



Universidad
Zaragoza

Proyecto Fin de Carrera

Solidificación de Aminoácidos en la Captura de CO₂

Tomo1/2: Memoria

Autor

Irene Gallo Stampino Martínez-Berganza

Director

Dr. Philip L.Fosbøl

PONENTE

Dr. Rafael Bilbao Duñabeitia

Escuela de Ingeniería y Arquitectura (EINA)

2012

Agradecimientos.

Este estudio sirve como mi proyecto final de carrera para completar mis estudios en Ingeniería Química de la Universidad de Zaragoza. Este proyecto es el resultado de mi trabajo en el periodo comprendido entre Febrero y Julio de 2012 en el Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica en el CERE (Center of EnergyResourcesEngineering) de la Technical University of Denmark (DTU).

Estamemoria contiene información acerca de las técnicas empleadas en la captura de CO₂ y especialmente de los disolventes (como los aminoácidos) empleados en la absorción de CO₂. El objetivo de este trabajo es el estudio de la solidificación de algunos glicinatos a utilizar en la captura del dióxido de carbono.

Me gustaría dar las gracias a mi supervisor Philip Fosbøl por su apoyo y feedback, y por enseñarme cómo mejorar mi trabajo y cómo tener una mentalidad abierta, y a mi ponente Rafael Bilbao por ayudarme a la hora de presentar el proyecto en la Universidad de Zaragoza y por apoyarme a la hora de tener una experiencia académica en el extranjero. Además también agradecer a Zacarias Tecle por su ayuda en el laboratorio y a Martin Bjørner por su amabilidad y su ayuda a la hora de revisar el trabajo hecho. También me gustaría dar las gracias a mi familia y amigos por su apoyo constante y por escucharme en todo momento.

Solidificación de aminoácidos en la captura de CO₂.

Resumen.

Los procesos de captura de CO₂ son muy importantes ya que permiten reducir las emisiones de CO₂ a la atmósfera, por ejemplo las que realizan las plantas de producción de energía. Los aminoácidos son unos compuestos químicos que se pueden utilizar para la absorción de CO₂ y que pueden ayudar a mejorar la captura de CO₂. La solidificación de estas especies en los sistemas de absorción empleados para capturar el CO₂ puede ser un problema importante al poder dañar el equipo, o un beneficio, ya que se podría emplear para aumentar la captura del dióxido de carbono.

Por ello es importante conocer en qué condiciones puede tener lugar la solidificación. La solidificación puede provenir de la congelación o de la precipitación. Por ello en este trabajo se han determinado los puntos de congelación y solubilidades con el fin de determinar la solidificación de los aminoácidos. Se utilizan aminoácidos como el glicinato de sodio y el glicinato de potasio, ambos solventes acuosos puros, y soluciones con carga de CO₂. El intervalo de concentración analizado fue de 0 a 83 % en peso de aminoácido. Se analizaron los siguientes sub-sistemas: glicina-agua, hidróxido de sodio-glicina-agua, hidróxido de potasio-glicina-agua. Además se analizaron los siguientes sistemas con carga de CO₂: bicarbonato de sodio-glicina-agua, bicarbonato de potasio-glicina-agua, bicarbonato de sodio-hidróxido de sodio-glicina-agua y bicarbonato de potasio-hidróxido de potasio-glicina-agua. Finalmente también se analizó una solución de piperazina cargada de bicarbonato de potasio.

Se prepararon más de 400 soluciones realizando experimentos para un intervalo de temperatura de -35°C a 100°C. Para ciertas muestras se obtuvo información adicional sobre la estructura del cristal empleando técnicas como la difracción por rayos X y microscopía óptica.

Los puntos de congelación y solubilidades fueron más fáciles de obtener para los sistemas con potasio comparado con los sistemas con sodio. Algunos puntos de congelación no pudieron ser medidos debido a su aspecto viscoso, que no es una propiedad deseada para la captura de CO₂. En cuanto a la viscosidad, observada visualmente, fue aproximadamente la misma tanto para los sistemas con sodio como para los de potasio.

