el primer vial servía de blanco, y en el segundo se realizaba la captura de CO₂. Pasado este tiempo, se realizó un estudio de desorción por termogravimetría con la resina de cada vial para determinar la cantidad de CO₂ capturado. Las condiciones de operación se describen en el esquema de la figura 17.

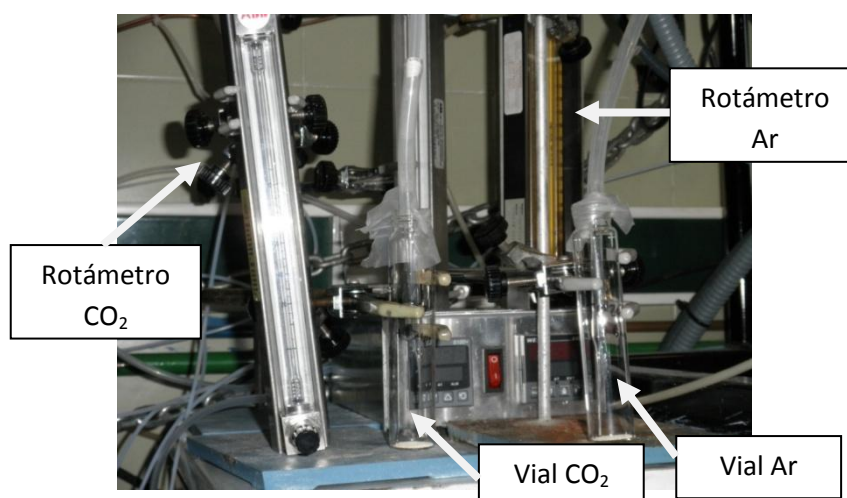


Figura 16: Sistema experimental para la captura por equilibrio en atmósfera de CO₂

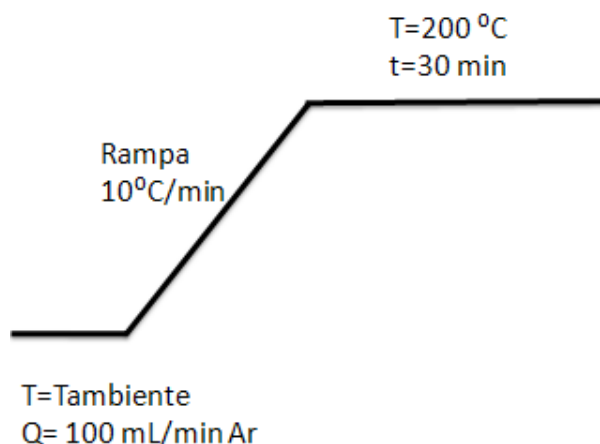


Figura 17: Condiciones de operación para la captura por equilibrio en atmósfera de CO₂

2.5 Curvas de ruptura

Con objeto de caracterizar de manera cualitativa el avance del frente de adsorción en los procesos de captura de CO₂, se estudió la curva de ruptura en ensayos de adsorción en lecho fijo. Las resinas y PSCLI elegidos aparecen en la tabla 6 del apartado 2.4.1.

El sistema experimental queda ilustrado en la figura 18. El procedimiento llevado a cabo consta de tres etapas: acondicionamiento de la resina, adsorción de CO₂ y desorción de CO₂ respectivamente. Para ello, se llenó la columna de resina seca y se pasó durante 10 minutos una corriente de Ar de 20 mL/min para desorber los posibles gases atrapados. Tras ello se introdujo un flujo que simulaba las condiciones reales de salida de una planta de combustión para la corriente de CO₂ (10% CO₂ y 90% Ar), determinando la evolución de la concentración de CO₂ con el tiempo, hasta que se saturó la resina, es decir, hasta que se alcanzó el estado estacionario. Posteriormente se estudió el proceso de desorción de CO₂ mediante la introducción de una corriente pura de Ar. La medición de CO₂ a la salida de la columna se realizó en ambos casos mediante espectroscopia infrarroja en las condiciones que se detallan en el apartado 2.2.2. En la figura 19 se resume el procedimiento experimental.

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

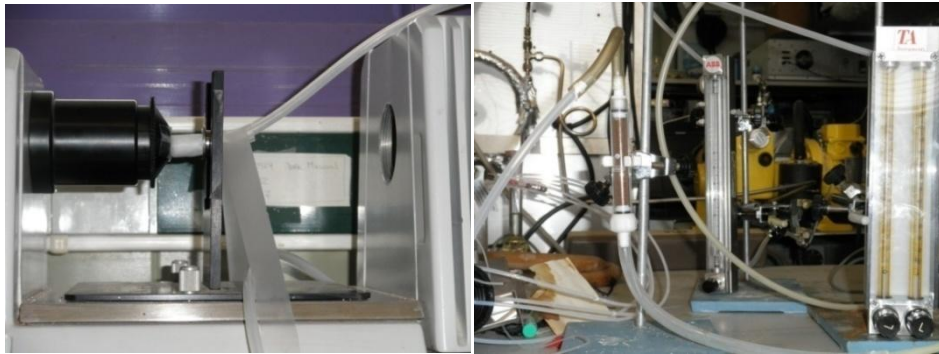


Figura 18: Sistema experimental para la realización de curvas de ruptura

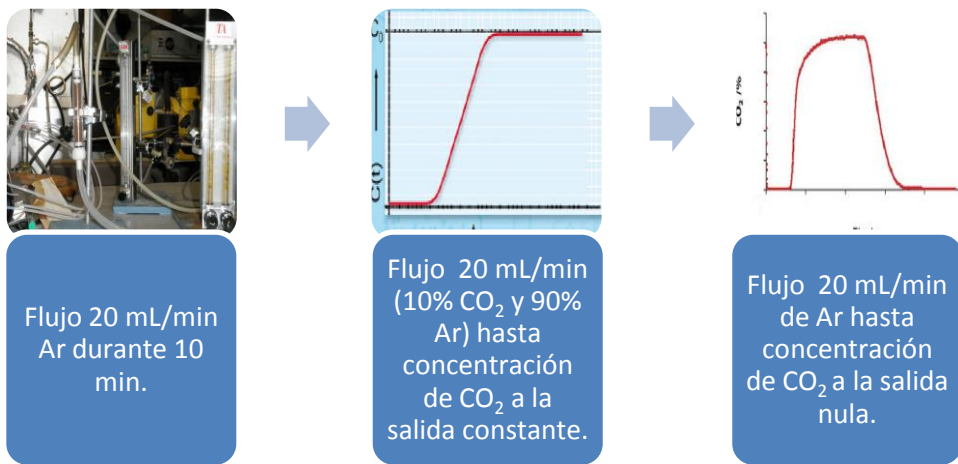


Figura 19: Procedimiento experimental en la realización de curvas de ruptura

3 Resultados experimentales y discusión

3.1 Caracterización

3.1.1 Análisis elemental e ICP

Con objeto de determinar el alcance del intercambio realizado en el proceso de síntesis, se estudiaron los porcentajes de Na, K y N presentes en las diferentes resinas y PSCLI sintetizados. Para ello se realizó un análisis elemental y otro de ICP, tal y como se describe en los apartados 2.2.1 y 2.2.4. El porcentaje máximo teórico (la cantidad que contendría la resina si el intercambio fuese completo) se compara con el empírico (PSCLI sintetizado) para comprobar la eficacia del intercambio.

Para ello, primero se calcula la eficacia del intercambio con sodio. Se toma como base de cálculo 100 g de resina original. A partir de los resultados de análisis elemental (anexo E), se calculan los moles de monómero que contiene. De este modo se determina la masa de Na incorporada si el intercambio es completo, es decir, si por cada mol de monómero se pierde un átomo de hidrógeno y se gana uno de sodio. Asimismo, se calcula la nueva masa de la resina, ahora superior a 100g, ya que se ha intercambiado un átomo de H por uno de Na, y se halla el porcentaje en peso en Na. Este porcentaje corresponde al porcentaje en peso teórico, que se compara con el empírico que ofrece el análisis elemental y se calcula la eficacia del intercambio en tanto por ciento. Como ya se comentó en el apartado 2.1.1, en el caso de la resina fenólica la primera etapa de intercambio se realizó con KOH. La eficacia del intercambio con potasio se calcula del mismo modo que en el caso del intercambio con sodio.

Finalmente se determina la eficiencia del intercambio con [Bmim][Cl]. Para ello se opera de forma análoga al caso anterior. Partiendo de la masa de la resina en forma sódica, se calcula la nueva masa de la resina, debido a que el Na es sustituido por una molécula de [Bmim⁺], y la de N incorporado procedente de la molécula de [Bmim⁺] si el intercambio es completo. De esta forma, se calcula el porcentaje en peso de nitrógeno teórico y se compara con el empírico que detalla el análisis elemental.

Tabla 7: Comparación del %Na de las resinas en forma sódica con el máximo teórico

Resina	Grupo funcional	% Na		% eficacia del intercambio
		Empírico	Teórico	
Amberlyst® 15	Sulfónico	9,52	10,51	90,6
Lewatit® TP 207	Iminodiacético	12,03	13,87	86,7
Lewatit® TP 260	Fosfónica	12,19	12,19	100,0
Purolite® C104 Plus	Carboxílico	20,78	24,62	84,4
Purolite®S930	Iminodiacético	11,06	12,78	86,5
Fenólico ¹	Fenolato	2,60	41,27	6,3

¹ %K

En la tabla 7 se muestran los porcentajes de Na o K que contienen las resinas en forma sódica/potásica sintetizadas. Se observa como el intercambio de sodio es alto en todos los casos, mientras que el de potasio es considerablemente inferior al máximo teórico, con una eficacia del intercambio que apenas supera el 6%. En el caso de la

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

resina Lewatit® TP 260 el valor de la eficacia es del 100% porque esta resina ya se comercializa en forma sódica.

