

6-ANEXOS

ANEXO A- TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO₂

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

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

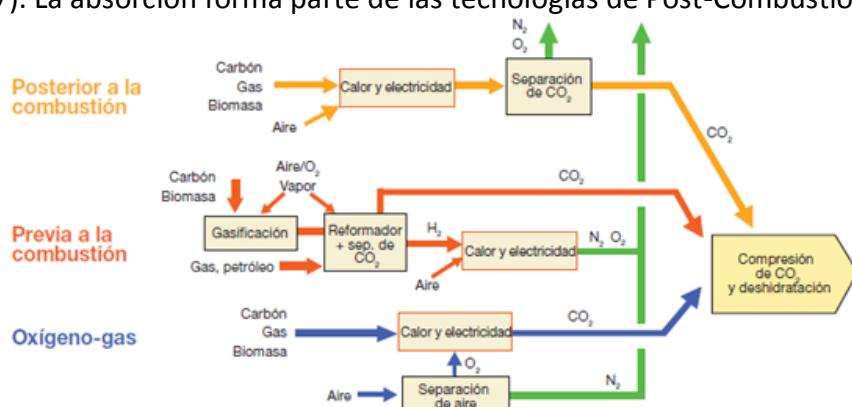


Figura A.1- Visión general de los procesos y de los sistemas de captación de CO₂ (IPCC, 2005)

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

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

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

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

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

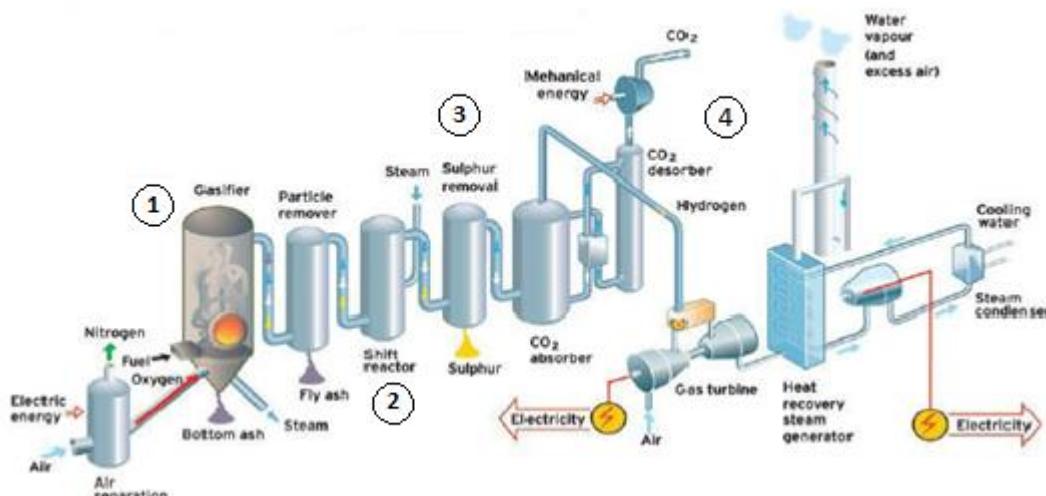


Figura A.2- Diseño planta con tecnología de captura de Pre-combustión
(Morales & Torres, 2008)