Se puede concluir que añadiendo CO₂ el punto de congelación aumenta, por lo que la solidificación de los glicinatos ocurrirá a mayores temperaturas cuanta más cantidad de dióxido de carbono se considere.

Las soluciones realizadas con piperazina (PZ) precisaron de más tiempo para poder ser analizadas. Se prepararon tres solventes distintos: 2.2 molal PZ, 3.6 molal PZ y 4.6 molal KHCO₃. Durante el análisis de estos tres sistemas se observaron diferentes comportamientos de solidificación y distintas fases, comparando los mismos con los sistemas con potasio.

En el tomo 2/2 (versión en inglés) se puede encontrar una información más amplia acerca del trabajo realizado en el laboratorio y de los resultados y observaciones obtenidos. De todas formas en el presente tomo, 1/2, se han tratado las ideas fundamentales para la comprensión y seguimiento del trabajo realizado.

Índice.

1. Introducción y objetivos.....	- 1 -
1.1. Introducción.	- 1 -
1.2. Los glicinatos como solventes.	- 3 -
1.3. Objetivos.....	- 4 -
2. Método experimental.	- 5 -
2.1. Punto de congelación (freezingpoint).	- 5 -
2.2. Solubilidad.....	- 10 -
3. Resultados.....	- 11 -
3.1. Sistema glicina-agua.	- 11 -
3.2. Sistemas con hidróxido de sodio y bicarbonato de sodio.....	- 12 -
3.2.1. Sistemas hidróxido de sodio-glicina-agua ($\text{NaOH-Gly-H}_2\text{O}$).	- 12 -
3.2.2. Sistemas bicarbonato de sodio-glicina-agua ($\text{NaHCO}_3\text{-Gly-H}_2\text{O}$).	- 14 -
3.2.3. Sistema bicarbonato de sodio- hidróxido de sodio-glicina-agua. ($\text{NaHCO}_3\text{-NaOH-Gly-H}_2\text{O}$).	- 16 -
3.3. Sistemas con hidróxido de potasioy bicarbonato de potasio.	- 17 -
3.3.1. Sistema hidróxido de potasio-glicina-agua ($\text{KOH-Gly-H}_2\text{O}$).	- 17 -
3.3.2. Sistema bicarbonato de potasio-glicina-agua ($\text{KHCO}_3\text{-Gly-H}_2\text{O}$).	- 19 -
3.3.3. Sistema bicarbonato de potasio-hidróxido de potasio-glicina-agua ($\text{KHCO}_3\text{-KOH-Gly-H}_2\text{O}$).	- 20 -
3.4. Comparación entre los sistemas con sodio y los de potasio.	- 22 -
3.5. Piperazina.	- 24 -
4. Resumen y conclusiones.	- 27 -
4.1. Resumen.	- 27 -
4.2. Conclusiones.	- 28 -
5. Referencias.	- 31 -

1. Introducción y objetivos.

1.1. Introducción.

En la actualidad el cambio climático es uno de los problemas más relevantes a nivel global debido al incremento de los gases de efecto invernadero (GHG), siendo uno de los más relevantes el dióxido de carbono (CO₂). Aunque en altas concentraciones el dióxido de carbono puede ser asfixiante y peligroso para la salud humana, es benigno en bajas concentraciones y por eso es tratado en algunas actividades industriales [1].

La actividad más importante que genera emisiones de CO₂ es la generación de energía, la cual se obtiene en gran medida a través de combustibles fósiles como gas natural o carbón. La UNEP (United Nations Environment Programme) recoge en un informe [2] que “globalmente, las emisiones de CO₂ relacionadas con la energía se han incrementado en 145 veces desde 1850- desde 200 millones de toneladas hasta 29000 millones de toneladas al año- y se espera que incrementen otro 54% para 2030”.