Tabla 8: Comparación del %Na y %N de los PSCLI sintetizados con el máximo teórico

PSCLI	Grupo funcional	%N		% eficacia del intercambio
		Empírico	Teórico	
Amberlyst® 15	Sulfónico	4,52	8,36	54,1
Amberlyst® 15 (temperatura)	Sulfónico	5,04	8,36	60,3
Lewatit® TP 207	Iminodiacético	8,80	11,47	76,7
Lewatit® TP 207 (temperatura)	Iminodiacético	8,05	11,47	70,2
Lewatit® TP 260	Fosfónica	4,21	10,57	39,8
Lewatit® TP 260 (temperatura)	Fosfónica	5,02	10,57	47,5
Purolite® C104 Plus	Carboxílico	5,17	13,36	38,7
Purolite® C104 Plus (temperatura)	Carboxílico	5,27	13,36	39,4
Purolite® S920	Tiouréico	0,92	14,91	6,2
Purolite® S920 (temperatura)	Tiouréico	2,18	14,91	14,6
Purolite® S930	Iminodiacético	7,18	11,82	60,7
Purolite® S930 (temperatura)	Iminodiacético	7,10	11,82	60,1
Fenólico ¹	Fenolato	2,21	14,38	15,4
Fenólico ¹ (temperatura)	Fenolato	2,31	14,38	16,1
Fenólico ²	Fenolato	6,11	14,38	42,5

¹ Intercambio con [Bmim][Cl]

² Intercambio con [Bmim][HCO₃]

En la tabla 8 se muestran los porcentajes de N que contienen los diferentes PSCLI, sintetizados en columna y a temperatura (ver apartados 2.1.1 y 2.1.3). Como puede observarse a partir de los resultados obtenidos, el porcentaje de N introducido se encuentra en torno al 50%, lo cual podría ser debido a la existencia de problemas estéricos, ya que la molécula de 1-butil-3-metilimidazolio posee un gran volumen. En el caso del PSCLI de Lewatit® TP 207 se alcanzan intercambios del 70-75% y para Purolite® S930, de un 60%. Por otro lado, en el caso del PSCLI de la resina Purolite® S920, se advierte que contiene un 6,2% de N, concluyendo que este último caso no ha existido intercambio con [Bmim][Cl].

Con respecto a las diferentes alternativas de síntesis, se ha observado que, salvo para las resinas con grupos funcionales iminodiacéticos (Lewatit® TP 207 y Purolite® S930), las sintetizadas a través del método en discontinuo a temperatura presentan contenidos de N ligeramente superiores a aquellas sintetizadas mediante el método en columna (en continuo). Dado que el nitrógeno lo aporta el catión [Bmim⁺]

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituídos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

intercambiado, que contiene dos átomos de N en su estructura, el resultado conduce a pensar que sólo la mitad del [Bmim⁺] que podría incorporarse a la resina lo ha hecho. Para el caso de la resina fenólica cabe destacar que el intercambio de [Bmim⁺] fue considerablemente inferior al valor teórico, salvo para el caso en el cual el intercambio se llevó a cabo con [Bmim][HCO₃], donde el porcentaje en peso de nitrógeno se corresponde con el 42,5% respecto al teórico calculado.

3.1.2 Termogravimetría

Con objeto de determinar la estabilidad térmica (temperatura onset) y la cantidad de [Bmim⁺] que contienen los diferentes PSCLI sintetizados se realizó un análisis termogravimétrico en las condiciones que se describen en el apartado 2.2.3.

Tabla 9: Temperaturas onset

Resina	Forma	Temperatura onset
Amberlyst ® 15	Forma comercial	254,38
	Forma sódica	450,15
	PSCLI	348,28
	PSCLI(temperatura)	349,57
Lewatit® TP 207	Forma comercial	445,02
	Forma sódica	400,94
	PSCLI	227,04
	PSCLI(temperatura)	236,66
Lewatit ® TP 260	Forma comercial	400,38
	PSCLI	397,40
	PSCLI(temperatura)	398,45
Purolite ® C104 Plus	Forma comercial	246,59
	Forma sódica	435,50
	PSCLI	223,89
	PSCLI(temperatura)	224,48
Purolite® S920	Forma comercial	206,58
	Forma sódica	399,88
	PSCLI	400,92
	PSCLI(temperatura)	409,45
Purolite® S930	Forma comercial	395,80
	Forma sódica	394,07
	PSCLI	220,53
	PSCLI(temperatura)	235,16
Fenólica	Forma comercial	152,70
	Forma potásica	368,22
	PSCLI	175,89
	PSCLI*	200,54
	PSCLI(temperatura)	178,69
Purolite® MN 202	Forma comercial	418,93

La tabla 9 muestra las temperaturas onset de las diferentes resinas y PSCLI sintetizados correspondientes al primer tramo de descomposición de las resinas, por lo que dicha temperatura coincide con la temperatura máxima de trabajo. Se observa

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituídos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

como la incorporación de [Bmim⁺] en la resina provoca una disminución en la temperatura onset en todos los casos. No obstante, cabe destacar que en general todas las resinas podrían operar sin problemas de descomposición hasta temperaturas de 200 °C, y en muchos casos, incluso superiores.

Con los datos de porcentaje en peso del análisis elemental y conocida la masa de resina utilizada en el intercambio, se calcula la masa de nitrógeno de la resina original (para aquellas que tengan en su composición de origen). A continuación se calculan los moles de grupos funcionales, de nuevo con los datos de análisis elemental, a partir de un elemento cuyo número de moles coincida y que sea característico del grupo funcional en concreto (S para los grupos sulfónico y tiouréico, N para el iminodiacético y fosfónico y O para los grupos fenólico y carboxílico).

$$m_{N,original} = \frac{\%_N \cdot m_{resina}}{100}$$

$$mol\ grupo\ funcional = \frac{(\frac{\%_N}{14} \text{ ó } \frac{\%_S}{32} \text{ ó } \frac{\%_O}{16}) \cdot m_{resina}}{100}$$

Hallados estos moles y en función del número de Na que la resina puede intercambiar (1 ó 2), se calculan los moles de Na intercambiados y la nueva masa de la resina en forma sódica suponiendo un 90 % de eficacia de intercambio.

$$mol_{Na,int} = (1 \text{ ó } 2) \cdot mol\ grupo\ funcional \cdot 0,9$$

$$m_{resina\ sódica} = m_{resina} + \left(23 \frac{g}{mol\ Na} - 1 \frac{g}{mol\ H}\right) \cdot mol_{Na,int}$$

Tras ello, se supone una eficacia de intercambio de [Bmim⁺] y se calcula la masa de [Bmim⁺] incorporada, la masa de N total y la nueva masa del PSCLI. Con estos valores se calcula el porcentaje en peso de N del PSCLI y se compara con los resultados que arroja el análisis elemental del mismo. Se procede entonces de forma iterativa, modificando el valor de eficacia de intercambio hasta que ambos porcentajes coinciden. Una vez que converge el cálculo, se halla el porcentaje en peso correspondiente al [Bmim⁺] incorporado y se compara con el valor aportado por el termograma de descomposición en termobalanza (Anexo G.1).

$$m_{Bmim,int} = eficacia \cdot mol_{Na,int} \cdot 139,17\ g/mol\ Bmim^+$$

$$m_{N,total} = eficacia \cdot mol_{Na,int} \cdot 2 \frac{\text{átomos } N}{\text{molecula } Bmim^+} \cdot 14 \frac{g}{mol\ N} + m_{N,original}$$

$$m_{PSCLI} = m_{resina\ sódica} + m_{Bmim,int}$$

$$\%_N = \frac{m_{N,total}}{m_{PSCLI}} \cdot 100$$

$$\%_{Bmim} = \frac{m_{Bmim,int}}{m_{PSCLI}} \cdot 100$$

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

Finalmente, con la masa de [Bmim⁺] intercambiada y los moles de grupo funcional calculados se puede hallar la relación molar empírica (la real) y compararla con la teórica (la que tendría el PSCLI si la eficacia del intercambio fuera del 100%), calculando el porcentaje de grupos funcionales ocupados.

$$relacion\ molar = \frac{m_{Bmim, int} / 139,17\ g/mol}{mol\ grupo\ funcional}$$

$$\% \text{ grupos funcionales ocupados} = \frac{relación\ molar\ empírica}{relación\ molar\ real} \cdot 100$$

Tabla 10: Porcentaje de [Bmim⁺] contenido en los diferentes PSCLI según análisis elemental y análisis termogravimétrico

PSCLI	%p [Bmim ⁺] según Análisis Elemental	%p [Bmim ⁺] según Termogravimetría	% desviación
Amberlyst ® 15	22,46	23,19	3,25
Amberlyst ® 15 (temperatura)	25,07	26,34	5,07
Lewatit® TP 207	30,01	30,98	3,23
Lewatit® TP 207 (temperatura)	25,23	24,10	4,48
Lewatit TP 260	4,11	4,27	3,89
Lewatit ® TP 260 (temperatura)	9,00	8,23	8,56
Purolite ® C104 Plus	25,75	27,96	8,58
Purolite ® C104 Plus (temperatura)	26,22	25,06	4,42
Purolite®S920	0,00	0,00	0,00
Purolite®S920 (temperatura)	0,00	0,00	0,00
Purolite®S930	21,25	21,48	1,08
Purolite®S930 (temperatura)	20,77	21,47	3,37
Fenólico	11,02	10,95	0,64
Fenólico (temperatura)	11,50	11,20	2,61
Fenólico*	30,41	32,13	5,66

La tabla 10 muestra una comparativa del porcentaje en masa de [Bmim⁺] que contiene cada uno de los PSCLI sintetizados, en columna o a temperatura. Por un lado muestra el cálculo con los datos de análisis elemental, y por otro, con los del análisis termogravimétrico. Se observa cómo se obtienen resultados similares para todos los casos, con porcentajes de desviación inferiores al 10%. En casi todos los casos entre 1-5%.

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

Tabla 11: Relación molar de [Bmim⁺] contenido en los diferentes PSCLI según análisis elemental

PSCLI	Relación molar (empírica)	Relación molar (teórica)	% grupos funcionales ocupados
Amberlyst ® 15	0,45	1,00	45,0
Amberlyst ® 15 (temperatura)	0,52	1,00	52,0
Lewatit® TP 207	1,10	2,00	55,0
Lewatit ® TP 207 (temperatura)	0,85	2,00	42,5
Lewatit® TP 260	0,12	2,00	6,0
Lewatit ® TP 260 (temperatura)	0,28	2,00	14,0
Purolite®S930	0,74	2,00	37,0
Purolite®S930 (temperatura)	0,71	2,00	35,5
Purolite ® C104 Plus	0,19	1,00	19,0
Purolite ® C104 Plus (temperatura)	0,24	1,00	24,0
Fenólico	0,12	2,00	6,0
Fenólico (temperatura)	0,11	2,00	5,5
Fenólico*	0,39	2,00	19,5

En la tabla 11 se muestra la relación entre los moles de [Bmim⁺] por mol de grupo funcional para cada PSCLI y se compara con la relación teórica que debería resultar de un intercambio iónico completo. Se puede observar que el porcentaje intercambiado varía entre un 5,5% y un 55%, lo cual, como ya se comentó anteriormente, podría ser debido a la existencia de problemas difusionales durante el proceso de intercambio. Para el caso del PSCLI fenólico, en columna y a temperatura, el bajo intercambio se debe a que el potasio no se ha intercambiado correctamente en la síntesis de la resina en forma potásica, tal y como se observa en la tabla 7 del apartado 3.1.1.