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

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

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

A.2.1 Absorción química

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

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

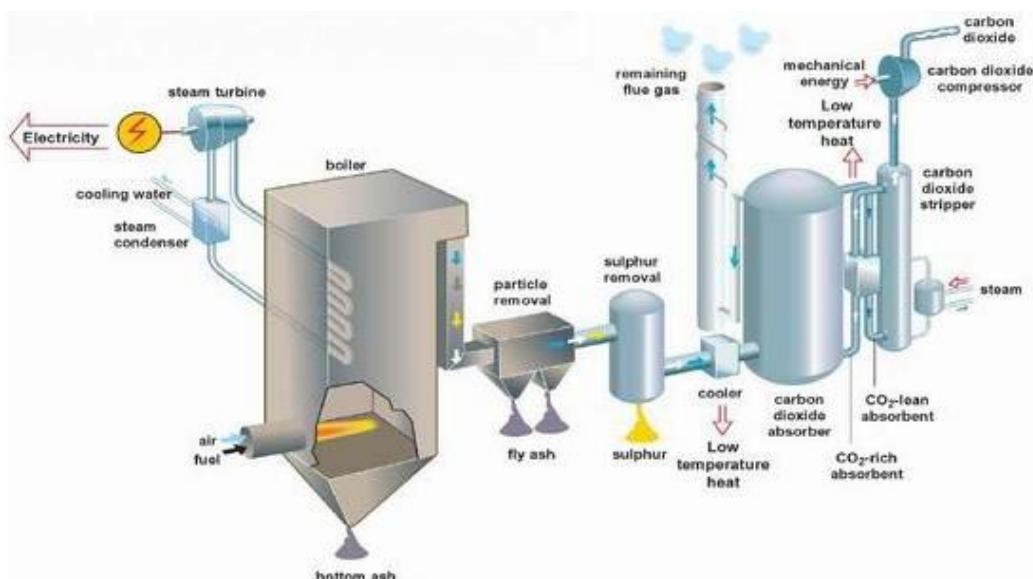


Figura A.3- Diseño planta con tecnología de captura de Pos-Combustión (absorción química) (RMCM)

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

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

A.2.2 Ciclo de Calcinación-Carbonatación

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



Reacción A.1

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

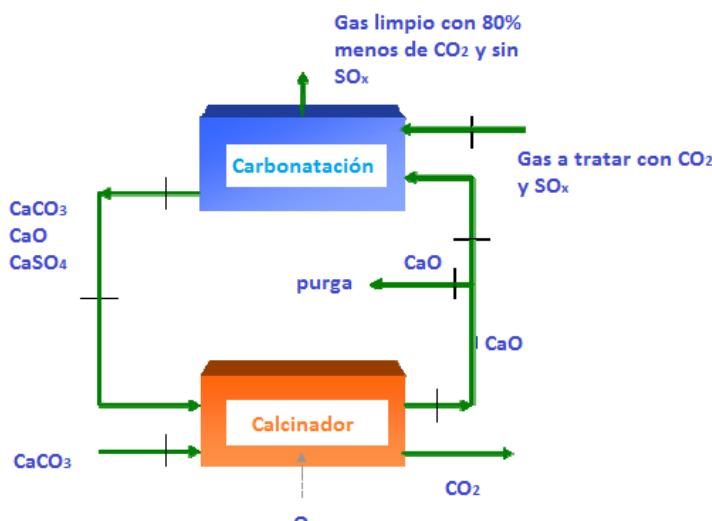


Figura A.4- Diseño del proceso de Calcinación-Carbonatación (icoitma)

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

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

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

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

A.2.3 Adsorción física

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

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

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

A.2.4 Destilación criogénica

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

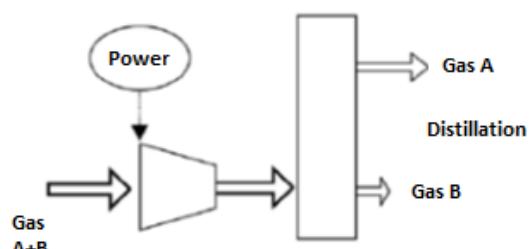


Figura A.5- Esquema básico de la destilación criogénica.
(Morales & Torres, 2008)