Para luchar contra el cambio climático se precisan una serie de políticas con el fin de reducir los gases de efecto invernadero, como se explica en el informe del IPCC [3]. Para poner límites a las emisiones de los GHG se plantearon una serie de protocolos: el Protocolo de Kyoto (1997) y ‘The Greenhouse Gas Protocol’ (1998) [4], entre otros. Si se continúa gastando combustibles fósiles a la misma velocidad a la que se hace ahora, no se podrá combatir el cambio climático. Para ello se pusieron en práctica varias medidas [5]:

- Mejorar la eficiencia energética y reducir la demanda de energía.
- Usar energías renovables (solar, eólica, térmica, geotérmica, biomasa, etc.).
- Usar energía nuclear.
- Captura y almacenamiento de CO₂(CO₂ capture and storage, CCS).

Se ha determinado que las energías renovables no serán suficientes para reemplazar a los combustibles fósiles a corto-medio plazo. Dado que con las tres primeras medidas no es posible reducir las emisiones de CO₂, la alternativa a desarrollar es la captura y almacenamiento de dióxido de carbono (CCS).

La captura y almacenamiento de CO₂(CCS) proporciona información acerca de las tecnologías de captura del dióxido de carbono emitido por las industrias antes de entrar a la atmósfera, comprimiéndolo y almacenándolo en formaciones geológicas seguras garantizando que el CO₂ se quede almacenado. Esta tecnología cuenta con tres partes: captura, transporte y almacenamiento [6].

En la actualidad la CCS no está integrada a gran escala debido a sus altos costes, por lo que se necesita implementar una optimización económica para hacerla más asequible; además se pretende minimizar la energía requerida para la captura del dióxido de carbono y mejorar la eficiencia de los procesos. Una razón por la que la sociedad y las industrias se beneficiarían de la captura de CO₂ es que cuanto más rápido se entienda una tecnología ésta crecerá más rápido y su precio decrecerá, como explican Hawkins et al. en el informe “What do about coal” [7].

Además, la implementación rápida de una tecnología adecuada permitirá el uso de combustibles fósiles sin emitir CO₂ a la atmósfera más allá de los límites tolerables [8].

En cuanto a las técnicas para la captura de CO₂ en combustión existen varios tipos de tecnologías que pueden ser utilizadas en diferentes partes del proceso, siendo: pre-combustión, oxy-fuel combustión y post-combustión. Este estudio se centra en las técnicas de post-combustión. Existen varias técnicas de post-combustión para separar el dióxido de carbono del resto de gases: absorción química [9], carbonatación/calcinación [10-13], adsorción [11, 14], y membranas [1, 11, 14, 15]. Otras técnicas menos empleadas, debido a su alto coste, son la destilación criogénica [11], sistemas con microalgas [14], y sistemas basados en enzimas [15].

En el presente trabajo se considera la absorción química. En la Figura 1.1 se muestra el esquema de un proceso de separación utilizando una amina como solvente.