A partir de los resultados obtenidos se percibe que no existe una diferencia importante entre el método de síntesis en discontinuo a temperatura y el método en columna, con la excepción de la resina Lewatit® TP 207, donde se observa una ligera disminución de la cantidad de [Bmim⁺] introducida cuando ésta es llevada a cabo mediante síntesis en discontinuo a temperatura. Esto hace pensar que en lugar de problemas difusionales, sean problemas de tipo estérico los que impidan un mayor intercambio debido a que la molécula de [Bmim⁺] es muy voluminosa.

3.1.3 Espectroscopía infrarroja

Con objeto de estudiar cualitativamente la incorporación de la molécula de [Bmim⁺] en los diferentes PSCLIs sintetizados, se realizó un análisis por espectroscopía infrarroja en las condiciones que se detallan en el apartado 2.2.2. La presencia de [Bmim⁺] puede observarse por la existencia de picos en dos bandas de vibración

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituídos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

diferentes. A longitudes de onda inferiores a 2000 cm⁻¹ aparecen bandas intensas de vibración del catión de imidazolio que en algunos casos coinciden con las del grupo funcional de la resina estudiada. Por otro lado, a longitudes de onda superiores a 3000 cm⁻¹ aparecen bandas de vibración características de los hidrógenos de tipo aromático.

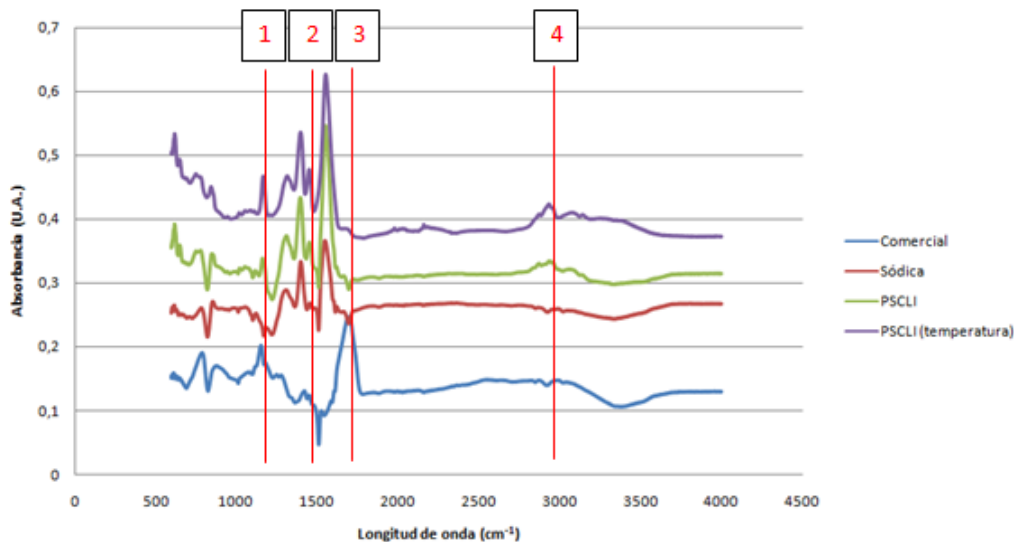


Figura 20: Espectro infrarrojo de caracterización de la resina Purolite® C104 Plus

La figura 20 muestra a modo de ejemplo el espectro infrarrojo para la caracterización de la resina Purolite® C104 Plus. El significado de las zonas detalladas, así como el resto de espectros vienen detallados en el anexo F.1.

Asimismo, la espectroscopía infrarroja también se ha utilizado en este proyecto para determinar si ha habido adsorción química de CO₂ durante el proceso de captura. La captura de CO₂ no es lo suficientemente elevada como para que se genere un pico intenso en el espectro correspondiente a la formación de un carboxilato (longitud de onda de 1620 cm⁻¹). En muchos casos, aunque sí se ha producido adsorción química, el pico queda oculto en la forma del espectro de la resina. En otros casos también puede verse una señal correspondiente al CO₂ gas fisisorbido (longitud de onda de 2380 cm⁻¹), la cual también queda muy disimulada. Finalmente, en algunas resinas el proceso de captura ha dado lugar también a un secado de la resina, con lo que se reduce el pico en la zona de vibración de los grupos OH⁻ (longitud de onda de 3200 cm⁻¹).

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

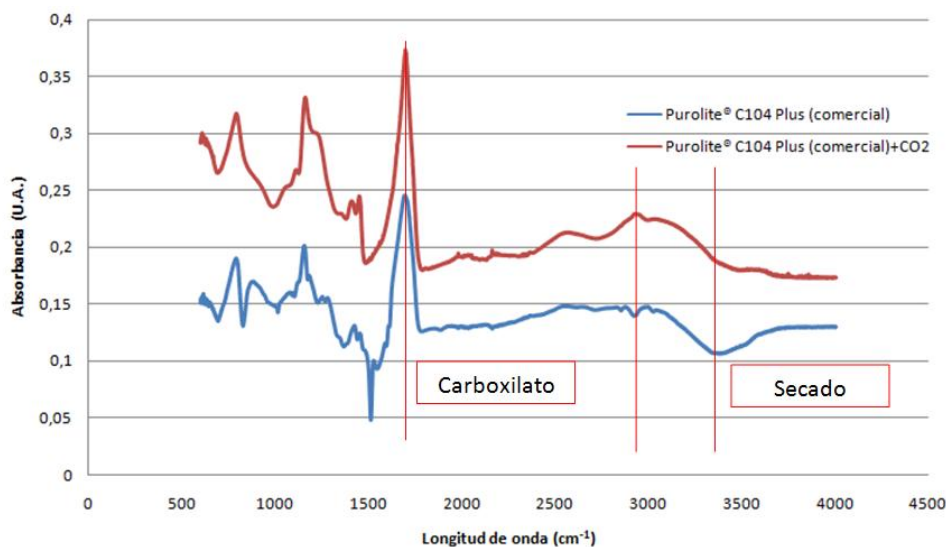


Figura 21: Espectro infrarrojo de la resina Puro-lite® C104 Plus antes y después del proceso de captura de CO₂.

La figura 21 muestra a modo de ejemplo la comparación entre el espectro infrarrojo de la resina Puro-lite® C104 Plus antes y después de ser sometida a un proceso de captura de CO₂. En ella se observa la presencia de CO₂ gas fisisorbido y un pequeño pico debido a la formación de un carboxilato, lo que indica que se ha producido captura química. Además se observa también un efecto de secado. El resto de espectros vienen detallados en el anexo F.2.

3.2 Captura a presión atmosférica

Con objeto de determinar la capacidad de captura de CO₂ y la cinética del proceso de adsorción, tanto de las resinas en forma comercial y en forma sódica o potásica, como de los PSCLI sintetizados, se realizó un análisis termogravimétrico. Las condiciones de operación vienen detalladas en el apartado 2.3.1.

Los cálculos se realizaron como se indica a continuación: a partir de los termogramas de cada una de las muestras ensayadas (anexo G.2), se obtienen la masa de resina empleada en dicho ensayo y el aumento en masa que se ha dado durante la captura como tanto por ciento. Este incremento de masa se mide, tanto en atmósfera de Ar (desde justo antes de la inyección de CO₂ hasta la conclusión del ensayo de captura) como en atmósfera de CO₂ (desde el instante en el que se inyecta CO₂ hasta el momento en el que se vuelve a cambiar la atmósfera). El primero de los valores corresponde a la adsorción química y el segundo, a la adsorción total, es decir, tanto a la adsorción física como a la química (ver figura 22).

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituídos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

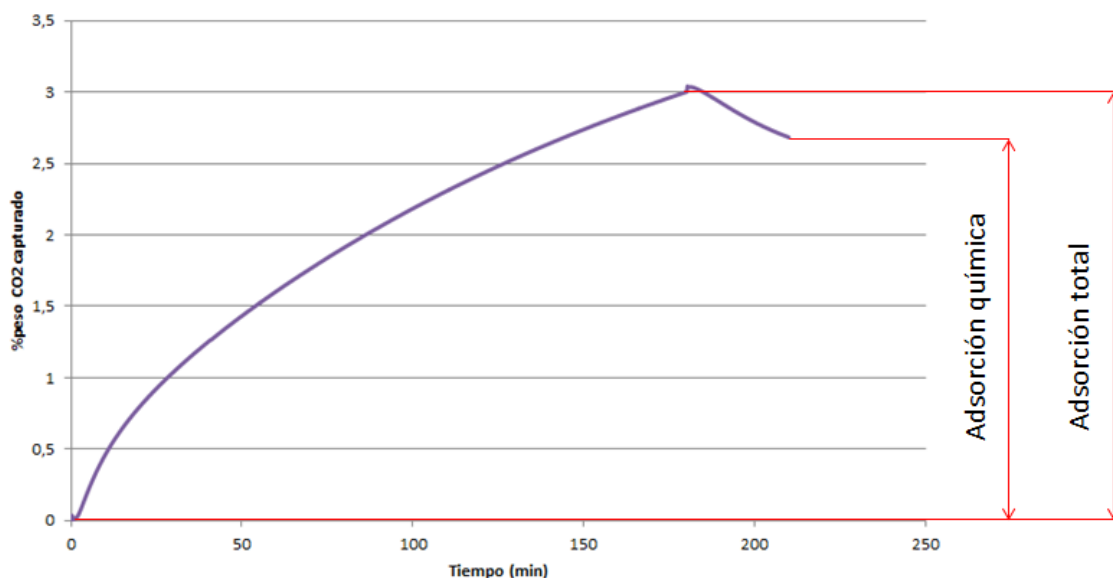


Figura 22: Ejemplo de termograma de captura con el PSCLI a temperatura de Purolite® C104 Plus

Conocida la masa de resina utilizada en el ensayo, se pueden calcular los moles de CO₂ capturados a partir de su masa molecular. Además, se pueden también hallar los moles de grupos funcionales que contiene la resina del mismo modo que se ha realizado en el apartado 3.1.2. Una vez hallados estos moles, se calcula la relación entre los moles de CO₂ capturados y los de grupo funcional para cada resina y se expresan como tanto por ciento (%mol).

Los resultados observados con cada una de las muestras se comentan a continuación clasificados en función de los diferentes tipos de resina en sus diferentes formas, como relación másica (%p) y como relación molar (%mol). Las diferentes resinas y formas sintetizadas, así como su nomenclatura, pueden verse en el anexo B.

3.2.1 Resina Amberlyst® 15

Se trata de una resina macroreticulada con una matriz de estireno-divinilbenceno y grupos funcionales sulfónicos.