A.3 Captura Oxígeno-Gas u Oxi-Combustión

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

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

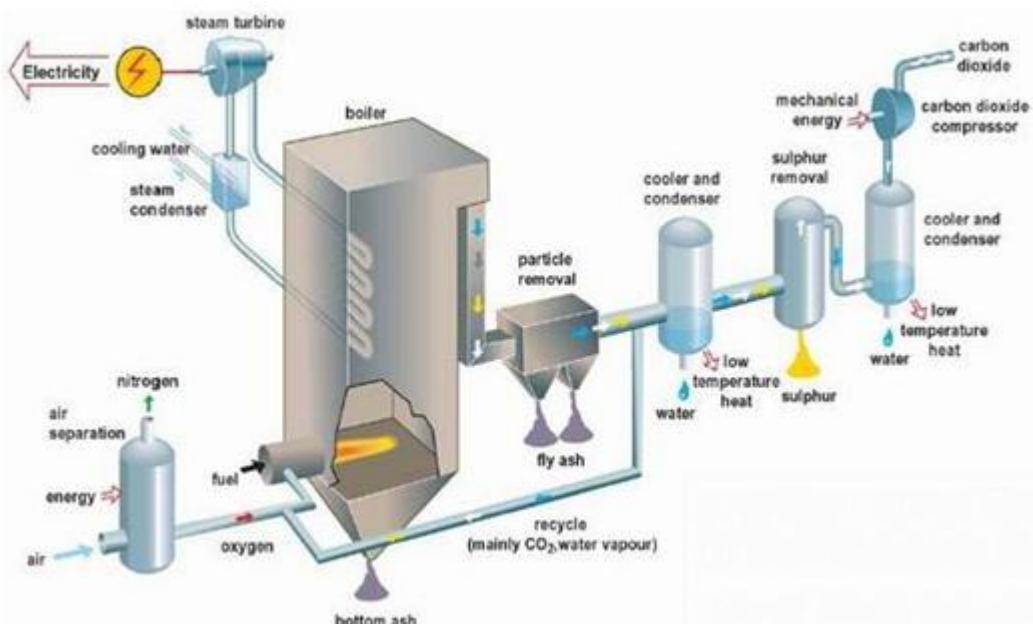


Figura A.6- Diseño planta con tecnología de captura de Oxi-Combustión (RMCM)

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

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

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

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

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

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

Como ya se ha comentado anteriormente en el anexo A, el proceso de absorción química es la técnica que más se utiliza en la actualidad para la captura de CO₂ presente en los gases de combustión, mediante el empleo de disoluciones acuosas de aminas. A pesar de que el uso de aminas es una tecnología eficiente y que se ha empleado en la industria durante más de un siglo (Bellona, 2009), presenta algunas desventajas que la hacen menos competitiva. Por esta razón, ha ganado interés el estudio de nuevos solventes capaces de absorber el CO₂ que se encuentra en los gases de combustión, y que a su vez resuelvan las desventajas del proceso con aminas. En este campo, los líquidos iónicos (LIs) han demostrado ser solventes potenciales para la captura de CO₂. Para ello se han realizado estudios de solubilidad de diferentes gases en diversos LIs mostrando que, en general, los LIs tienen baja solubilidad para el H₂, O₂, N₂, Ar y CO y alta solubilidad para el CO₂, NH₃ y SO₂ (Santos *et al.* 2007)

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

B.1 Solventes a base de aminas

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

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

Aminas primarias	Monoetanolamina(MEA) <chem>H2NCH2OH</chem> Diglicolaminas (DGA) <chem>H2NCH2CH2OCH2CH2OH</chem>	Aminas secundarias	Dietanolamina (DEA) <chem>HOCH2NHCH2OH</chem> Diisopropenolamina (DIPA) <chem>CH3CH(OH)CH2NHCH2CH(OH)CH3</chem>	Aminas terciarias	Metildiethanolamina (MDEA) <chem>HOCH2N(CH3)CH2OH</chem> Trietanolamina (TEA) <chem>HOCH2N(CH2OH)2CH2OH</chem>

