





---

Proyecto Fin de Carrera

# SÍNTESIS DE LÍQUIDOS IÓNICOS ESPECÍFICOS PARA LA CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

---



CONSEJO SUPERIOR  
DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS

INGENIERÍA QUÍMICA



Autora: Kátiuska Alexandrino De Freitas

Director: José Manuel Andrés

Ponente: María Pilar Gimeno Tolosa

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

Junio del 2012



## AGRADECIMIENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



## Resumen

---

La reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>, ya que poseen interesantes propiedades como alta estabilidad térmica, amplio rango de temperaturas en estado líquido, baja volatilidad, buena solubilidad del CO<sub>2</sub> y la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante la selección de iones. La presente memoria se ciñe a las actividades experimentales realizadas en el Instituto de Carboquímica (ICB), como síntesis y caracterización de líquidos iónicos, seguida por el estudio de la captura de CO<sub>2</sub> en los líquidos iónicos así como las condiciones de operación más adecuadas para la captura de CO<sub>2</sub>, principalmente presión (atmosférica, 5bar y 10bar).

Inicialmente se llevó a cabo la síntesis de LIs basada en la reacción de metátesis con acetato de sodio (NaCH<sub>3</sub>COO) en presencia de nueve disolventes, con objeto de encontrar el más indicado para llevar a cabo la síntesis de LIs usando sales de sodio. Otro método empleado fue el de metátesis con óxido de plata (Ag<sub>2</sub>O) en medio acuoso, basado en la combinación del catión 1-butil-3-metilimidazolio [Bmim<sup>+</sup>] con los aniones: acetato ([Ac<sup>-</sup>]), ftalato ([ft<sup>-</sup>]), 1-naftoato([1-naf<sup>-</sup>]), fenolato ([Fen<sup>-</sup>]), hidroquinolato ([HQ<sup>-</sup>]), pirocatecolato ([PC<sup>-</sup>]) y pentafluorofenolato ([FenF<sub>5</sub><sup>-</sup>]). También fueron propuestas otras alternativas de síntesis con hidróxido de plomo (Pb(OH)<sub>2</sub>) y con hidróxido de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][OH]). Se llevó a cabo la caracterización de los diferentes LIs sintetizados utilizando diversas técnicas, tales como: cromatografía iónica, análisis elemental, análisis por espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.

Las principales conclusiones extraídas de este estudio se resumen a continuación. Se ha logrado sintetizar diversos LIs, alcanzándose en varios casos purezas entre el 90 y 98,4%. El valor de pK<sub>a</sub> del ácido del anión correspondiente juega un papel clave sobre el tipo de captura que se produce (quimisorción y/o fisisorción), y por lo tanto sobre la capacidad de captura, observándose que cuanto mayor es el valor de pK<sub>a</sub> mayor es la capacidad de captura. Otro aspecto clave lo constituye la presión de trabajo, advirtiéndose que conforme se aumenta la presión, aumenta la capacidad de captura. Asimismo, se ha determinado que la difusión de CO<sub>2</sub> sobre el LI tiene una gran influencia sobre la captura y está directamente relacionada con la masa de LI.

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





## Índice

---

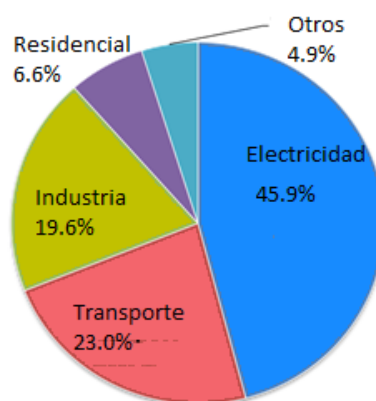
<b>1- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS .....</b>	<b>1</b>
1.1 Estado del Arte .....	1
1.2 Descripción del proyecto .....	3
1.3 Objetivos .....	4
<b>2- SISTEMA EXPERIMENTAL .....</b>	<b>5</b>
2.1 Síntesis de líquidos iónicos .....	5
2.1.1 Reacción de metátesis con $\text{NaCH}_3\text{COO}$ .....	5
2.1.2 Reacción de metátesis con $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	6
2.1.3 Otras alternativas de síntesis .....	8
2.2 Técnicas analíticas .....	9
2.2.1 Análisis por cromatografía iónica .....	9
2.2.2 Análisis elemental.....	9
2.2.3 Análisis por espectroscopia infrarroja .....	10
2.2.4 Análisis termogravimétrico .....	10
2.3 Captura de $\text{CO}_2$ : Procedimiento y condiciones experimentales .....	10
2.3.1 A presión atmosférica .....	10
2.3.2 A diferentes presiones .....	11
<b>3- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>13</b>
3.1 Líquidos iónicos .....	13
3.1.1 Estudio del efecto del disolvente en la metátesis con $\text{NaCH}_3\text{COO}$ .....	13
3.1.2 Reacción de metátesis con $\text{Ag}_2\text{O}$ .....	14
3.1.3 Otras alternativas de síntesis .....	14
3.1.4 Caracterización de los líquidos iónicos seleccionados .....	15
3.2 Captura de $\text{CO}_2$ .....	17
3.2.1 Captura de $\text{CO}_2$ a presión atmosférica.....	17
3.2.2 Captura de $\text{CO}_2$ a presión .....	21
<b>4- CONCLUSIONES .....</b>	<b>25</b>
<b>5- BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>27</b>
<b>6-ANEXOS .....</b>	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
<b>ANEXO A- TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE <math>\text{CO}_2</math>.....</b>	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
A.1 Captura previa a la combustión o Pre-Combustión ....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>

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

## 1- INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1.1 Estado del Arte

Uno de los problemas ambientales más divulgados mundialmente ha sido las emisiones de gases de efecto invernadero, siendo el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) uno de los que más contribuye en el calentamiento global. Varios estudios demuestran que la concentración de CO<sub>2</sub> en la atmósfera mundial ha ido aumentando, pasando de un valor preindustrial de aproximadamente 280ppm a 391,57ppm en 2011 (CO2Now.org). La principal causa de estas emisiones ha sido el uso de combustibles fósiles (gas natural, carbón y derivados del petróleo), y el pronóstico es que tales emisiones continúen aumentando a lo largo de este siglo, principalmente porque el abastecimiento de energía primaria seguirá siendo dominado por estos combustibles hasta más allá del 2030 (GreenFacts, 2007). Esto hace que uno de los sectores que más contribuya sobre estas emisiones sea el energético, como se puede observar en la figura 1, donde se muestra una distribución de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> por sector.



**Figura 1-** Distribución de las emisiones mundiales de CO<sub>2</sub> por sector en el 2006 (Mlit)

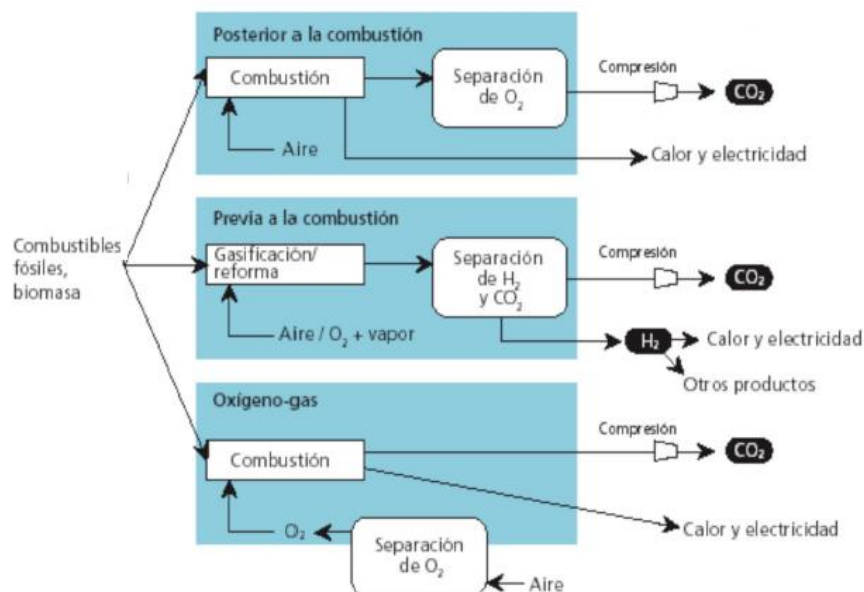
Debido a las consecuencias negativas que provoca el calentamiento global, muchos programas internacionales se han dedicado al desarrollo de tecnologías para la captura, transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub> proveniente de corrientes gaseosas en procesos industriales. En relación al proceso de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

La **Pre-Combustión**, como su nombre lo indica, consiste en retirar el CO<sub>2</sub> del combustible antes de que éste sea quemado. Para esto, se transforma primero el combustible en un gas compuesto por hidrogeno (H<sub>2</sub>) y monóxido de carbono (CO), por medio del calentamiento con vapor y oxígeno o aire. Después se convierte el CO en CO<sub>2</sub> por medio de la reacción de desplazamiento con agua, quedando un gas compuesto esencialmente por H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> que pueden ser fácilmente separados.