Tabla 12: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Amberlyst® 15

Muestra	Tipo de adsorción			
	Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Resina comercial	0,36	0,71	1,62	3,16
Resina sódica	1,03	2,29	5,70	12,60
PSCLI	0,28	0,52	1,75	3,30
PSCLI (temperatura)	0,62	0,81	4,18	5,43

La tabla 12 muestra la capacidad de captura de CO₂ de la resina Amberlyst® 15. En todas sus formas presenta tanto captura física como química, y en todas ellas, se observa como la adsorción física se encuentra en proporciones similares a la química. La

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

forma sódica muestra una extraordinaria capacidad de captura, ya que más del 5% de sus grupos funcionales han sido capaces de quimisorber el CO₂. Contrasta con el PSCLI, que tan apenas supera la capacidad de captura de la forma ácida comercial, lo que supone un resultado anómalo. Respecto al PSCLI sintetizado en discontinuo a temperatura, la adsorción es el doble que la del sintetizado en columna. El resultado es lógico puesto que con la síntesis a temperatura se ha incorporado una mayor cantidad de [Bmim⁺] al polímero.

Además, en el termograma del anexo G.2 (figura 85) se observa como para ninguna de las muestras se alcanza el equilibrio al final del proceso de captura. La forma sódica muestra una cinética de captura mayor que las demás con una pendiente más pronunciada en el primer intervalo de tiempo.

3.2.2 Resina Lewatit® TP 207

Se trata de una resina monosódica y macroporosa con una matriz de estireno-divinilbenceno y grupos funcionales iminodiacéticos.

Tabla 13: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Lewatit® TP 207

Muestra	Tipo de adsorción			
	Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Resina comercial	0,10	0,10	0,66	0,66
Resina sódica	0,00	0,03	0,01	0,22
PSCLI	0,25	0,48	2,91	5,53
PSCLI (temperatura)	0,43	0,58	4,59	6,23

La tabla 13 muestra la capacidad de captura de CO₂ de la resina Lewatit® TP 207. En el caso de la forma monosódica comercial, la adsorción es puramente química. Sin embargo, la capacidad de captura es baja. En el caso de la forma disódica se observa todavía una mayor disminución de la captura, presentando únicamente una ligera captura física.

Con respecto al PSCLI (resina intercambiada con [Bmim][Cl]) se observa que la incorporación de la molécula de [Bmim⁺] produce un incremento de la captura de CO₂. La adsorción física y la química muestran valores similares (0,25 %p y 0,23 %p respectivamente)

La síntesis a temperatura ha generado una menor incorporación de [Bmim⁺] (ver tabla 10 del apartado 3.1.2), pero sin embargo la adsorción química de CO₂ es mayor (casi el doble) que en el caso de síntesis en columna. Esto puede deberse a que debido a la estructura de la resina, las moléculas de [Bmim⁺] impiden la difusión del CO₂ hasta los centros activos de la misma. Por lo que hay que buscar un compromiso entre la cantidad de [Bmim⁺] a incorporar y el impedimento estérico que conlleva. Como en el caso de la resina comercial, la captura es predominantemente química.

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

En el termograma del anexo G.2 (figura 86) se observa como la forma sódica y el PSCLI sintetizado en columna alcanzan el equilibrio al final del proceso de captura, mientras que las otras dos muestras no lo hacen. La cinética de captura es lenta para todos los casos y progresiva con el tiempo.

3.2.3 Resina Lewatit® TP 260

Se trata de una resina disódica macroreticular con una matriz de estireno-divinilbenceno y grupos funcionales fosfónicos.

Tabla 14: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Lewatit® TP 260

Muestra	Tipo de adsorción			
	Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Resina comercial	1,62	1,71	14,58	15,43
PSCLI	0,87	1,17	8,18	10,97
PSCLI (temperatura)	1,33	1,53	11,00	12,66

La tabla 14 muestra la capacidad de captura de CO₂ de la resina Lewatit® TP 260. La forma disódica comercial muestra una extraordinaria capacidad de captura. Se logra quimisorber más del 14% de CO₂ y este porcentaje apenas aumenta en adsorción total, entendida como captura química y física, por lo que la captura se debe principalmente a un proceso de adsorción química. Sin embargo, la incorporación de [Bmim⁺] disminuye la capacidad de captura, reduciendo el porcentaje de captura en base molar casi a la mitad para el caso del PSCLI sintetizado en columna. Una mayor incorporación de [Bmim⁺] implica una mayor adsorción química, ya que el PSCLI sintetizado a temperatura tiene mayor capacidad de captura que el sintetizado en columna. De hecho se observa un incremento de la captura de CO₂ de aproximadamente el 3%mol, aproximándose a la obtenida con su forma sódica.

Finalmente, en el termograma del anexo G.2 (figura 87) se observa como todas las muestras ensayadas poseen una pendiente positiva durante todo el periodo de captura, por lo que ninguna alcanza el equilibrio al final del proceso. La cinética de captura es lenta para todos los casos y progresiva con el tiempo.

3.2.4 Resina Purolite® C104 Plus

Se trata de una resina poliacrílica y porosa comercializada en forma ácida y con grupos funcionales carboxílicos.

Tabla 15: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® C104 Plus

Muestra	Tipo de adsorción			
	Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Resina comercial	0,03	0,02	0,05	0,03
Resina sódica	0,45	0,40	0,83	0,73
PSCLI	1,01	1,17	2,96	3,41
PSCLI (temperatura)	2,69	3,02	4,40	4,95

La tabla 15 muestra la capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® C104 Plus. La forma ácida comercial tiene una baja capacidad de captura y mejora ligeramente al transformarla a la forma sódica. Sin embargo, y como era de esperar, es el PSCLI el que tiene la mejor capacidad de adsorción con una adsorción química cercana al 3%mol y próxima al 5%mol en adsorción total. El efecto del catión de líquido iónico incorporado es claro porque una mayor presencia de este (PSCLI sintetizado a temperatura) genera un aumento en la capacidad de captura de CO₂, incluso llegando a duplicarla. A partir de los resultados obtenidos, se puede determinar que este PSCLI presenta principalmente un tipo de captura química.

Finalmente, en el termograma del anexo G.2 (figura 88) se observa como ninguna de las muestras ensayadas alcanza el equilibrio al final del proceso de captura. La cinética de captura es lenta para todos los casos y progresiva con el tiempo, concluyendo por tanto que el valor de capacidad de captura sería muy superior, ya que en función de la forma de la curva se observa que a las 3 horas se encuentra todavía lejos de alcanzar el estado estacionario.

3.2.5 Resina Purolite® S920

Se trata de una resina con una matriz de estireno-divinilbenceno entrecruzado y con grupos funcionales de tiourea.

Tabla 16: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® S920

Muestra	Tipo de adsorción			
	Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Resina comercial	0,02	0,30	0,13	1,63
Resina sódica	0,02	0,48	0,10	2,02
PSCLI	0,03	0,51	0,15	2,18
PSCLI (temperatura)	0,00	0,12	0,00	0,55

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

La tabla 16 muestra la capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® S920. La transformación de la resina en una forma sódica tan apenas modifica las propiedades de captura de CO₂, siendo muy similares en ambos casos y predominando la fisisorción. Para el caso de ambos PSCLI la captura es prácticamente inexistente. Resultado lógico dado que no se ha conseguido incorporar [Bmim⁺] a esta resina (ver apartado 3.1.1 y 3.1.2).

En el termograma del anexo G.2 (figura 89) puede observarse como casi todas las muestras alcanzan el estado estacionario.

3.2.6 Resina Purolite® S930

Se trata de una resina macroporosa con una matriz de estireno-divinilbenceno entrecruzado y con grupos funcionales iminodiacéticos.

Tabla 17: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® S930

Muestra	Tipo de adsorción			
	Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Resina comercial	0,84	1,19	6,41	9,09
Resina sódica	0,16	0,38	1,20	2,86
PSCLI	0,13	0,43	1,45	4,67
PSCLI (temperatura)	0,13	0,44	1,42	4,83

La tabla 17 muestra la capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® S930 en sus diferentes formas como relación másica y como relación molar. La forma monosódica comercial presenta una gran capacidad de captura, con una ocupación de grupos funcionales superior al 6% en captura química y al 9% como captura total. La diferencia es notable con la resina Lewatit® TP 207, la cual también tiene grupos funcionales iminodiacéticos, por lo que se deduce que durante el proceso de síntesis se ha funcionalizado de manera diferente. Sin embargo la adsorción es considerablemente menor al transformarla en la forma sódica y con la síntesis de los PSCLI. Además, el PSCLI sintetizado a temperatura tiene una capacidad de captura igual al sintetizado en columna. Para casi todas las formas de la resina hay aproximadamente un 30% de adsorción física y un 70% de adsorción química.

Finalmente, en el termograma del anexo G.2 (figura 90) se observa como únicamente el PSCLI sintetizado a temperatura alcanza el equilibrio al final del proceso de captura. La cinética de captura es más rápida en la primera etapa (hasta tiempo 40 min), en el que los termogramas muestran una pendiente mayor, y por tanto, indican que su capacidad de captura es superior a la indicada en la tabla 17.

3.2.7 Resina fenólica

Se trata de una resina en forma de microbolitas y con grupos funcionales fenólicos.

Tabla 18: Capacidad de captura de CO₂ de la resina fenólica

Muestra	Tipo de adsorción			
	Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Resina comercial	0,70	1,00	1,81	2,56
Resina potásica	0,46	1,02	1,28	2,85
PSCLI	0,01	0,52	0,02	1,73
PSCLI*	0,01	0,38	0,03	1,56
PSCLI (temperatura)	0,05	0,49	0,16	1,54

La tabla 18 muestra la capacidad de captura de CO₂ de la resina fenólica. La forma ácida comercial es la que tiene mayor poder de captura junto con la forma potásica. La incorporación de [Bmim⁺] hace que disminuya mucho dicha capacidad, llegando a ser inferior al 1%mol. Esto podría ser debido al tamaño de la molécula de [Bmim⁺], que es tan voluminosa que podría provocar problemas difusionales dificultando el acceso a determinados centros activos. La forma sintetizada a temperatura tiene mayor capacidad de adsorción que la sintetizada en columna por haber intercambiado más iones de [Bmim⁺]. Aunque dicho aumento no es muy significativo porque la diferencia entre el [Bmim⁺] incorporado en cada una no es tan notable. La adsorción en las formas ácida comercial y potásica presenta una relación 50:50 de captura física y química. Sin embargo, en las intercambiadas con [Bmim][Cl] (PSCLI) es predominantemente física.

Por último, puede verse en el termograma del anexo G.2 (figura 91) como existe una pérdida de peso para los diferentes PSCLI durante el proceso de captura, lo que indica que se está desprendiendo algún compuesto volátil de la resina durante el mismo. Las formas comercial y potásica no muestran este comportamiento, sino que alcanzan el equilibrio al final de la captura. Estas dos formas muestran una cinética de captura lenta y progresiva con el tiempo. Los PSCLI, en cambio, muestran una cinética mucho más rápida con una pendiente del termograma alta en el primer intervalo de tiempo.

3.2.8 Resina Purolite® MN 202

Se trata de un polímero de estireno-divinilbenceno entrecruzado sin funcionalizar.