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

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

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

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

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

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

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

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

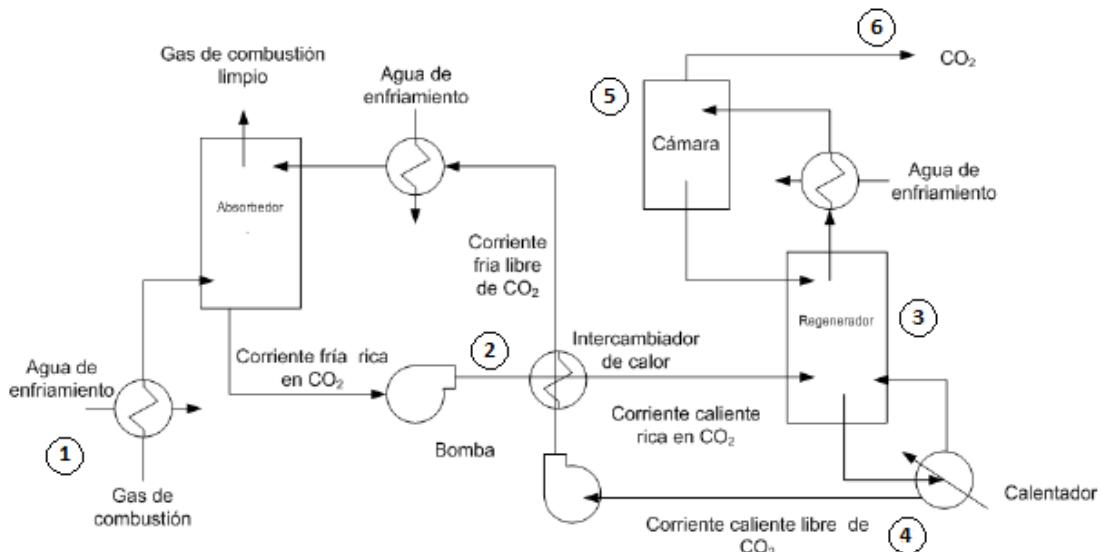


Figura B.1- Esquema del proceso de absorción química (CIAJ, 2009)

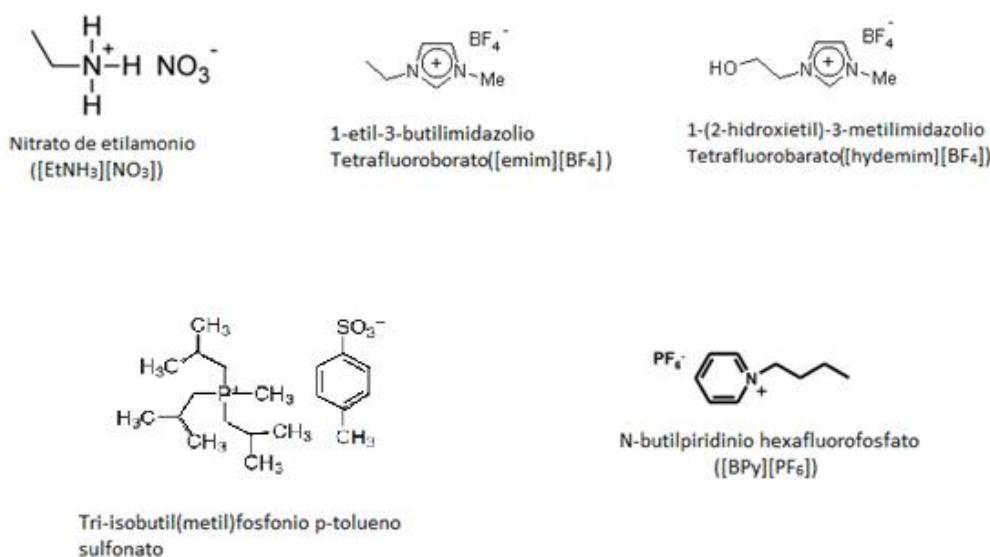
A pesar de que el uso de aminas ha demostrado ser un método eficiente en la captura de CO₂, existen desventajas en su implementación que hace que se requiera una mejora de dicho proceso. De forma general, dichas desventajas pueden resumirse del siguiente modo:

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

B.2 Líquidos Iónicos (LIs)