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

CO<sub>2</sub>, que posteriormente son separados por medio de la condensación del agua. Es una tecnología que está siendo estudiada intensamente en nuevas instalaciones, ya que no es fácil su adaptación a las infraestructuras existentes. Su principal punto débil por el momento, es que al ser necesario separar el oxígeno del aire, se torna una tecnología costosa.

En la **Post-Combustión**, se quema el combustible con aire originando una corriente con los gases de combustión y con CO<sub>2</sub>. Este último se captura por un *proceso de absorción*, en donde se introduce dicha corriente en un líquido que únicamente absorbe el CO<sub>2</sub>. Una vez que el CO<sub>2</sub> se encuentra atrapado en el líquido, se puede liberarlo al aumentar la temperatura o disminuir la presión.



**Figura 2-** Representación esquemática de las tecnologías de captura de CO<sub>2</sub> (Aguinaco, 2008)

Actualmente, dentro de estas tecnologías de captura de CO<sub>2</sub>, la captura post-combustión mediante la absorción química es una de las más utilizadas comercialmente (Herzog *et al.* 1997 & Santos *et al.* 2007). En este caso, se utilizan mezclas agua-amina (primaria, secundaria o terciaria), por lo general monoetanolamina o dietanolamina, donde la capacidad de captura viene limitada por el equilibrio. Sin embargo, estos solventes presentan algunas desventajas tales como: alto consumo energético, corrosión, volatilidad, poca selectividad, baja captura de CO<sub>2</sub> (Zhao *et al.* 2011). Es por ello, que en los últimos años algunos estudios proponen el uso de líquidos iónicos (LIs) como solventes. Las características de estos líquidos son únicas y proporcionan grandes ventajas para la captura de CO<sub>2</sub>. Entre estas ventajas se pueden citar: alta estabilidad térmica, presión de vapor despreciable, carácter fisicoquímico ajustable, alta solubilidad del CO<sub>2</sub> y no produce corrosión. Por otra parte, debido a las bajas pérdidas de líquido iónico durante la recirculación, esta tecnología también reducirá el coste de la captura de CO<sub>2</sub> (Hasib-ur-Rahman *et al.* 2010).

## 1.2 Descripción del proyecto

Los líquidos iónicos (LIs) son sales cuyo punto de fusión es menor de 100°C, quiere decir, son sales líquidas a menos de 100°C, incluso a temperatura ambiente. Los líquidos iónicos más estudiados hasta la fecha constan de un catión orgánico y un anión orgánico o inorgánico. Los cationes más estudiados han sido los derivados de metilimidazol (butil, hexil, etilimidazolio), amonio cuaternario y fosfonio cuaternario, pudiendo dar lugar a innumerables combinaciones por modificación de los sustituyentes o del anión utilizado para su generación (Da Silva *et al.* 2010). Anderson *et al.* (2007) sugieren que existen cerca de 10<sup>18</sup> posibles estructuras para los líquidos iónicos, y una selección adecuada de sus componentes permite ajustar sus propiedades de acuerdo a los fines a los que se destinan. Ejemplos de estructuras se muestran en la figura B.2 del anexo B, donde se habla con más detalle sobre los LIs.

Estos líquidos han tenido diversas aplicaciones en numerosos sectores de la industria química, como por ejemplo: lubricantes, plastificantes, disolventes para la fabricación de nano-partículas, etc. (Kroon *et al.* 2005). Además, gracias a sus características únicas, los líquidos iónicos han sido considerados como grandes candidatos para la captura Post-Combustión de CO<sub>2</sub> ofreciendo grandes ventajas frente a las brindadas por las aminas. Su principal característica es que poseen una baja presión de vapor, y por tanto bajas pérdidas por evaporación incluso cuando son expuestos a vacío. Otra ventaja que caracteriza a los líquidos iónicos es que pueden ser empleados en un amplio rango de temperaturas, es decir, poseen una alta estabilidad térmica (Kroon *et al.* 2005). Todo ello ha provocado un creciente interés, dando lugar al desarrollo de diversos trabajos de investigación en los cuales se muestra que el CO<sub>2</sub> posee una alta solubilidad en determinados líquidos iónicos, especialmente en aquellos que tienen como catión el imidazolio (Hasib-ur-Rahman *et al.* 2010), habiéndose demostrado que las propiedades de estos líquidos iónicos están fuertemente influenciadas por el anión utilizado (Hong *et al.* 2007).

En el caso de aniones fuertes (pK<sub>a</sub> bajo) la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el líquido iónico se da a través de la absorción física pero en el caso de que el líquido iónico posea un anión débil (pK<sub>a</sub> alto) esta absorción puede pasar a ser de tipo químico (Gurau *et al.* 2011), esto es, la absorción es más fuerte. Dicha afirmación se ve reforzada en los resultados obtenidos por Blath *et al.* (2012) (estudio de LIs con aniones carboxílicos) & Wang *et al.* (2012) (estudio de LIs con aniones fenólicos) donde se observó que la capacidad de absorción aumenta cuando el valor de pK<sub>a</sub> aumenta.

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

TFA), que la solubilidad del CO<sub>2</sub> se reduce drásticamente. El grupo CF<sub>3</sub> retira densidad electrónica al COO<sup>-</sup> reduciendo la basicidad del LI y en consecuencia, reduce la formación del complejo químico. En este caso, la absorción deja de ser química y pasa a ser física. Asimismo, Carvalho *et al.* (2009) al estudiar los sistemas [Bmim][Ac]+CO<sub>2</sub> y [Bmim][TFA]+CO<sub>2</sub> observaron que el [Bmim][Ac] a bajas presiones, presenta una alta solubilidad del CO<sub>2</sub>, pero a medida que la fracción molar de CO<sub>2</sub> aumenta (hasta 0,3), la solubilidad disminuye exponencialmente y el CO<sub>2</sub> pasa a ser más soluble en el [Bmim][TFA]. Estos autores relacionan este comportamiento con la capacidad de solvatación. A bajas presiones de CO<sub>2</sub> existe absorción química pero, a medida que los sitios de solvatación química se saturan y comienza a existir absorción física, la capacidad de solvatación del anión fluorado es superior.

Considerando que existe alta capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en LIs que contienen en su estructura el anión acetato o un anión fenólico, y en base a los resultados obtenidos previamente por el grupo de Procesos Químicos del Instituto de Carboquímica, en el cual se empleaba el anión oxalato (Gimeno *et al.* 2010), se propone para la síntesis de los LIs de este proyecto, compuestos que posean un pK<sub>a</sub> en el rango 3,70-10,35 con objeto de estudiar su capacidad de captura de CO<sub>2</sub> y su viabilidad. Por otro lado, el catión empleado se mantiene constante, éste es un imidazolio, concretamente el 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim<sup>+</sup>]).

### 1.3 Objetivos

La presente memoria se ciñe a las actividades experimentales realizadas en el Instituto de Carboquímica (ICB), como síntesis y caracterización de líquidos iónicos, seguida por el estudio de la captura de CO<sub>2</sub> en los líquidos iónicos así como las condiciones de operación más adecuadas para la captura de CO<sub>2</sub>. Los objetivos específicos de este proyecto son los siguientes:

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

## 2- SISTEMA EXPERIMENTAL

### 2.1 Síntesis de líquidos iónicos

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

- Reacción de metátesis con NaCH<sub>3</sub>COO.
- Reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>O.
- Otras alternativas de síntesis.

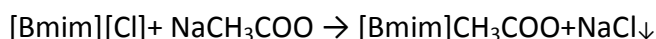
#### 2.1.1 Reacción de metátesis con NaCH<sub>3</sub>COO

La reacción se lleva a cabo disolviendo o suspendiendo el líquido iónico cloruro 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) y acetato de sodio trihidratado (NaCH<sub>3</sub>COO.3H<sub>2</sub>O) en diferentes disolventes (tabla 2.1).