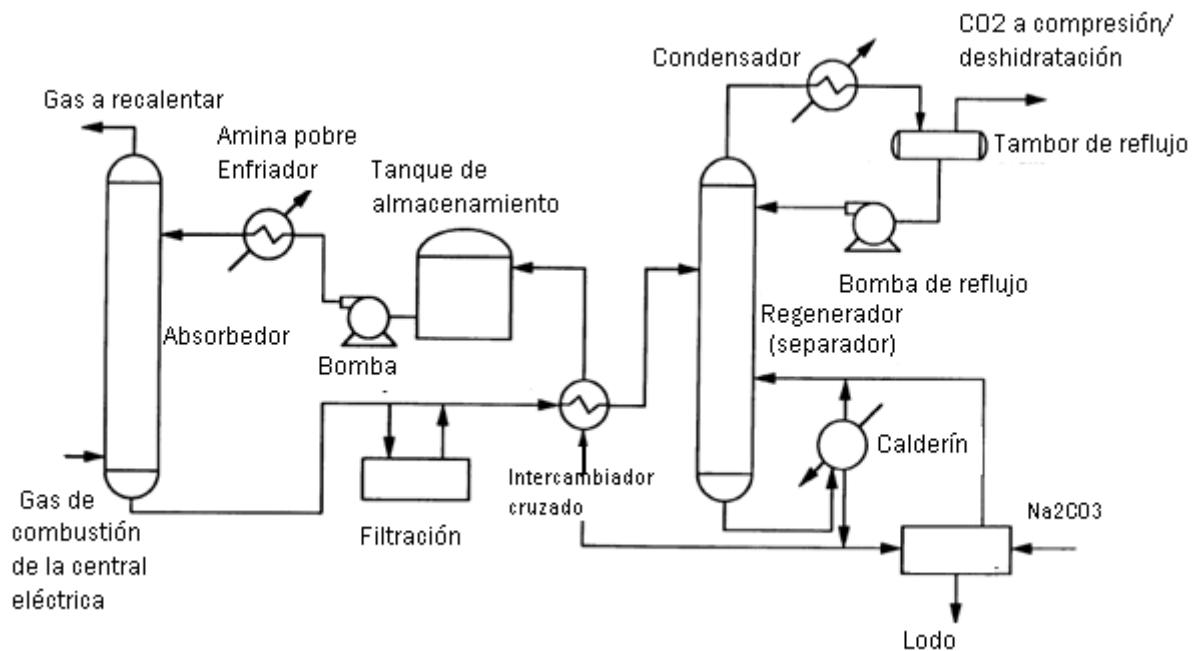


Figura 1.1. Diagrama de un proceso de separación con aminas. Fuente: [16].

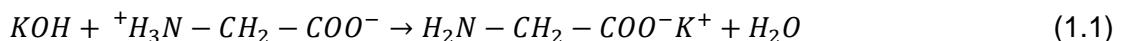
La corriente de gases de combustión, que contiene N₂, O₂, CO₂, H₂O, se introduce en una columna de absorción donde es puesta en contacto con el líquido absorbente, o solvente, selectivo al CO₂, y el CO₂ es transferido de la corriente de gas al líquido. Dos corrientes distintas abandonan la columna: una corriente limpia de gas por la parte superior (sin dióxido de carbono), y la corriente del solvente por la parte inferior de la columna. Esta última corriente se pasa por un intercambiador de calor y se introduce en otra columna donde se pone en contacto con vapor de agua para alcanzar la temperatura requerida para regenerar el solvente. Debido al calentamiento del solvente, el CO₂ se desorbe. El solvente se devuelve a la columna, mientras que la mezcla de vapor de agua y CO₂ es enfriada hasta condensar y la corriente de CO₂ limpia se obtiene por la parte superior de la columna [17]. El principal problema de este proceso es la energía necesaria para producir el vapor empleado durante la recuperación del solvente.

En cuanto a los solventes empleados en el proceso de absorción de la post-combustión, la selección del solvente adecuado es importante ya que influye en la demanda de energía, por lo que es necesario tener en cuenta una serie de propiedades deseadas como la alta capacidad del solvente para capturar CO₂, la no toxicidad o el bajo coste del solvente [18]. Los absorbentes más

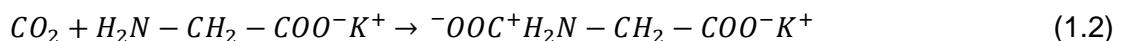
empleados son las aminas [20-21], aminoácidos [22], amoníaco [16, 23, 24] y líquidos iónicos [14, 15, 25].

1.2. Los glicinatos como solventes.

La glicina ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, Gly) es el más simple y el más pequeño de los aminoácidos [26]. Cuando la glicina se encuentra en una disolución acuosa existe como zwitterion ($^+\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$), que es completamente no reactivo hacia el dióxido de carbono. Sin embargo, cuando tiene lugar la reacción entre el zwitterion y el hidróxido de potasio se forma una amina primaria (reacción (1.1)): el glicinato de potasio ($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{K}^+$).