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

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

**Figura B.2- Ejemplos de líquidos iónicos**

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

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

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

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

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

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

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

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

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

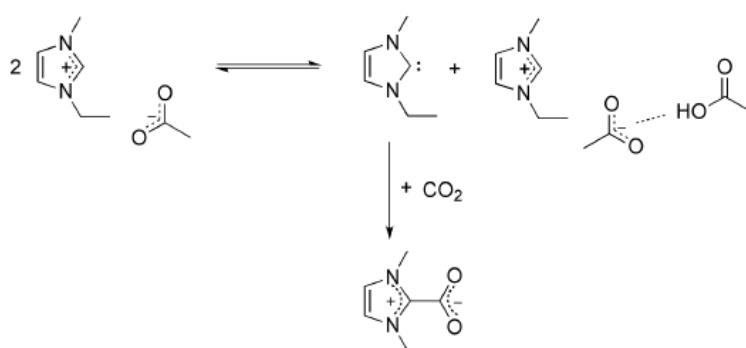


Figura B.3- Propuesta para la reacción de CO₂ con el [Bmim][Ac]

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

ANEXO C- REACTIVOS UTILIZADOS

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

Tabla C.1- Especificaciones de los reactivos sólidos utilizados

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

Tabla C.2- Especificaciones del reactivo gaseoso utilizado

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

Tabla C.3- Especificaciones de los reactivos líquidos utilizados

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

ANEXO D- TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

D.1 Cromatografía iónica

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

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

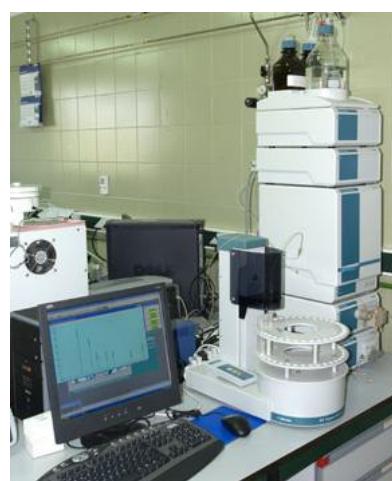


Figura D.1- Cromatógrafo iónico

D.2 Análisis elemental

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

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



Figura D.2- Equipo para análisis elemental

D.3 Espectroscopía infrarroja

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

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



Figura D.3- Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fouier

D.4 Termogravimetría

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

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

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



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

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



Figura D.5- Termobalanza a presión

7- ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Lista de figuras

Figura 1- Distribución de las emisiones mundiales de CO ₂ por sector en el 2006	Erro!
Marcador não definido.	
Figura 2- Representación esquemática de las tecnologías de captura de CO ₂	Erro!
Marcador não definido.	
Figura 2.1- Síntesis de líquidos iónicos por la reacción de metátesis con NaCH ₃ COO	
.....	Erro! Marcador não definido.
Figura 2.2- Síntesis de líquidos iónicos por la reacción de metátesis con Ag ₂ O...	Erro!
Marcador não definido.	
Figura 2.3- Sistema experimental para la captura de CO ₂ a presión y a temperatura ambiente	Erro! Marcador não definido.
Figura 2.4- Sistema experimental para la captura de CO ₂ a diferentes presiones	Erro!
Marcador não definido.	
Figura 2.5- Condiciones de operación para la captura de CO ₂ a diferentes presiones	
.....	Erro! Marcador não definido.
Figura 3.1- Termogramas de los líquidos iónicos seleccionados ..	Erro! Marcador não definido.
Figura 3.2- Espectro infrarrojo del [Bmim][Ac] y del [Bmim][Ac]+CO ₂	Erro! Marcador não definido.
Figura 3.3- Espectro infrarrojo del [Bmim][1-naf] y del [Bmim][1-naf]+CO ₂	Erro!
Marcador não definido.	
Figura 3.4- Propuesta para la reacción de CO ₂ con el fenol	Erro! Marcador não definido.
Figura 3.5- Espectro infrarrojo del [Bmim][Fen] y del [Bmim][Fen]+CO ₂	Erro!
Marcador não definido.	
Figura 3.6- Espectro infrarrojo del [Bmim][FenF ₅] y del [Bmim][FenF ₅]+CO ₂	Erro!
Marcador não definido.	
Figura 3.7- Capacidad de captura de CO ₂ por los líquidos iónicos seleccionados, a 5bar(A) y 10bar(B).....	Erro! Marcador não definido.
Figura 3.8- Capacidad de captura de CO ₂ por el [Bmim][Ac] a 5bar y 10bar usando diferentes masas de líquido iónico	Erro! Marcador não definido.
Figura A.1- Visión general de los procesos y de los sistemas de captación de CO ₂ .	31
Figura A.2- Diseño planta con tecnología de captura de Pre-Combustión	32
Figura A.3- Diseño planta con tecnología de captura de Pos-Combustión (absorción química)	33