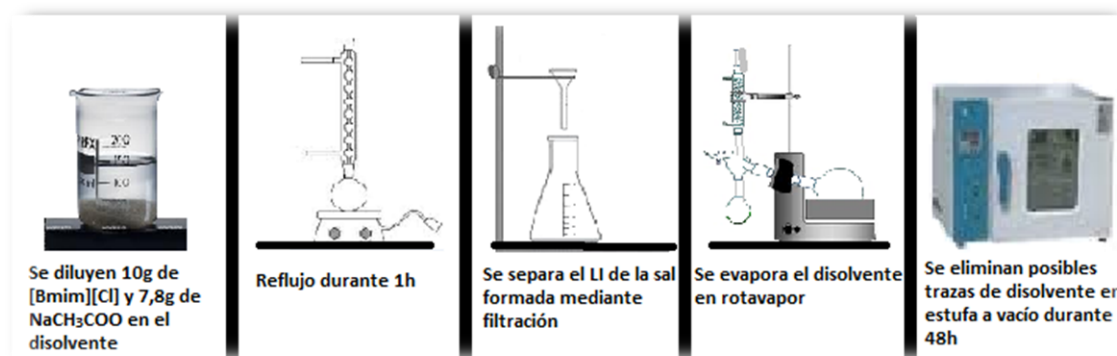
**Tabla 2.1-** *Disolventes utilizados en la síntesis de los líquidos iónicos por la reacción de metátesis con NaCH<sub>3</sub>COO*

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

El procedimiento de síntesis empleado se describe a continuación: Se disuelven 10g (0,0575mol) de cloruro de 1-butil-3-metilimidazolio ([Bmim][Cl]) en 50mL de disolvente junto con el NaCH<sub>3</sub>COO.3H<sub>2</sub>O, el cual es adicionado en proporción estequiométrica (7.8g ; 0,0575mol). Se mantiene la disolución resultante en agitación y reflujo durante 1h (reacción 2.1). Posteriormente, se filtra para separar el LI de la sal formada (NaCl) y se evapora en el rotavapor. Finalmente, para garantizar la eliminación de posibles trazas de disolvente, se introduce en estufa a vacío durante 48h. En la figura 2.1, se ilustra el procedimiento de síntesis de LIs basado en la reacción de metátesis con el acetato de sodio.



Reacción 2.1

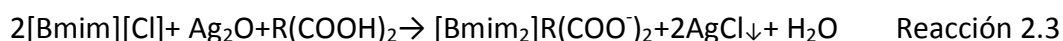


**Figura 2.1-** Síntesis de líquidos iónicos por la reacción de metátesis con NaCH<sub>3</sub>COO

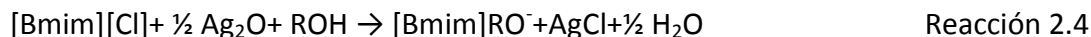
### 2.1.2 Reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>O

En este proyecto se sintetizaron siete LIs diferentes a través de la reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>O. Para ello se emplearon siete compuestos de partida, con diferentes pK<sub>a</sub> (ver tabla 2.2).

La reacción se lleva a cabo en medio acuoso. Se diluye 5g (0,0287mol) de [Bmim][Cl] en 15mL de agua y se adiciona en cantidades estequiométricas el compuesto, que contiene al anión correspondiente, y el Ag<sub>2</sub>O. A continuación, se pone a agitar la solución durante 30min, ocurriendo la precipitación del AgCl. Se puede observar un cambio de color negro a rosado pálido, indicio de que se ha producido la reacción (reacción 2.2, 2.3 o 2.4, según sea el compuesto). Posteriormente, se filtra y como último paso se evapora el agua en estufa a vacío durante 48h.




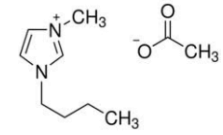
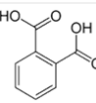
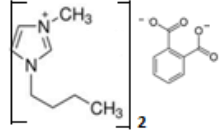
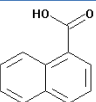
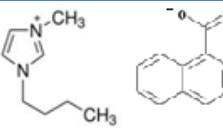
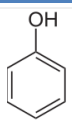
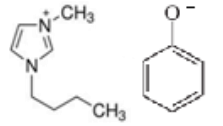
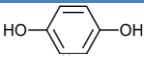
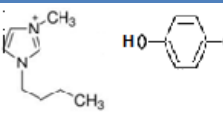
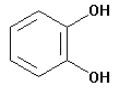
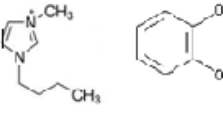

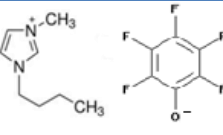
Las reacciones 2.2 y 2.3 tienen lugar cuando se usa un ácido monocarboxílico o un ácido dicarboxílico, respectivamente. En el caso de que el compuesto de partida sea un fenol, se produce la reacción 2.4.



En la tabla 2.2 están indicados los compuestos de partida utilizados y sus respectivos valores de pK<sub>a</sub> así como los LIs sintetizados. El procedimiento de síntesis de LIs basado en la reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>O se ilustra en la figura 2.2.



**Tabla 2.2-** *Compuestos de partida con sus respectivos valores de pK<sub>a</sub> y líquidos iónicos sintetizados*

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

**Figura 2.2-** *Síntesis de líquidos iónicos por la reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>O*

### 2.1.3 Otras alternativas de síntesis

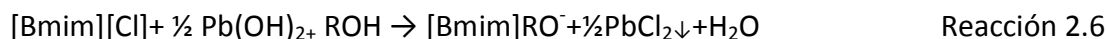
Se propusieron otras alternativas para la síntesis de los LIs basadas en el uso de hidroquinona y pirocatecol. Tales alternativas se describen a continuación.

#### 2.1.3.1 Reacción de metátesis con Pb(OH)<sub>2</sub>

En primer lugar se sintetiza el hidróxido de plomo (Pb(OH)<sub>2</sub>) a partir del nitrato de plomo (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Para ello se diluye 4,8g (0,01435mol) de Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en 28,7mL (0,0287mol) de una solución 1N de hidróxido de sodio (NaOH) y se mantiene en agitación durante 30min (reacción 2.5). Posteriormente, se filtra y se obtiene el producto deseado (Pb(OH)<sub>2</sub>).



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



#### 2.1.3.2 Reacción de metátesis con [Bmim][OH]

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

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

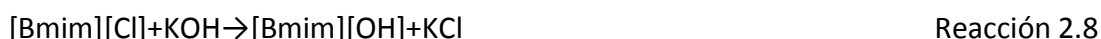
##### Usando una resina de intercambio iónico

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



### Usando un hidróxido alcalino

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



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



## 2.2 Técnicas analíticas

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

### 2.2.1 Análisis por cromatografía iónica

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

### 2.2.2 Análisis elemental

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

### 2.2.3 Análisis por espectroscopia infrarroja

Se adquirieron los espectros infrarrojos de los LIs sintetizados para conocer de forma cualitativa la estructura de cada uno de ellos y determinar si hubo captura química del CO<sub>2</sub>. Los respectivos espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fouier MB3000 de ABB Analytical, entre 600cm<sup>-1</sup> y 4000cm<sup>-1</sup> usando un dispositivo ATR-IR.

### 2.2.4 Análisis termogravimétrico

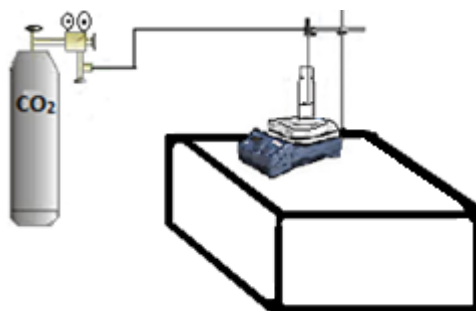
Se realizó un análisis termogravimétrico con el fin de determinar la estabilidad de los LIs seleccionados y, además, determinar la capacidad de captura de CO<sub>2</sub>. Para ello se utilizó el analizador termogravimétrico SDT Q600 de TA Instruments. El rango de temperaturas empleadas fue desde temperatura ambiente hasta 400°C con una rampa de 10°C/min en una atmosfera inerte (Ar) cuyo caudal ha sido de 80mL/min.

## 2.3 Captura de CO<sub>2</sub>: Procedimiento y condiciones experimentales

Se estudió la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en los LIs seleccionados aplicándose diferentes condiciones de operación, específicamente, variando la presión (atmosférica, 5bar y 10bar).