Tabla 19: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® MN 202

Muestra	Tipo de adsorción	
	Química (%p)	Total (%p)
Resina comercial	0,06	5,56

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

La tabla 19 muestra la capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® MN 202 únicamente como relación másica, puesto que no está funcionalizada. Esta resina posee una gran captura de CO₂ medida como adsorción total (5,56%p) pero respecto a la adsorción química no alcanza el 0,1%p. Esto demuestra que la adsorción es principalmente física, resultado lógico ya que la resina no posee grupos funcionales con los que pueda interactuar el CO₂ y no se ha realizado intercambio con [Bmim⁺].

No obstante, es destacable su elevada capacidad de captura, pese a que sea a través de fisisorción, ya que ésta se produce en condiciones ambiente (30°C y 1atm), lo cual disminuiría considerablemente los costes sobre los procesos ya existentes. Asimismo eliminaría también determinados problemas medioambientales asociados al uso de aminas, ya que en este caso se trata de una resina sólida.

Como puede verse en el termograma del anexo G.2 (figura 92), el equilibrio se alcanza durante el proceso de captura. Además, el equilibrio se alcanza muy rápido (en unos 40 min), por lo que la cinética de adsorción es rápida. Asimismo, puede verse como la cinética de desorción también es rápida, puesto que durante los 30 min finales, en los que la corriente es de Ar, la resina prácticamente recupera su peso original. Esto es debido principalmente al tipo de captura que presenta, física.

3.3 Efecto de la temperatura sobre la captura de CO₂ a presión atmosférica

Con objeto de estudiar el efecto de la temperatura sobre la capacidad de captura de CO₂ y la cinética del proceso de adsorción, se realizó un análisis termogravimétrico con las resinas en forma comercial y el forma sódica/potásica, además de con los PSCLI sintetizados. Todas estas muestras fueron ensayadas a 30, 50, 75 y 100°C y los resultados se expresan como relación másica (%p) y como relación molar (%mol). Las condiciones de operación vienen detalladas en el apartado 2.3.2. Se seleccionaron las resinas que mostraban mejores propiedades de captura de acuerdo con los resultados del apartado 3.2 y los cálculos se realizaron del mismo modo que se indica en ese apartado, empleando en este caso los termogramas del anexo G.3.

3.3.1 Resina Amberlyst® 15

Tabla 20: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Amberlyst® 15

Forma	Temperatura (°C)	Tipo de adsorción			
		Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Comercial	30	0,36	0,71	1,62	3,16
	50	0,38	0,62	1,70	2,76
	75	0,23	0,35	1,02	1,57
	100	0,07	0,01	0,30	0,05
Sódica	30	1,03	2,29	5,70	12,60
	50	0,40	1,28	2,22	7,08
	75	0,20	0,87	1,13	4,78
PSCLI	30	0,28	0,52	1,75	3,30
	50	0,06	0,18	0,38	1,13
	75	0,01	0,05	0,02	0,31

La tabla 20, muestra los resultados de captura de CO₂ para la resina Amberlyst® 15. Se observa como una mayor temperatura implica una menor capacidad de adsorción, excepto para el caso de la forma comercial, para la que la captura muestra un ligero aumento a 50°C. La forma sódica y el PSCLI muestran el descenso más pronunciado en la adsorción en el paso de 30 a 50°C, con una reducción de la capacidad de captura superior al 50%.

3.3.2 Resina Lewatit® TP 260

Tabla 21: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Lewatit® TP 260

Forma	Temperatura (°C)	Tipo de adsorción			
		Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Comercial	30	1,62	1,71	14,58	15,43
	50	1,37	1,57	12,37	14,16
	75	0,69	0,80	6,19	7,24
	100	0,60	0,80	5,45	7,22
PSCLI	30	0,87	1,17	8,18	10,97
	50	0,34	0,58	3,23	5,45
	75	0,18	0,28	1,70	2,64

La tabla 21, muestra los resultados de captura de CO₂ para la resina Lewatit® TP 260. Se observa como una mayor temperatura implica una menor capacidad de adsorción. La forma comercial muestra el descenso más pronunciado en la adsorción en el paso de 50 a 75°C, con una reducción a la mitad de la capacidad de captura. El PSCLI, en cambio, lo muestra en el paso de 30 a 50°C con una reducción del 10%.

3.3.3 Resina Purolite® C104 Plus

Tabla 22: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® C104 Plus

Temperatura (°C)	Forma	Tipo de adsorción			
		Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Comercial	30	0,03	0,02	0,05	0,03
	50	0,03	0,06	0,06	0,09
	75	0,01	0,02	0,01	0,03
Sódica	30	0,45	0,40	0,83	0,73
	50	0,22	0,16	0,40	0,29
	75	0,04	0,01	0,07	0,02
PSCLI	30	1,01	1,17	2,96	3,41
	50	0,85	0,95	2,47	2,77
	75	0,57	0,77	1,67	2,26
	100	0,21	0,50	0,60	1,45

La tabla 22, muestra los resultados de captura de CO₂ para la resina Purolite® C104 Plus. Al igual que para las resinas estudiadas anteriormente, se observa como una mayor temperatura implica una menor capacidad de adsorción. La forma sódica muestra el descenso más pronunciado en la adsorción en el paso de 50 a 75°C, con una reducción del 80% de la capacidad de captura. El PSCLI, en cambio, muestra un descenso continuo con el aumento de temperatura. Finalmente, se puede apreciar que la forma comercial no experimenta ninguna mejora con el aumento de temperatura, como era de esperar.

3.3.4 Resina fenólica

Tabla 23: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Fenólica

Forma	Temperatura (°C)	Tipo de adsorción			
		Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Comercial	30	0,70	1,00	1,81	2,56
	50	0,43	0,82	1,10	2,11
	75	0,03	0,37	0,09	0,94
Sódica	30	0,46	1,02	1,28	2,85
	50	0,08	0,55	0,22	1,54
	75	0,09	0,39	0,24	1,09
PSCLI	30	0,01	0,52	0,02	1,73
	50	0,01	0,13	0,02	0,42
	75	0,00	0,00	0,00	0,00
PSCLI*	30	0,01	0,38	0,03	1,56
	50	0,15	0,36	0,61	1,47
	75	0,07	0,03	0,30	0,11
	100	0,00	0,00	0,00	0,00

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituídos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

La tabla 23, muestra los resultados de captura de CO₂ para la resina fenólica. Se observa como una mayor temperatura reduce la capacidad de adsorción, excepto para el PSCLI* (sintetizado con [Bmim][HCO₃]), que alcanza la capacidad de captura máxima a 50°C. La forma comercial muestra el descenso más pronunciado en la adsorción en el paso de 50 a 75°C, con una reducción del 90% de la capacidad de captura. Por otro lado, la forma sódica lo muestra en el paso de 30 a 50°C, con una reducción del 80%. Finalmente, el PSCLI sintetizado en columna posee una capacidad de adsorción realmente baja a cualquier temperatura.

3.3.5 Resina Purolite® MN 202

Tabla 24: Capacidad de captura de CO₂ de la resina Purolite® MN 202

Forma	Temperatura (°C)	Tipo de adsorción			
		Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Comercial	30	0,06	5,56	-	-
	50	0,00	3,39	-	-
	75	0,00	1,83	-	-

La tabla 24, muestra los resultados de captura de CO₂ para la resina Purolite® MN 202. Se observa como una mayor temperatura reduce la capacidad de captura, cumpliendo que en la adsorción física un aumento de temperatura provoca una disminución de la adsorción del gas, lo que se traduce en una menor capacidad de captura.

3.3.6 Comparativa global

Con los resultados tabulados en los apartados 3.2 y 3.3 se elaboran los gráficos 23 y 24, que muestran la tendencia del proceso de adsorción de CO₂ con la temperatura.

En los gráficos 23 y 24, se observa, tal y como ya se ha explicado anteriormente, como la tendencia general es que una mayor temperatura implica una menor capacidad de adsorción, tanto química como física. Esto contrasta con investigaciones previas del Instituto de Carboquímica, en las que la temperatura óptima para procesos de captura con líquidos iónicos que contenían aniones carboxilato y fenolato eran de 50 y 75 °C respectivamente (Gimeno y cols., 2013).

Excepciones a esta tendencia son las resinas Amberlyst® 15 y Purolite® C104 Plus en su forma ácida comercial y la resina fenólica intercambiada con [Bmim][HCO₃]. En los tres casos, y únicamente para el caso de la adsorción química, se obtienen valores de captura máximos a 50 °C.

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituídos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