Figura A.4- Diseño del proceso de Calcinación-Carbonatación	34
Figura A.5- Esquema básico de la destilación criogénica.....	35
Figura A.6- Diseño planta con tecnología de captura de Oxi-Combustión	36
Figura B.1- Esquema del proceso de absorción química.....	41
Figura B.2- Ejemplos de líquidos iónicos	42
Figura B.3- Propuesta para la reacción de CO ₂ con el [Bmim][Ac]	44
Figura D.1- Cromatógrafo iónico	47
Figura D.2- Equipo para análisis elemental	48
Figura D.3- Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fouier	49
Figura D.4- Termobalanza con calorimetría diferencial de barrido (TGA-DSC).....	50
Figura D.5- Termobalanza a presión	50

Lista de tablas

Tabla 2.1- Disolventes utilizados en la síntesis de los líquidos iónicos por la reacción de metátesis con NaCH ₂ COO.....	Erro!	Marcador não definido.
Tabla 2.2- Compuestos de partida con sus respectivos valores de pK _a y líquidos iónicos sintetizados.....	Erro!	Marcador não definido.
Tabla 3.1- Pureza de los líquidos iónicos sintetizados por la reacción de metátesis con NaCH ₃ COO.....	Erro!	Marcador não definido.
Tabla 3.2- Pureza de los líquidos iónicos sintetizados por la reacción de metátesis con Ag ₂ O	Erro!	Marcador não definido.
Tabla 3.3- Pureza del [Bmim][HQ] y del [Bmim][PC] sintetizados por otras alternativas de síntesis	Erro!	Marcador não definido.
Tabla 3.4- Temperatura onset de los líquidos iónicos seleccionados	Erro!	Marcador não definido.
Tabla 3.5- Resultados del análisis elemental de los líquidos iónicos seleccionados	Erro!	Marcador não definido.
Tabla 3.6- Capacidad de captura de CO ₂ por los líquidos iónicos seleccionados a presión atmosférica	Erro!	Marcador não definido.
Tabla 3.7- Capacidad de captura de CO ₂ por los líquidos iónicos seleccionados a 5bar y 10bar	Erro!	Marcador não definido.

Tabla 3.8- Masas de los LIs utilizados para la experiencia de captura de CO ₂ a 5bar y 10bar	Erro! Marcador não definido.
Tabla 3.9- Capacidad de captura del [Bmim][Ac] a 5bar y 10bar usando una masa de líquido iónico del orden de 200mg	Erro! Marcador não definido.
Tabla A.1- Ventajas y desventajas de las diferentes tecnologías de captura de CO ₂	37
Tabla B.1- Solventes a base de aminas utilizados para la absorción química de CO ₂ de las corrientes gaseosas.....	39
Tabla C.1- Especificaciones de los reactivos sólidos utilizados.....	45
Tabla C.2- Especificaciones del reactivo gaseoso utilizado	45
Tabla C.3- Especificaciones de los reactivos líquidos utilizados	46