### 2.3.1 A presión atmosférica

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



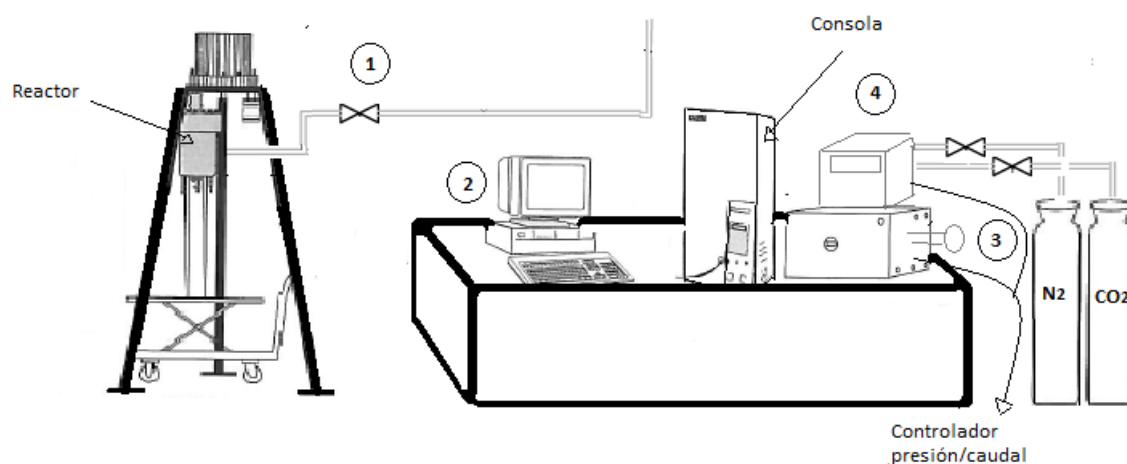
**Figura 2.3-** Sistema experimental para la captura de CO<sub>2</sub> a presión y a temperatura ambiente

### 2.3.2 A diferentes presiones

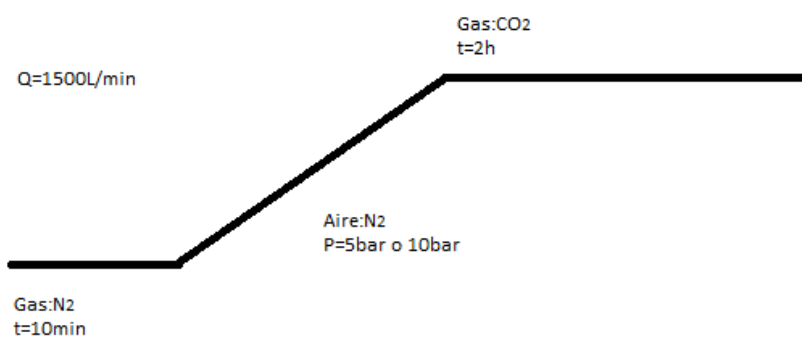
Se llevó a cabo la captura de CO<sub>2</sub> a presiones de 5bar y 10bar, usando la termobalanza a presión TG-151 de Cahn Instruments (figura D.5 Anexo D). El sistema experimental está representado en la figura 2.4 y las condiciones de operación están indicadas en la figura 2.5.

Antes de iniciar la captura de CO<sub>2</sub> con los LIs seleccionados, se realiza un blanco con bolas de cuarzo con el objeto de corregir el efecto de empuje que pueda sufrir la cestilla.

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



**Figura 2.4-** Sistema experimental para la captura de CO<sub>2</sub> a diferentes presiones



**Figura 2.5-** Condiciones de operación para la captura de CO<sub>2</sub> a diferentes presiones

### 3- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Líquidos iónicos

##### 3.1.1 Estudio del efecto del disolvente en la metátesis con NaCH<sub>3</sub>COO

Los resultados de pureza de los LIs sintetizados usando varios disolventes, están indicados en la tabla 3.1. Se observa que los disolventes polares próticos, esto es, los disolventes que estabilizan las cargas a través de puentes de hidrogeno, en este caso el etanol, butanol, metanol e isopropanol, aportan mejores resultados. De dichos disolventes, los que poseen la fórmula molecular C<sub>2n</sub>H<sub>4n+2</sub>O proporcionan mejores purezas (66,87%-84,60%). Así, éstos tienen tanto la capacidad de producir un mejor intercambio entre los aniones [CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>] y [Cl<sup>-</sup>], como mayor capacidad de retener al catión [Bmim<sup>+</sup>]. Por otro lado, se encuentran los disolventes polares apróticos (acetona, acetonitrilo y dimetilformamida), los cuales aportan una pureza en el rango 41,22%-59,82%. A través de los resultados arrojados por el cloruro de metileno y por el dibutil éter, se puede verificar que disolventes apolares no son indicados para realizar esta síntesis, visto que en el primer caso existe escasa pureza del LI (27,77%), y en el segundo caso no llega a formarse el LI. A pesar de que algunos de los disolventes han proporcionado purezas razonables (etanol y butanol con 84,60% y 81,96% respectivamente), esta síntesis no resulta ser efectiva ya que se obtienen líquidos extremadamente viscosos, siendo imposible aplicarlos en la captura de CO<sub>2</sub>, principalmente debido a la existencia de problemas de difusión y de manejo. Al suponer que existiría el mismo problema para el resto de compuestos presentados en la tabla 2.2, se decidió sustituir este método de síntesis y desarrollar la síntesis de LIs a través de la reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>O (sección 2.1.2), cuyos resultados se presentan en el siguiente apartado, 3.1.

**Tabla 3.1-** Pureza de los líquidos iónicos sintetizados por la reacción de metátesis con NaCH<sub>3</sub>COO

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

### 3.1.2 Reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>O

En la tabla 3.2 se expone la pureza de los LIs sintetizados a través de la reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>O. Comparando los resultados, con los valores de pK<sub>a</sub> de los ácidos y fenoles respectivos, se puede concluir que cuanto más bajo sea el valor de pK<sub>a</sub>, más alta es la pureza del LI, es decir, cuanto más ácido sea el compuesto, más fácil se hace desplazar el [Cl<sup>-</sup>] del [Bmim<sup>+</sup>]. De este modo, los aniones que generan mayores purezas y rendimientos son el [1-naf<sup>-</sup>] y el [FenF<sub>5</sub><sup>-</sup>].

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

**Tabla 3.2-** Pureza de los líquidos iónicos sintetizados por la reacción de metátesis con Ag<sub>2</sub>O

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

### 3.1.3 Otras alternativas de síntesis

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

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



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

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

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

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

### 3.1.4 Caracterización de los líquidos iónicos seleccionados

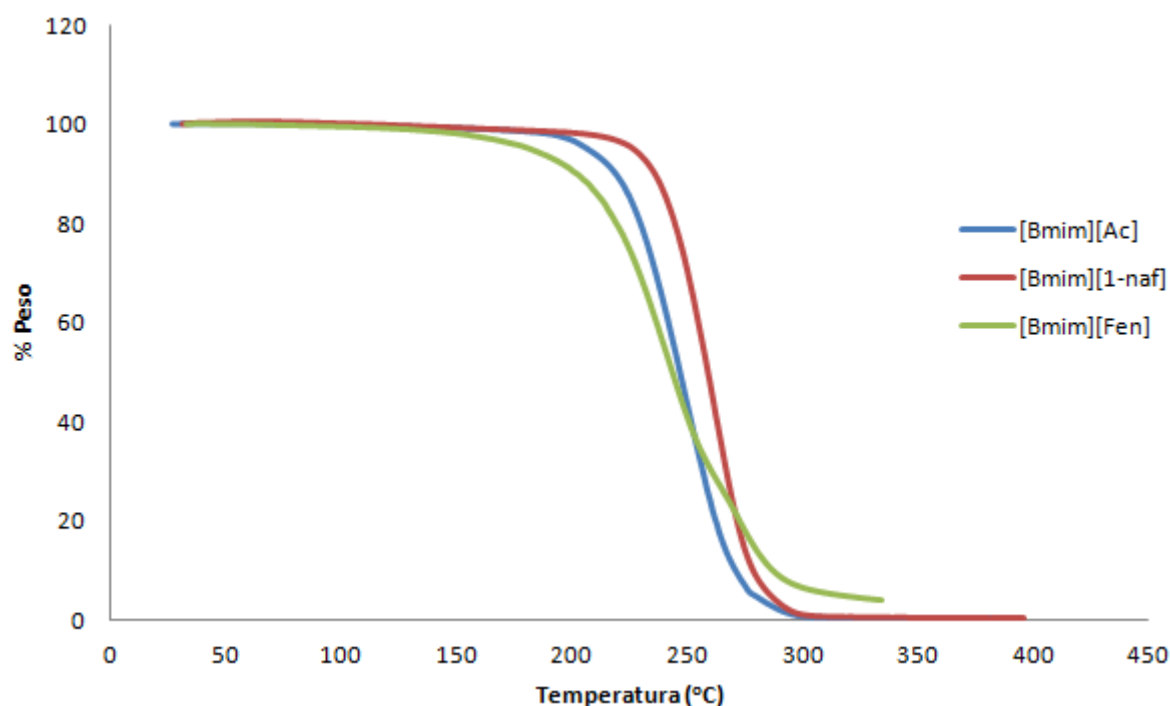
Una vez determinada las purzas de los LIs sintetizados a través de los diversos métodos, se seleccionaron los que aportan mejores resultados para llevar a cabo el estudio de captura de CO<sub>2</sub> a diferentes presiones (atmosférica, 5bar y 10 bar). Los LIs seleccionados han sido: [Bmim][Ac], [Bmim][1-naf], [Bmim][Fen] y [Bmim][FenF<sub>5</sub>].