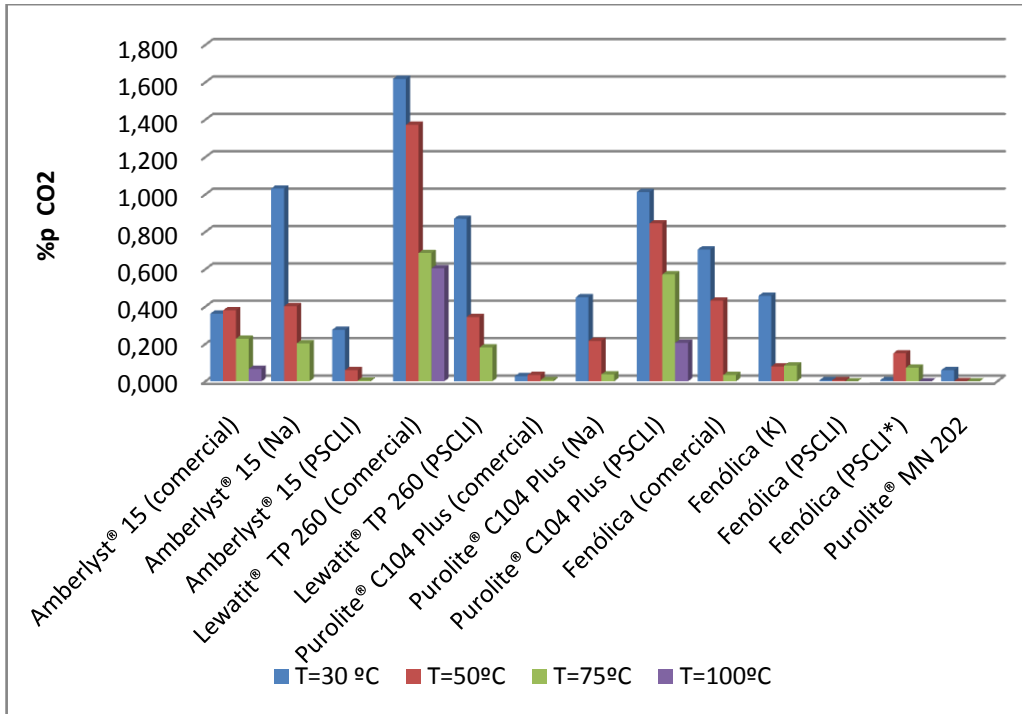


Figura 23: Tendencia de la adsorción química de CO₂ con la temperatura

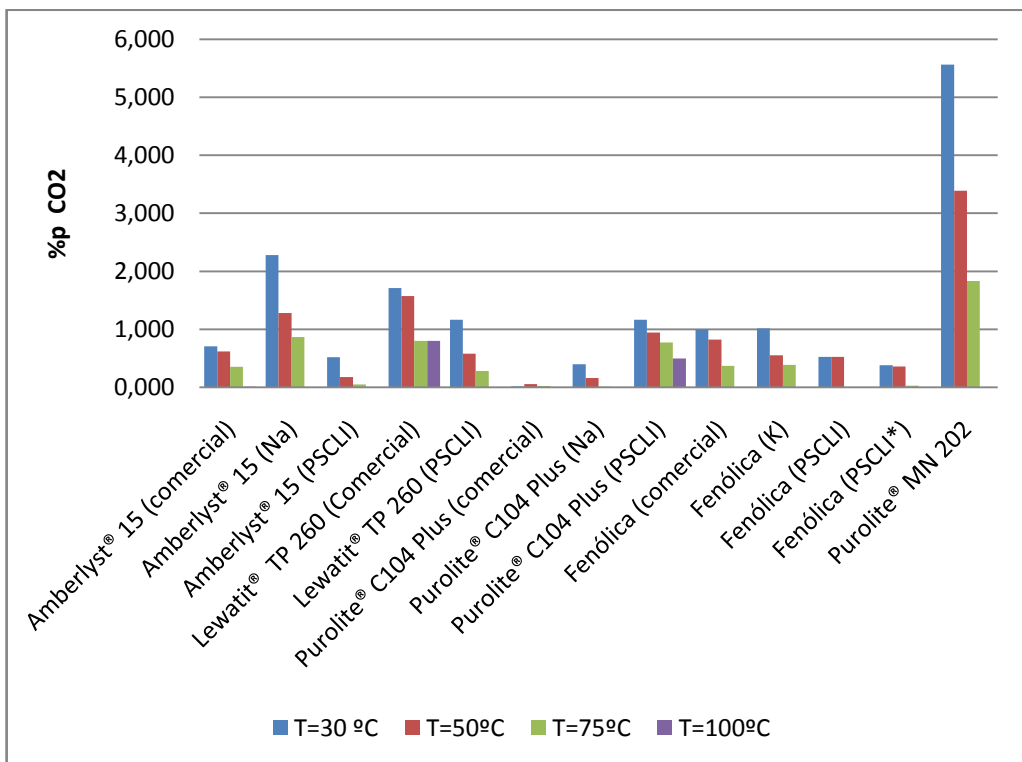


Figura 24: Tendencia de la adsorción total de CO₂ con la temperatura

3.4 Efecto de la presión sobre la captura de CO₂

Con objeto de estudiar el efecto de la presión sobre el proceso de captura de CO₂, se realizaron experimentos de captura a 5, 10 y 20 bar en las condiciones que se detallan en el apartado 2.3.3.

Tabla 25: Porcentaje en peso de CO₂ capturado a diferentes presiones

Muestra	%p CO ₂ capturado			%mol CO ₂ capturado		
	5 bar	10 bar	20 bar	5 bar	10 bar	20 bar
Amberlyst® 15 (sódica)	1,30	3,04	6,42	7,19	16,81	35,51
Lewatit® TP 260 (comercial)	2,03	4,34	6,58	18,30	39,12	59,31
Lewatit® TP 260 (PSCLI)	1,98	3,33	2,65	18,62	31,31	24,92
Purolite® C104 Plus (PSCLI)	2,12	5,34	7,00	6,20	15,61	20,46
Purolite® MN 202	17,56	20,26	22,22	-	-	-

La tabla 25 recoge los resultados de captura como porcentaje en peso y como relación molar para cada una de las resinas ensayadas a diferentes presiones, obtenidos a partir de los termogramas del anexo G.4.

Casi todas las resinas muestran mayor capacidad de captura al aumentar la presión de trabajo, como era de esperar, ya que una mayor presión parcial de CO₂ provoca un aumento de la adsorción. La excepción la presenta el PSCLI de Lewatit® TP 260, que captura más a 10 bar que a 20 bar. Estas fluctuaciones ya se han dado en otras investigaciones en las que se ha trabajado con líquidos iónicos puros (Karadas y cols., 2013), por lo que se entienden como analogías puntuales. Se observa que los PSCLI de Purolite® C104 Plus y de Lewatit® TP 260, muestran desviaciones de la linealidad. Este resultado es coherente puesto que estos PSCLI tienen capturas predominantemente químicas y la tendencia lineal de la adsorción con la presión parcial del gas se refiere a la fisisorción.

La resina Amberlyst® 15 en forma sódica duplica su capacidad de captura con cada cambio de presión entre 5 y 20 bar. El resto de muestras, en cambio, aumentan entre un 2 y un 3 % su capacidad de captura con el aumento de presión. En todas ellas, el aumento más significativo se da en el cambio de 5 a 10 bar.

La resina Purolite® MN 202 es la que posee mayor capacidad de captura de todas las muestras ensayadas. Sin embargo, dicha captura se debe únicamente a la adsorción física, de ahí que aumente tanto la captura con el aumento de presión, porque la fisisorción es directamente proporcional a la presión parcial del CO₂ en la corriente gaseosa. Del resto de muestras, que tienen capacidad para quimisorber el CO₂, es la PSCLI de Purolite® C104 Plus la que muestra la mayor capacidad de captura como porcentaje en peso para todas las presiones comprendidas entre 5 y 20 bar. Esto demuestra la eficacia de la incorporación del catión de [Bmim⁺] para lograr una adsorción química del CO₂.

3.5 Estudio de higroscopicidad

Con objeto de cuantificar la capacidad de absorción de agua por las resinas y PSCLI sintetizados se realizó un estudio de higroscopicidad en las condiciones que se detallan en el apartado 2.4.1.

Tabla 26: Humedad contenida por las diferentes muestras analizadas en el estudio de higroscopicidad

Muestra	Etapa		
	Secado en horno (%p)	Secado en termobalanza (%p)	Exposición al aire (%p)
Amberlyst® 15 (sódica)	3,30	0,47	7,88
Lewatit® TP 260 (comercial)	14,90	0,42	9,64
Lewatit® TP 260 (PSCLI)	4,21	0,63	7,79
Purolite® C104 Plus (PSCLI)	9,27	3,60	9,68
Fenólica (PSCLI*)	8,37	1,30	5,11
Purolite® MN 202	1,40	0,53	3,68

La tabla 26 muestra el porcentaje en peso de humedad de todas las muestras analizadas en cada una de las tres etapas del experimento. A partir de los resultados obtenidos por termogravimetría, se observa que la resina Lewatit® TP 260 comercial es la más higroscópica, conteniendo casi un 15 % de humedad a pesar de haber sido secada a vacío durante 24h. Los PSCLI de las resinas Purolite® C104 Plus y fenólica alcanzan valores cercanos al 10% y las tres muestras restantes presentan valores inferiores al 5%.

El secado en termobalanza reduce considerablemente la humedad en todos los casos salvo para el PSCLI de Purolite® C104 Plus, que todavía mantiene un contenido de humedad superior al 3%. Este comportamiento se atribuye a la humedad retenida en los microporos del polímero.

Respecto a la tercera etapa, todas las muestras recuperan rápido el contenido de humedad tras ser expuestas al aire durante 30 minutos. Todas, salvo el PSCLI fenólico y la resina Lewatit® TP 260 comercial, superan el contenido inicial de humedad con el que salieron del horno.

A partir de los resultados estudiados se deduce que la resina Lewatit® TP 260 no debería utilizarse a nivel industrial en condiciones reales, si la corriente portadora de CO₂ contiene humedad, ya que la resina absorbería esta humedad impidiendo o reduciendo la capacidad de captura de CO₂.

3.6 Captura por equilibrio en atmósfera de CO₂

Con objeto de aumentar la escala de operación y cambiar el tipo de flujo a uno de mayor eficiencia, se realizaron los experimentos de captura con flujo a través en las condiciones que se detallan en el apartado 2.4.2. Los termogramas que detallan el proceso de captura vienen recogidos en el anexo G.5.

Tabla 27: Comparación del porcentaje en peso de la cantidad de CO₂ quimisorbido en experimentos de captura por equilibrio en atmósfera de CO₂ y con circulación superficial

Muestra	Régimen de flujo	
	Equilibrio (%p)	Circulación superficial (%p)
Amberlyst® 15 (sódica)	0,66	1,03
Lewatit® TP 260 (comercial)	1,68	1,62
Lewatit® TP 260 (PSCLI)	1,74	0,87
Purolite® C104 Plus (PSCLI)	0,23	1,01
Fenólica (PSCLI*)	1,99	0,24
Purolite® MN 202	0,13	0,06

La tabla 27 expone una comparación entre la capacidad de captura de CO₂ por las diferentes muestras ensayadas en este apartado y los valores recogidos en el apartado de captura a presión atmosférica (apartado 3.2). En ambos casos están referidos a la adsorción química, ya que la muestra analizada se extraía del vial donde se llevaba a cabo la captura y se analizaba por termogravimetría, de modo que el CO₂ que pudiera haber sido capturado por fisisorción se desorbía rápidamente. Los valores para el caso de captura por equilibrio en atmósfera de CO₂ se han obtenido con la diferencia de peso entre los termogramas realizados con la muestra sobre la que se inyectaba CO₂ y sobre la inyectada con Ar, en el tramo en que las curvas permanecen constantes.

Casi todas las muestras mejoran la capacidad de captura de CO₂ captura por equilibrio en atmósfera de CO₂, como era de esperar por el contacto más íntimo que se da entre el gas y el sólido. La mejora más significativa la muestra el PSCLI fenólico sintetizado con [Bmim][HCO₃], que llega a alcanzar una capacidad de captura 8 veces mayor. El PSCLI de Lewatit® TP 260 y la resina Purolite® MN 202 doblan su capacidad, y la resina Lewatit® TP 260 muestra sólo un ligero incremento del 0,04%. Sin embargo, la resina Amberlyst® 15 en forma sódica y el PSCLI de Purolite® C104 Plus no presentan mayores capacidades de captura al aplicar este modo de contacto, sino que la reducen en un 40 y 70% respectivamente. Esto podría ser debido a que la eficacia del secado en el horno es menor que en la termobalanza, tal y como se muestra en los resultados del apartado 3.5, y ese mayor contenido en humedad podría impedir el acceso de CO₂ a los centros activos de la resina.