#### 3.1.4.1 Análisis termogravimétrico

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

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

Cabe destacar que la temperatura onset del [Bmim][FenF<sub>5</sub>] no pudo ser calculada debido a problemas de análisis. A la hora de realizar el análisis termogravimétrico se producía un aumento de volumen del LI ocasionado por la ebullición de éste, provocando que se quedara pegado a la pared del horno, junto con el crisol, y generase una medida errónea.



**Figura 3.1-** Termogramas de los líquidos iónicos seleccionados

**Tabla 3.4-** Temperatura onset de los líquidos iónicos seleccionados

LI	T <sub>onset</sub> (°C)
[Bmim][1-naf]	240,02
[Bmim][Ac]	223,49
[Bmim][Fen]	210,67

#### 3.1.4.2 Análisis elemental

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

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

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

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

## 3.2 Captura de CO<sub>2</sub>

### 3.2.1 Captura de CO<sub>2</sub> a presión atmosférica

Como se ha comentado en la sección 3.1.4, se seleccionaron para el estudio de la captura de CO<sub>2</sub> los LIs que poseen mejores resultados en cuanto a pureza se refiere. En la tabla 3.6 se indican sus capacidades de captura, expresadas como mol CO<sub>2</sub>/mol LI.

**Tabla 3.6-** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> por los líquidos iónicos seleccionados a presión atmosférica

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

Se puede observar que el anión [Fen<sup>-</sup>] posee una capacidad de captura similar a la del anión [Ac<sup>-</sup>]. Sin embargo, la capacidad de captura del anión [1-naf<sup>-</sup>], es aproximadamente tres veces inferior, esto podría ser debido a su baja basicidad. El pK<sub>a</sub> del ácido acético (compuesto de partida del [Bmim][Ac]) es de 4,8 y el del ácido 1-naftoico (compuesto de partida del [Bmim][1-naf]) es de 3,70. Esto hace pensar que la baja basicidad del compuesto ha influido para que no se produjera una buena captura. Con esto se cumple uno de los objetivos de este proyecto, que es el de determinar un límite de pK<sub>a</sub> que proporcione buenos resultados de captura. Así, se puede concluir que entre pK<sub>a</sub>=3,7 y pK<sub>a</sub>=4,8 se encuentra el límite inferior de basicidad para obtener dichos resultados. Por otro lado, el pK<sub>a</sub> del ácido 1-naftoico es muy próximo al pK<sub>a</sub> del CO<sub>2</sub> (3,58), y por ello el CO<sub>2</sub> no logra desplazarlo impidiendo que se produzca la captura química.

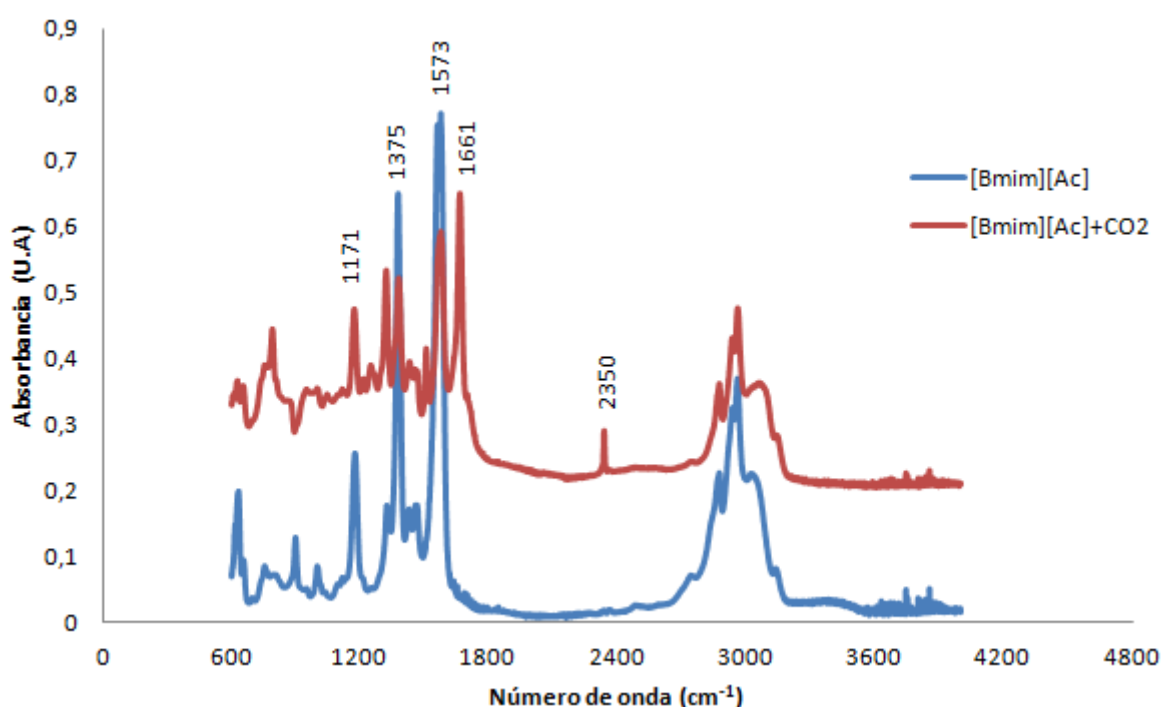
Así mismo, se puede apreciar que al introducir un anión fluorado (en este caso un fenolato pentafluorado) la captura se vuelve nula (LI [Bmim][FenF<sub>5</sub>]),

ocasionado probablemente por la viscosidad del LI, aspecto que podría impedir una adecuada difusión del CO<sub>2</sub>, y por tanto bajas capacidades de captura.

### 3.2.1.1 Análisis por espectroscopía infrarroja

Con objeto de determinar el tipo de captura que se ha producido en cada uno de los LIs seleccionados, la cual podría ser física y/o química, se les realizó un análisis de infrarrojo, antes y después de haber sido expuestos al CO<sub>2</sub>.

En la figura 3.2 se muestran el espectro infrarrojo del [Bmim][Ac] y del [Bmim][Ac]+CO<sub>2</sub>. A 1661cm<sup>-1</sup> se observa claramente la existencia de un nuevo pico, que sugiere la presencia de un ácido carboxílico aromático o de una sal de carbamato (N-COO<sup>-</sup>). Esto es un indicio de que el CO<sub>2</sub> ha sido absorbido químicamente sobre el líquido iónico, ya que estos son posibles productos de la reacción química entre el CO<sub>2</sub> y el catión. Shiflett *et al.* (2010) sugieren que el pico a 1171 cm<sup>-1</sup> pertenece al catión [Bmim<sup>+</sup>] y que a su vez, los picos a 1573cm<sup>-1</sup> y a 1375cm<sup>-1</sup> pertenecen a las ligaciones C=O y C-O, respectivamente, del grupo carboxílico del anión acetato. Dos bandas adicionales que aparecen en el espectro son las correspondientes a una banda sin identificación directa entre 700 y 800cm<sup>-1</sup> y una banda pequeña a 2350cm<sup>-1</sup> que coincide con las bandas de vibración de la molécula de CO<sub>2</sub>.

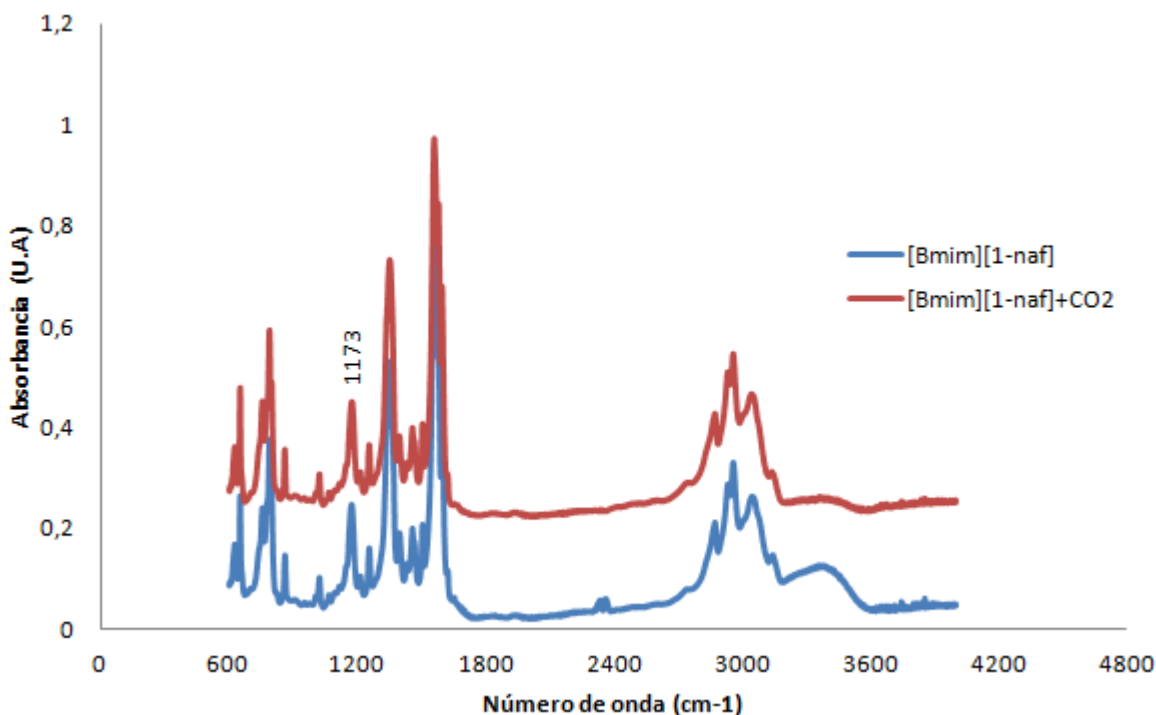


**Figura 3.2-** Espectro infrarrojo del [Bmim][Ac] y del [Bmim][Ac]+CO<sub>2</sub>

En la figura 3.3 están indicados los espectros infrarrojos del [Bmim][1-naf] y del [Bmim][1-naf]+CO<sub>2</sub>. Se observa que entre los dos casos, tan sólo se ha producido una mínima variación en los modos vibracionales de las moléculas. Sin embargo se puede detectar a 1173cm<sup>-1</sup> el pico correspondiente al catión [Bmim<sup>+</sup>]. En el espectro

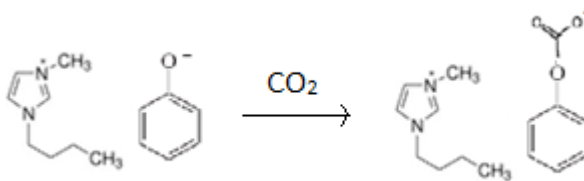
original aparece una banda ancha en la región  $3200\text{cm}^{-1}$ - $3600\text{cm}^{-1}$  que podría corresponder a la vibración de los grupos OH si existe un exceso de ácido naftóico sin reaccionar o intercambiar en el líquido iónico

En este caso no se ha observado un nuevo pico, como en el caso del [Bmim][Ac]+CO<sub>2</sub>, indicando que tal vez no ha existido la reacción química entre el LI y el CO<sub>2</sub>, y que la captura de CO<sub>2</sub> por este LI se deba principalmente a una captura física. Tampoco se observa la banda sobre  $2350\text{cm}^{-1}$  que correspondería a la presencia de CO<sub>2</sub> gas disuelto, como se ha comentado en el espectro anterior.

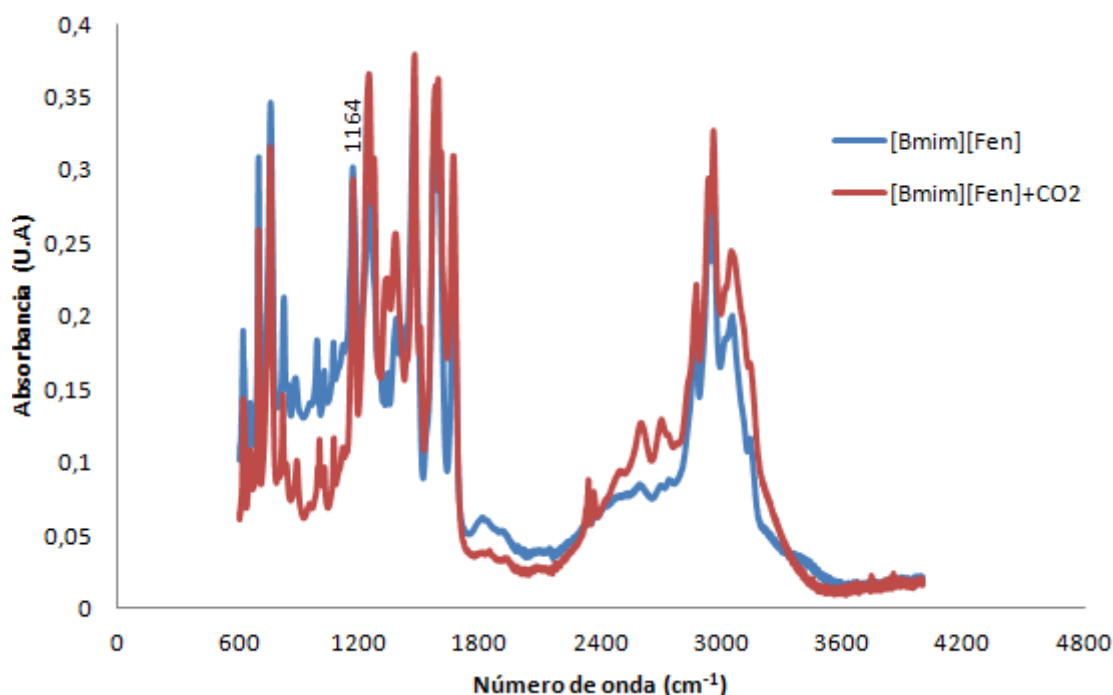


**Figura 3.3-** Espectro infrarrojo del [Bmim][1-naf] y del [Bmim][1-naf]+CO<sub>2</sub>

En la figura 3.5 se muestran el espectro infrarrojo del [Bmim][Fen] y del [Bmim][Fen]+CO<sub>2</sub>. El catión [Bmim]<sup>+</sup> presenta una banda de vibración a  $1164\text{cm}^{-1}$ . Wang *et al.* (2012) sugieren la formación de una sal de carbonato (CO<sub>3</sub>) en la reacción entre los LIs fenólicos y el CO<sub>2</sub> (figura 3.4), haciendo que aparezca un nuevo pico próximo de los  $1617\text{cm}^{-1}$  como resultado del estiramiento del carbonato (C=O) después de la absorción del CO<sub>2</sub> por el LI. No obstante, no se ha observado dicho pico en este caso.

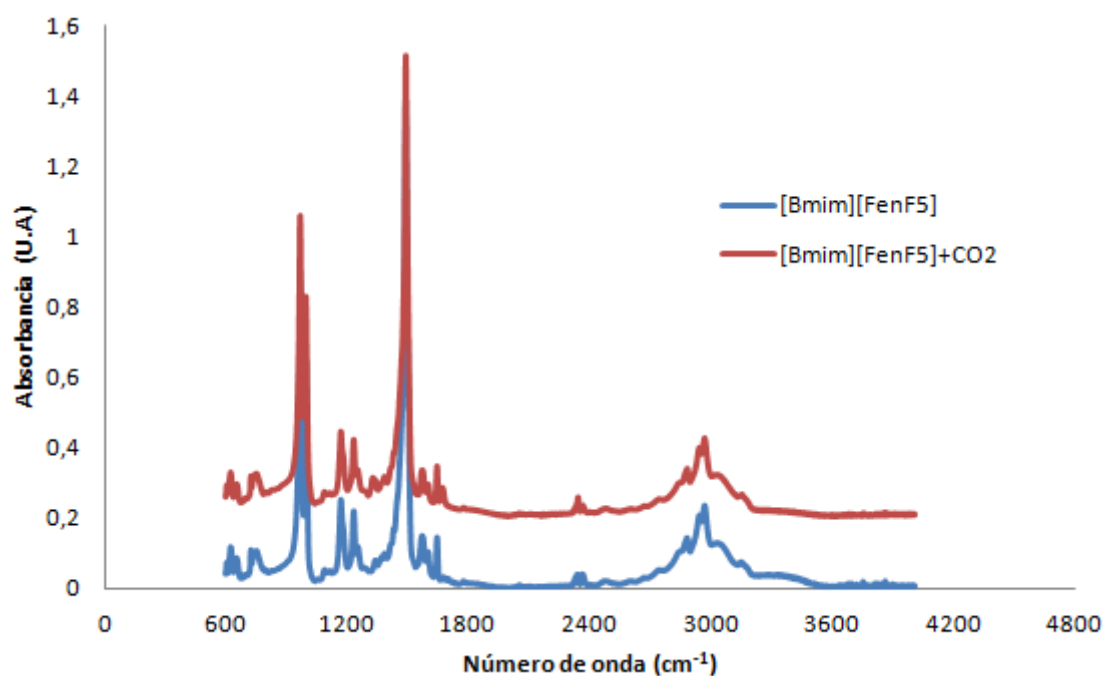


**Figura 3.4-** Propuesta para la reacción de CO<sub>2</sub> con el fenol



**Figura 3.5-** Espectro infrarrojo del [Bmim][Fen] y del [Bmim][Fen]+CO<sub>2</sub>

Observando en la figura 3.6 los espectros del [Bmim][FenF<sub>5</sub>] antes y después de la captura de CO<sub>2</sub>, se verifica que no ha habido cambios en su estructura molecular. Esto corrobora el resultado presentado en la tabla 3.6, ocasionado probablemente, por su elevada viscosidad.