3.7 Estudio de estabilidad térmica y química

Con objeto de determinar la estabilidad tanto térmica como química de las resinas y PSCLI sintetizados, se ensayaron ciclos de adsorción-desorción de CO₂. Las muestras seleccionadas y las condiciones de operación se describen en el apartado 2.3.4. Los termogramas que caracterizan el proceso de captura vienen recogidos en el anexo G.6.

Tabla 28: Relación molar (%mol) del CO₂ capturado en cada una de las etapas del ciclo para cada muestra estudiada

Muestra	Etapa 1		Etapa 2		Etapa 3		Etapa 4	
	Tipo de adsorción	Tipo de adsorción	Tipo de adsorción	Tipo de adsorción	Tipo de adsorción	Tipo de adsorción	Tipo de adsorción	Tipo de adsorción
	Química (%mol)	Total (%mol)	Química (%mol)	Total (%mol)	Química (%mol)	Total (%mol)	Química (%mol)	Total (%mol)
Amberlyst® 15 (sódica)	5,50	12,40	5,22	12,75	5,22	12,77	5,24	12,03
Lewatit® TP 260 (comercial)	14,18	15,78	12,53	14,48	11,97	13,89	11,84	13,87
Lewatit® TP 260 (PSCLI)	8,22	10,94	7,72	10,27	7,48	9,88	7,54	10,21
Purolite® C104 Plus (PSCLI)	3,20	3,65	1,43	1,65	0,77	1,02	0,45	0,67
Fenólica (PSCLI)*	0,02	1,21	0,05	1,35	0,02	1,55	0,02	1,55

La tabla 28 muestra la cantidad de CO₂ capturada en cada etapa del ciclo para cada una de las muestras ensayadas como relación molar (%mol). Los cálculos han sido realizados del mismo modo que se describe en el apartado 3.2.

La resina Amberlyst® 15 en forma sódica y el PSCLI fenólico muestran tanto estabilidad química como térmica durante todas las etapas del ciclo. Por otro lado, la resina Lewatit® TP 260 comercial y su PSCLI muestran una disminución inicial en la primera etapa para luego mantenerse constantes en las tres etapas siguientes del ciclo. La primera etapa podría corresponder a una etapa de curado, tras la cual las resinas consiguen estabilizar su capacidad de captura. Finalmente, se puede observar que el PSCLI de Purolite® C104 Plus no es estable ni química ni térmicamente.

3.8 Captura simulando la concentración de CO₂ en condiciones reales

Con objeto de estudiar la capacidad de captura de las resinas y PSCLI sintetizados en una atmósfera donde el CO₂ esté diluido, que sería la concentración típica en los gases de salida de un proceso de combustión industrial (10%vol CO₂), se ha llevado a cabo un ensayo simulando la concentración de CO₂ en condiciones reales. Las condiciones de operación y las muestras elegidas se detallan en el apartado 2.3.5. El

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

tiempo de contacto es el mismo que para el caso de captura a presión atmosférica (apartado 2.3.1), pero la concentración de CO₂ es menor. Los cálculos se realizan de forma análoga al caso de captura a presión atmosférica, en este caso utilizando los termogramas del anexo G.7.

Tabla 29: Comparativa de la capacidad de captura de CO₂ en condiciones reales y en atmósfera de CO₂

Muestra	Tipo de adsorción			
	Relación másica		Relación molar	
	Química (%p)	Total (%p)	Química (%mol)	Total (%mol)
Amberlyst® 15 (sódica)	0,74	0,87	4,08	4,81
Lewatit® TP 260 (comercial)	0,54	0,57	4,89	5,12
Lewatit® TP 260 (PSCLI)	0,41	0,40	3,84	3,75
Purolite® C104 Plus (PSCLI)	0,55	0,57	1,11	1,15
Fenólica (PSCLI)*	0,01	0,02	0,03	0,09
Purolite® MN202	0,00	0,82	-	-

La tabla 29 recoge la cantidad de CO₂ adsorbido por cada muestra estudiada. Se observa como para todos los casos la adsorción química es muy similar a la total, indicando que la adsorción física no se produce en gran extensión. Esto es debido a que la fisiorción disminuye al hacerlo la presión parcial del gas a adsorber, y la concentración de CO₂ en la corriente gaseosa es pequeña.

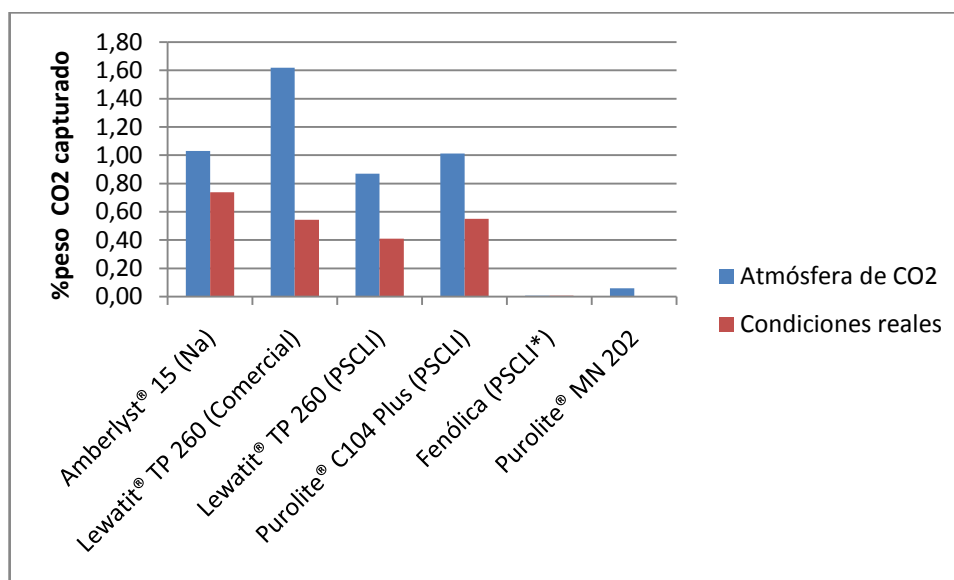


Figura 25: Comparación de la adsorción química de CO₂ en condiciones reales y en atmósfera de CO₂

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituídos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

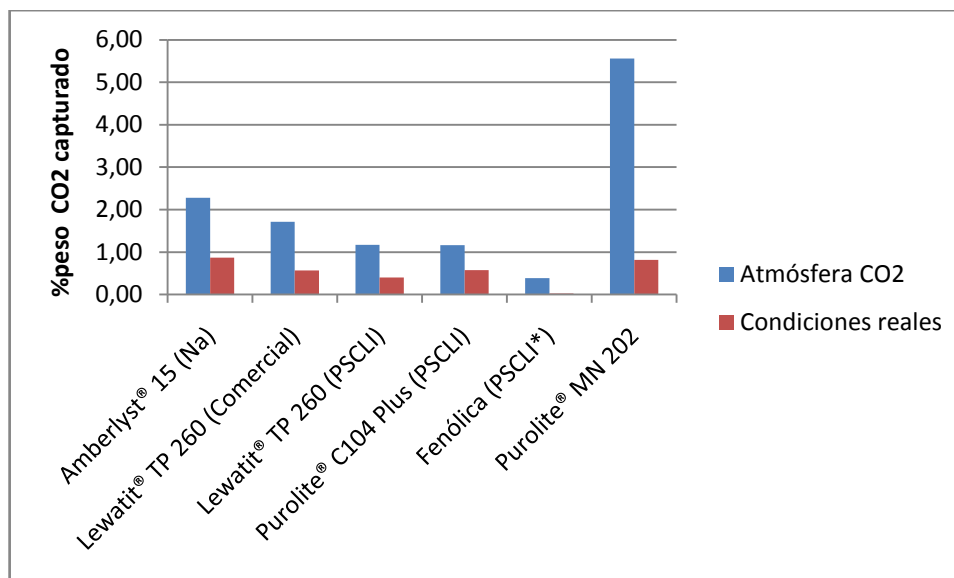


Figura 26: Comparación de la adsorción total de CO₂ en condiciones reales y en atmósfera de CO₂

Los gráficos 25 y 26 se obtienen a partir de los datos tabulados en el apartado de captura a presión atmosférica (apartado 3.2) y en los de la tabla 29 de este apartado. En ellos se muestra una comparación entre la captura de CO₂ de las diferentes muestras en atmósfera de CO₂ y en condiciones reales, es decir, una disolución al 10% en volumen de CO₂ en Ar. La figura 25 muestra la adsorción química y la figura 26, la adsorción total, en ambos casos expresada como relación másica (%p).

A pesar de que el CO₂ se diluye a la décima parte, se observa que la captura química sólo se reduce a la mitad. No obstante, y como cabría esperar, la adsorción química es inferior en el caso de la captura en condiciones reales que en atmósfera de CO₂, ya que la concentración del reactivo que debe ser adsorbido es menor.

Por otro lado, la adsorción total sí que manifiesta un descenso mucho más brusco. Esto es debido a que la adsorción física es mucho menor en condiciones reales que en atmósfera de CO₂. El resultado concuerda con lo esperado puesto que la adsorción física es proporcional a la presión parcial del gas, y para el caso de captura en condiciones reales la concentración de CO₂ es del 10%.

3.9 Curva de ruptura

Con objeto de caracterizar de manera cualitativa el movimiento de la zona de adsorción en los procesos de captura de CO₂, se estudió la curva de ruptura en ensayos de adsorción en lecho fijo. Las condiciones de operación se detallan en el apartado 2.5 y las curvas de ruptura vienen recogidas en el anexo H. Asimismo, en dicho anexo se recoge también la recta de calibrado empleada.

En las curvas de adsorción, el paso de la zona de bajas concentraciones a la de altas se da con una tendencia muy brusca con las muestras Amberlyst® 15 (Na) y Purolite® C104 Plus (PSCLI). Esto muestra que ambas tienden a una adsorción ideal, en la que el adsorbente se va saturando capa a capa hasta que en el tiempo de rotura la

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

concentración del gas de salida iguala a la del gas de entrada. Las otras cuatro muestras restantes muestran curvas más oblicuas, por lo que tienden a un comportamiento más real, en el que la adsorción ya no se da capa a capa por la existencia de canales preferenciales. Las figuras 27 y 28 ilustran ejemplos de estas dos tendencias diferentes.

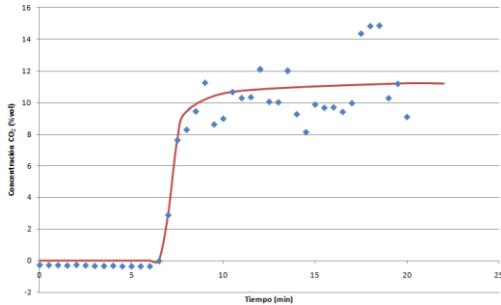


Figura 27: Curva de ruptura de adsorción de Puro-lite® C104 Plus (PSCLI)

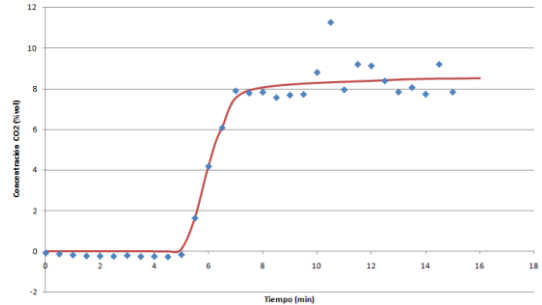


Figura 28: Curva de ruptura de adsorción de Lewatit® TP 260 (PSCLI)

Por otro lado, las curvas de desorción son muy progresivas para todos los casos excepto para el caso del PSCLI de Lewatit® TP 260. Lo que indica un comportamiento real de las resinas y que la desorción de CO₂ es lenta, lo cual es lógico porque los experimentos se han llevado a cabo a una temperatura baja (temperatura ambiente). Las figuras 29 y 30 ilustran ejemplos de estas dos tendencias diferentes.

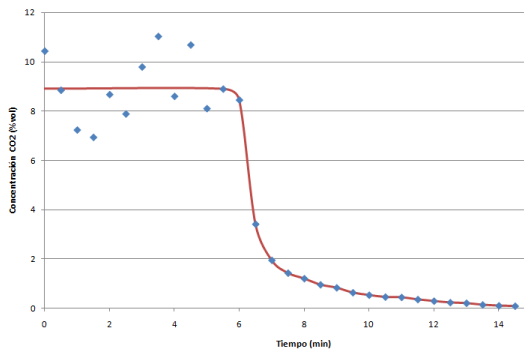


Figura 29: Curva de ruptura de desorción de Lewatit® TP 260 (PSCLI)

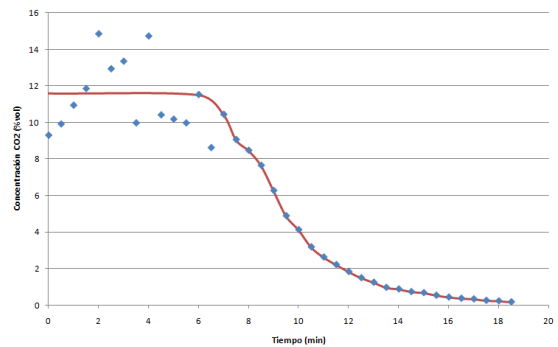


Figura 30: Curva de ruptura de desorción de la resina Amberlyst®15 en forma sódica

4. Conclusiones

En el presente proyecto se ha estudiado la aplicabilidad de los Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI) para la captura de CO₂. Los resultados obtenidos han dado lugar a una serie de conclusiones que se presentan a continuación:

1. Se ha logrado sintetizar con éxito doce PSCLI, logrando una incorporación [Bmim⁺] al polímero entorno al 50% del máximo teórico posible. A partir de la caracterización realizada se ha determinado que, excepto para los PSCLI fenólicos, el resto podrían operar a temperaturas de 200°C e incluso superiores.
2. No se ha observado una especial diferencia entre la síntesis en continuo y la síntesis en discontinuo a temperatura con [Bmim][Cl] en cuanto a la incorporación de [Bmim⁺] al polímero. Por ello se podría concluir que la dificultad en la incorporación de [Bmim⁺] es de tipo estérico más que de tipo difusional.
3. A partir de los resultados obtenidos en el estudio de higroscopicidad, se puede decir que las muestras estudiadas presentan elevadas capacidades de absorción de agua, de modo que habrá que prestar especial atención al proceso de secado previo con el fin de garantizar una adecuada captura de CO₂.
4. Se ha comprobado la estabilidad química y térmica de aquellas muestras que presentaban las mayores capacidades de captura, observando que los PSCLI fenólico y de Lewatit® TP 260 mantienen sus capacidades de captura de CO₂ tras varios ciclos de operación.
5. Los PSCLI sintetizados a temperatura presentan mayor capacidad de captura que los sintetizados en columna, llegando a capacidades de captura totales de CO₂ del 12,66 %mol a presión atmosférica y temperatura ambiente, como es el caso del PSCLI basado en la resina Lewatit® TP 260 (síntesis en discontinuo a temperatura). Se ha observado que pequeños aumentos en la incorporación de [Bmim⁺] generan importantes aumentos en la capacidad de captura de CO₂.
6. Se ha determinado la capacidad de captura de CO₂ por equilibrio en atmósfera de CO₂ mejora de forma considerable debido al contacto más íntimo que se da entre el gas y el sólido. El PSCLI fenólico presenta una capacidad de captura ocho veces mayor, y el PSCLI de Lewatit® TP 260 llega a doblar su capacidad

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituídos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

7. Se ha llevado a cabo un estudio del efecto de la temperatura y de la presión sobre la capacidad de captura de CO₂ de aquellas muestras que presentaban las mayores capacidades de captura en condiciones ambiente, determinándose que un aumento de temperatura provoca un descenso de la capacidad de captura de CO₂, mientras que un aumento de presión genera un importante aumento de dicha captura, alcanzando valores del 31,31 %mol para el caso del PSCLI de la resina Lewatit® TP 260.
8. Tras someter las muestras seleccionadas a un proceso de captura en el que se simula la corriente de CO₂ en condiciones reales (10% vol CO₂), se percibe que el proceso de adsorción de CO₂ tiene lugar predominante a través de un mecanismo de tipo químico (quimisorción).
9. Mediante el estudio cualitativo de la curvas de ruptura que presentan las muestras seleccionadas durante la adsorción de CO₂ se ha determinado que el PSCLI basado en la resina Purolite® C104 Plus lleva a cabo dicho proceso mediante una adsorción que tiende a la ideal, mientras que en el resto PSCLI ésta se produce de forma progresiva (adsorción real). En general las desorciones se llevan a cabo de forma progresiva.

5. Bibliografía

- Ambiente, M. d. (s.f.). *Registro Estatal de Fuentes y Emisiones Contaminantes*. Obtenido de <http://www.prtr-es.es/CO2-Dioxido-de-carbono,15590,11,2007.html>
- Anderson y cols. (2007). Ionic liquids as CO₂ capture media. *CHEMRAWN-XVII—Conference on GREENHOUSE GASES Mitigation and Utilization, Western Cape Province, South Africa*.
- Chen y cols. (2013). New criteria combined of efficiency, greenness, and economy for screening ionic liquids for CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 16 .
- co2now.org. (s.f.). Obtenido de www.co2now.org
- Diaz Peña, M., & Roig Muntaner, A. (1989). *Química Física 1*. Alhambra Universidad.
- DuPart y cols. (1993). Understanding corrosion in alkanolamine gas treatment plant.2. case histories show actual plant problems and their solutions. *Hydrocarb. Process.* (72) .
- España, R. E. (s.f.). *Síntesis del Informe 2012*. Obtenido de http://www.ree.es/sistema_electrico/pdf/infosis/sintesis_REE_2012_v3.pdf
- F.D. Almeida y cols. (2012). Influence of the anion on the surface tensión of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids. *J. Chem. Thermodynamics*, 54 , 49-54.
- Ferrer Montañés, L., & Mejía Parra, C. I. (2011). *Post-Combustión. Absorción Química*. Obtenido de <http://www.slideshare.net/LauraNarkla/post-combustion-ventajas>
- Gimeno y cols. (2013). Influence of Temperature on CO₂ Absorption Rate and Capacity in Ionic Liquids. *Energy Fuels* .
- Harris, D. C. (2007). *Análisis Químico Cuantitativo*. Reverté.
- Hasib-ur-Rahman y cols. (2010). Ionic Liquids for CO₂ capture-Development and progress. *Chemical Engineering and Processing*, 49 .
- Hill, S. J. (2006). *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Blackwell Publishing.
- Jou y cols. (2007). Solubility of hydrogen sulfide in [bmim][PF₆]. *Int. J. Thermophys.* (28) .
- Jutz, F., Anderson, J.-M., & Baiker, A. (2011). Ionic Liquids and Dense Carbon Dioxide: A Beneficial Biphasic System for Catalysis. *Chem. Rev.* , 111 .
- Karadas y cols. (2013). High pressure CO₂ absorption studies on imidazolium-based ionic liquids:. *Fluid Phase Equilibria* (351) .
- Kohl y cols. (1997). Gas Purification. *Elsevier Gulf Publishing Company: Houston, TX* .

Estudio de la captura de CO₂ en Polímeros Sustituidos con Cationes de Tipo Líquido Iónico (PSCLI)

- MacDowell y cols. (2010). An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science* .
- MacDowell y cols. (2010). An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science* .
- Muldoon y cols. (2007). Improving Carbon Dioxide Solubility in Ionic Liquids. *J.Phys. Chem.*, 111 .
- Plataforma Tecnológica Española del CO₂. (s.f.). Obtenido de www.pteco2.es
- Privalova y cols. (2013). Imidazolium-Based Poly(ionic liquid)s as New Alternatives for CO₂ Capture. *ChemSusChem*, 6 .
- Red Eléctrica Española. (s.f.). *Síntesis del informe de 2012*. Obtenido de http://www.ree.es/sistema_electrico/pdf/infosis/sintesis_REE_2012_v3.pdf
- Sierra Alonso, I. (2010). *Análisis Instrumental*. Netbiblio.
- Skoog, D. A. (2008). *Principios de Análisis Instrumental*. Cengage Learning.
- Stevanovic y cols. (2013). Absorption of carbon dioxide by ionic liquids with carboxylate anions. *International Journal of Greenhouse Gas Control* 17 .
- Thambimuthu y cols. (2005). *IPCC Special Report on Carbon Capture and Storage (Capítulo 3)*.
- Universidad de Valladolid. (s.f.). *El problema medioambiental*. Obtenido de <http://www.uva.es/opencms/contenidos/gobiernoUVA/Vicerrectorados/Vicerrectorado PatrimonioInfraestructuras/OficinaCalidadAmbiental/problemamedioambiental>
- Wang y cols. (2013). Immobilization of room temperature ionic liquid (RTIL) on silica gel for adsorption removal of thiophenic sulfur compounds from fuel. *Fuel* 107 .
- Wappel y cols. (2010). Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 .
- Wappel, Gronald, & Draxler. (2010). Ionic liquids for post-combustion CO₂ absorption. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 4 .
- Zang y cols. (2013). Methane conversion under cold plasma over Pd-containing ionic liquids immobilized on γ -Al₂O₃. *Journal of Energy Chemistry*, 22 .
- Zarezadeh-Mehrzi y cols. (2013). Ionic liquid functionalized nanoporous silica for removal of anionic dye. *Journal of Molecular Liquids*, 180 .
- Zhijun y cols. (2012). The Research Progress of CO₂ Capture with Ionic Liquids. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20 .