**Figura 3.6-** Espectro infrarrojo del [Bmim][FenF<sub>5</sub>] y del [Bmim][FenF<sub>5</sub>]+CO<sub>2</sub>

### 3.2.2 Captura de CO<sub>2</sub> a presión

En las figuras 3.7 se ilustran la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> por parte de los LIs seleccionados, a 5bar y a 10bar. Para efecto de comparación, también se llevó a cabo la captura usando una solución acuosa de amina, específicamente de la Monoetanolamina (MEA) (50% MEA-50% Agua), tal y como se emplea habitualmente de modo industrial.

Para ambas presiones, el mejor resultado en la captura de CO<sub>2</sub> lo refleja la MEA, algo lógico, puesto que se trata de una disolución de MEA, lo cual le confiere una menor viscosidad y por tanto menores problemas difusionales y de contacto. En este caso la captura de CO<sub>2</sub> se produce de forma rápida, sin embargo, en el caso de los LIs sintetizados se observa que la velocidad de captura es inferior. Por otro lado, se advierte que mientras la MEA prácticamente llega a sus valores máximos de captura en el tiempo representado (4644,5s), los LIs se encuentran lejos de alcanzar el estado estacionario. Esto indica que su capacidad de captura sería mayor a la obtenida a partir de estos estudios.

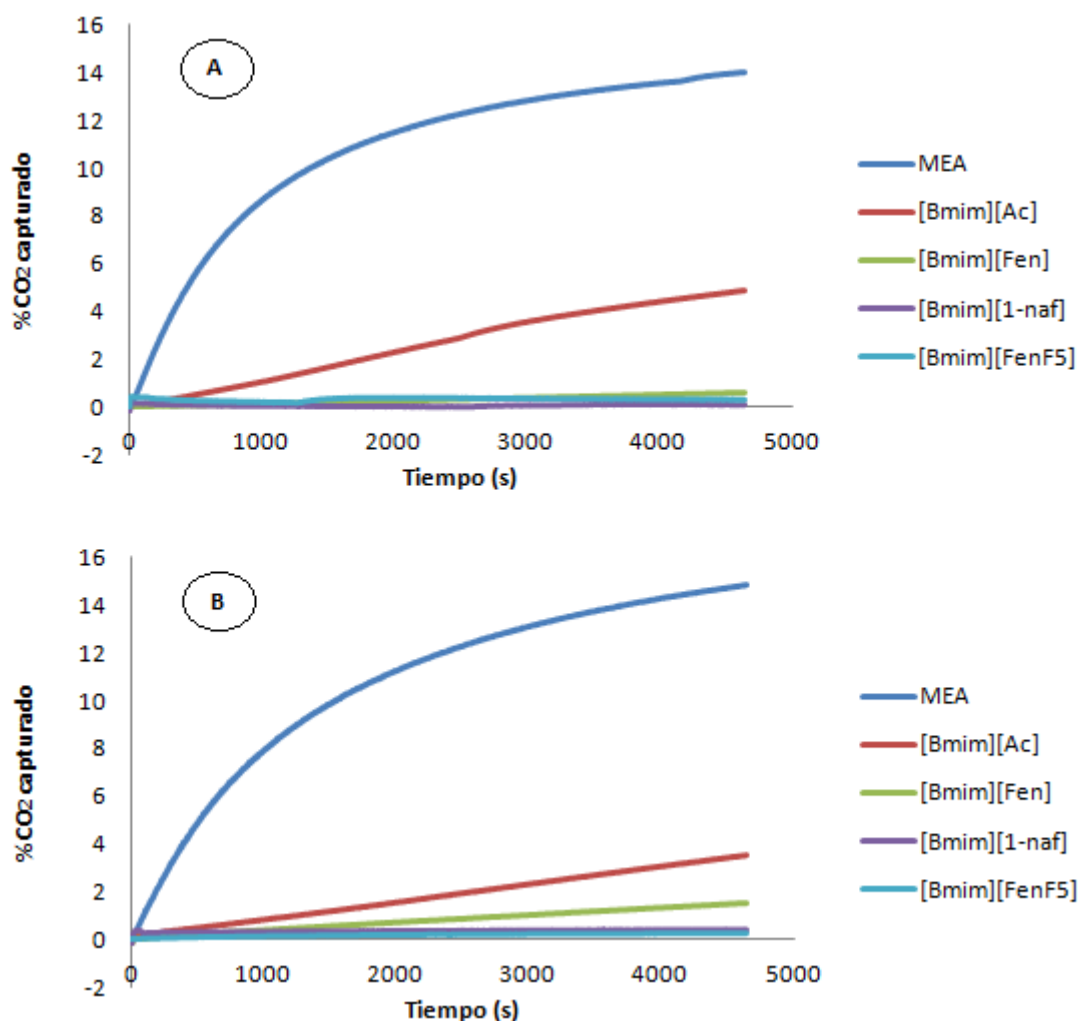


Figura 3.7- Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> por los líquidos iónicos seleccionados, a 5bar(A) y 10bar(B)

La tabla 3.7 muestra la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> por mol de LI tanto a 5bar como a 10bar. Se observa que con el aumento de la presión, aumenta la capacidad de captura. Dicha relación se hace más acentuada en el caso del [Bmim][1-naf], ya que para  $\Delta P=5\text{bar}$  se absorbe 3 veces más el CO<sub>2</sub> (de 0,00904 mol CO<sub>2</sub>/mol LI pasa a 0,0297 mol CO<sub>2</sub>/mol LI) .

**Tabla 3.7-** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> por los líquidos iónicos seleccionados a 5bar y 10bar

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

Sin embargo, a 5bar el [Bmim][Ac] y el [Bmim][FenF<sub>5</sub>] presentan capacidad de captura superior que a 10bar (1,40 y 1,19 veces más, respectivamente), aspecto sorprendente puesto que indica el no cumplimiento de la relación entre la presión y la capacidad de captura. Esto hizo pensar que podrían existir problemas difusionales y de contacto provocados por la viscosidad de los LIs. En la tabla 3.8 se muestran las masas utilizadas de todos los LIs para el estudio de captura de CO<sub>2</sub> a ambas presiones. Efectivamente, se verifica que en el caso del [Bmim][Ac] a 5bar se ha usado menos masa (437,75mg) en relación a la masa usada a 10bar y en el caso del [Bmim][FenF<sub>5</sub>] se ha utilizado una diferencia de 799,77mg. A pesar de haberse intentado mantener constante el volumen de líquido iónico en cada experiencia de captura para evitar los problemas mencionados anteriormente, no fue posible en algunos casos debido a la viscosidad y a las cantidades de las que se disponía.

**Tabla 3.8-** Masas utilizadas de los líquidos iónicos en la experiencia de captura de CO<sub>2</sub> a 5bar y 10bar

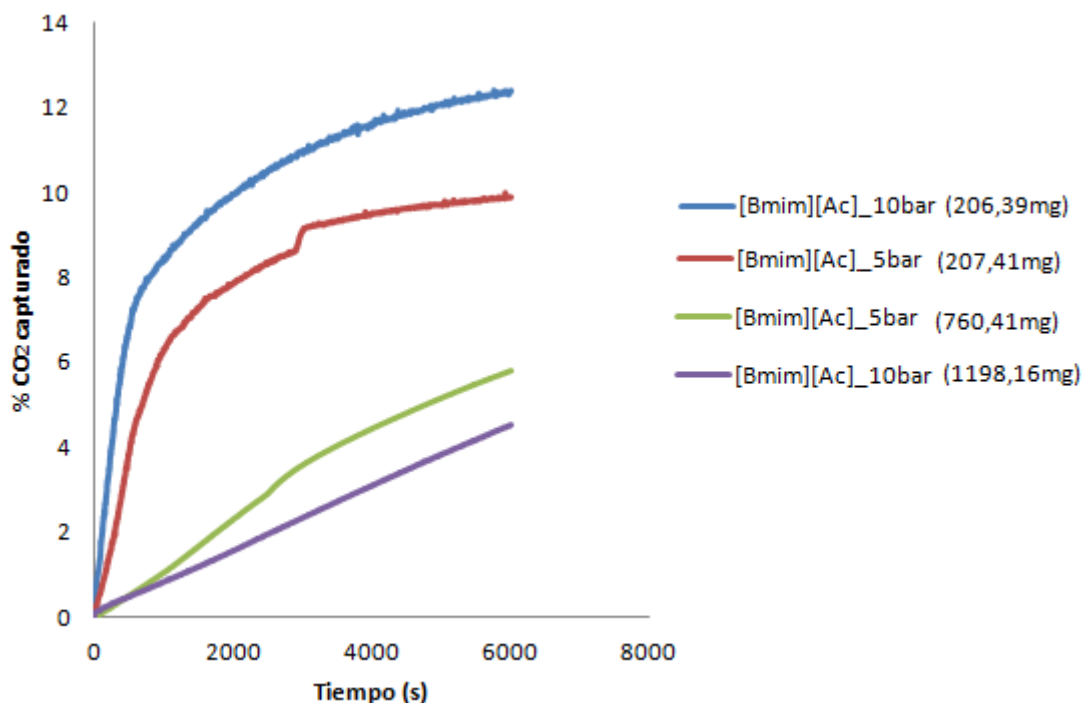
LI	Masa LI (mg), 5bar	Masa LI (mg), 10bar
MEA	1001,93	1023,60
[Bmim][Ac]	760,41	1198,16
[Bmim][Fen]	1155,50	1064,99
[Bmim][1-naf]	610,90	630,81
[Bmim][FenF <sub>5</sub> ]	442,57	1242,34

Con objeto de comprobar el efecto de la masa de LI en la captura de CO<sub>2</sub>, se plantearon nuevos experimentos de captura a presión para el [Bmim][Ac] utilizando una masa constante y considerablemente inferior (del orden de 200mg) a las empleadas anteriormente (tabla 3.8).

En la figura 3.9 se muestra el efecto de la masa de LI sobre la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> para el [Bmim][Ac] a diferentes presiones (5bar y 10bar). Se puede advertir que una disminución de la masa provoca un aumento significativo del



% CO<sub>2</sub> capturado (de 4,09% y 7,9%, a 5bar y 10bar respectivamente). Así mismo se puede observar que para masas pequeñas se cumple la relación entre presión y capacidad de captura. En la tabla 3.9 se recopila la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> a ambas presiones expresas en mol CO<sub>2</sub>/mol LI para este experimento.



**Figura 3.8-** Capacidad de captura de CO<sub>2</sub> por el [Bmim][Ac] a 5bar y 10bar usando diferentes masas de líquido iónico

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

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

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que el efecto de la masa de LI juega un papel clave sobre la captura de CO<sub>2</sub>, ya que influye directamente sobre la difusión del CO<sub>2</sub> en el LI. Esto hace pensar que la capacidad de captura de los líquidos iónicos presentados en este apartado (tabla 3.7) habría sido superior caso de haberse empleado masas inferiores.

La discrepancia en la relación entre presión y capacidad de captura, no se ha observado únicamente en el [Bmim][Ac] y en el [Bmim][FenF<sub>5</sub>] a 5bar y 10 bar. Sino también se observa que las capacidades de captura de CO<sub>2</sub> por los varios LIs han reflejado ser mayores a presión atmosférica que a 5bar y 10bar (tablas 3.6 y 3.7). Dicha contradicción posiblemente se deba al sistema experimental utilizado en cada caso. A presión atmosférica el CO<sub>2</sub> ha sido borboteado directamente sobre el LI, acompañado de agitación, y por consiguiente de un mejor contacto y menores problemas difusionales. En el caso de las presiones a 5bar y 10bar, ha habido

ausencia de agitación debido a que el sistema experimental no lo permitía, ocasionando posibles problemas de difusión. Así, se observa que no sólo la masa de LI usada influye en la capacidad de captura sino también el tipo de contacto entre el LI y el CO<sub>2</sub>

## 4- CONCLUSIONES

En el presente proyecto se ha estudiado la aplicabilidad de los líquidos iónicos para la captura de CO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos han dado lugar a una serie de conclusiones que se presentan a continuación:

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



---

## 5- BIBLIOGRAFÍA

---

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

Anderson, J.L., Dixon, J.K., Muldoon, M.J., Brennecke, J.F., Maginn, E.J., Ionic liquids as CO<sub>2</sub> capture media. In: Presented at CHEMRAWN-XVII—Conference on GREENHOUSE GASES Mitigation and Utilization, Western Cape Province, South Africa, (2007).

Arenillas de la Puente, A., Separación de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> por adsorción, Instituto Nacional del Carbón, CSIC, INCAR-CSIC, Oviedo (2006).

Ballesteros, J., Dopazo, César., Sabugal, S., García, F., Martínez, R., Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, Seminario permanente en tecnologías energéticas, España, (2007).

Bellona Report, Amines used in CO<sub>2</sub> capture- Health and Environmental Impacts, Oslo, Norway, (2009).

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

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

Camper, D., Bara, J., Gin, D., Nobel Room-Temperature ionic liquid-amine solutions:tunable solvents for efficient and reversible capture of CO<sub>2</sub>, Ind. Eng. Chem., 47 (2008) 8496-8498.

Carvalho, P., Alvarez, V., Schroder. B., Gil, A., Marrucho, I., Aznar, M., Santos, Luís., Coutinho, J., Specific Solvation Interactions of CO<sub>2</sub> on Acetate and Trifluoroacetate Imidazolium Based Ionic Liquids at High Pressures, J. Phys. Chem, 113 (2009) 6803-6812.

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

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

CO<sub>2</sub>Now.org. Annual Data|Atmospheric CO<sub>2</sub>. [Fecha de consulta:5-02-2012]. Disponible en URL: <http://co2now.org/>.

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

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

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

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

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

Gimeno, M.P., Marco, P., Mayora, M.C, Andrés J.M., Estudio de la solubilidad de CO<sub>2</sub> en LIs, XI Reunión del Grupo especial del carbón, (2010) 1-72.

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

Gupta, M., Coyle, I., Thambimuthu, K., CO<sub>2</sub> capture technologies and opportunities in Canada, 1<sup>st</sup> Canadian CC&S Technology Roadmap Workshop, Calgary, Alberta, Canada, (2003).

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

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

Hasib-ur-Rahman, M., Siaj, M., Larachi, F., Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture-Development and progress, *Chem. Eng. Process.*, 49 (2010) 313-322.

Herzog, H., Drake, E., Adams, E., CO<sub>2</sub> Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change. Energy Laboratory, Massachusetts Institute of Technology. Cambridge, (1997).

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

Icoitma, Ilustre Colegio Oficial de la Ingeniería Técnica Minera de la Provincia de Ciudad Real. Endesa inicia la construcción de una planta de captura CO<sub>2</sub> con calizas [En línea]. Actualizada:01-09-2010. Fecha de consulta:10-04-2012. Disponible en URL: <http://icoitma.com/noticia-detalle.php?recordID=511>.

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

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

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

Morales, H., Torres, Cristian., Tecnologías de captura y secuestro de CO<sub>2</sub>. Pontificia Universidad Catolica de Chile, Chile, (2008).

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

Sánchez, L., Meindersma, G., de Haan, A., Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO<sub>2</sub> absorption, *Chem. Eng. Res. Des.*, 85 (2007) 31-39.

Santos de Carvalho, L., Bello, S., Lima, Y., Cruz, I., Dias, W., Santana, M., Andrade, A., Estudo da tecnologia de separação do CO<sub>2</sub> de gases industriais por absorção com Monoetanolamina-MEA. IV Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás (4o PDPETRO), Campinas, SP, (2007).

Shiflett, M., Yokozeki, A., Solubilities and diffusivities of carbon dioxide in ionic liquids: [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][BF<sub>4</sub>], *Ing. Eng. Chem.*, 44 (2005) 4453-4464.

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

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

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

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

Wang, C., Luo, H., Li, H., Zhu, X., Yu, B., Dai, S., Tuning the Physicochemical Properties of Diverse Phenolic Ionic Liquids for Equimolar CO<sub>2</sub> Capture by the substituent on the Anion, J. Chem. Eur, 18 (2012) 2153-2160.

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

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

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