Los reactivos reaccionan según el mecanismo del zwitterion propuesto por Caplow (1968) y explicado por Portugal et al. en el artículo “Characterization of potassiumglycinatefor carbondioxideabsorptionpurposes”[27]. Tiene lugar la reacción (1.2) entre el dióxido de carbono y la sal del aminoácido (por ejemplo glicinato de potasio), formándose un zwitterion ($^-\text{OOC}^+\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-\text{K}^+$).



Asimismo, debido a la presencia de iones hidróxido en la solución, durante la absorción el dióxido de carbono reacciona con los mismos, teniendo lugar la reacción representada en la reacción (1.3). El mismo mecanismo será el empleado para el glicinato de sodio.



Glicinato de sodio.

El glicinato de sodio ($\text{NaOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$) es una amina primaria altamente reactiva, no volátil y resistente a la oxidación.

Propiedades como la entalpía de absorción, entalpía de desorción, solubilidad, constantes de Henry, difusividad, densidad, viscosidad, tensión superficial, punto de congelación, alcalinidad y pH han sido estudiadas por varios autores [22, 28-37].

En el artículo “Determination and Calculation of PhysicalPropertiesforSodiumGlycinate as a CO_2 Absorbent” [35] Park et al. midieron la solubilidad del glicinato de sodio en 25 g de agua a diferentes temperaturas. Este estudio fue tenido en cuenta a la hora de realizar las medidas en el laboratorio. Además Park et al. también obtuvieron valores para el calor de vaporización.

Song et al. [36] estimaron la energía de regeneración de la absorción de CO_2 en glicinato de sodio, siendo la energía de regeneración la suma de la entalpía de reacción, el calor sensible y el calor de vaporización. Lee et al. [37] investigaron acerca de disoluciones de glicinato de sodio en una planta piloto, obteniendo propiedades físicas como el calor de formación y la energía libre de formación.

Glicinato de potasio.

Con respecto al glicinato de potasio ($\text{KOOC}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$), algunas investigaciones indican que “el glicinato de potasio reacciona a una velocidad dos veces mayor que la monoetanolamina (MEA), y que a altas concentraciones, a una velocidad tres veces mayor” [26].

Portugal et al. [38] obtuvieron datos para la solubilidad del CO₂ en soluciones acuosas de glicinato de potasio. Además compararon la solubilidad del dióxido de carbono del glicinato de potasio y del treonato de potasio para unas temperaturas y concentraciones concretas. Otras propiedades relevantes son la difusividad [27, 39], la viscosidad [27], datos cinéticos (como la constante cinética) [27, 40].

Lu et al. [41] analizaron propiedades como densidad, viscosidad y tensión superficial para mezclas de disolución acuosa de glicinato de potasio y piperazina como activador.

1.3. Objetivos.

Las aminas acuosas son solventes típicos empleados en la captura de CO₂. Existe la posibilidad de mejorar el solvente y construir un proceso de captura que emplee menos energía y sea más efectivo en costes. Uno de los problemas que pueden tener los solventes es su naturaleza peligrosa. Tanto el solvente como la degradación de los productos pueden ser venenosos o dañinos. Una solución a este problema es utilizar aminoácidos. La ventaja es su menor potencial para la formación de productos de degradación.

Se ha realizado un estudio acerca de la literatura disponible del uso de aminoácidos en la captura de CO₂ empleando las fuentes disponibles en la Universidad Técnica de Dinamarca (DTU) tales como DADS service, CAS SciFinder, o ISI Web of Knowledge. Este estudio se centra en los solventes llamados glicinatos. Las propiedades de estos compuestos son muy importantes durante el modelado de la captura de CO₂. Estas podrían ser por ejemplo datos de equilibrio sólido-líquido (SLE) [42, 43], vapor-líquido (VLE) [44], o calor de absorción. Por tanto se realiza un estudio de la bibliografía acerca de las propiedades físico-químicas de los glicinatos. Con respecto al equilibrio sólido-líquido, éste es la base de los procesos de cristalización; este equilibrio proporciona información del comportamiento real de los sistemas a bajas temperaturas, tal y como recogen Jacob et al. [42].

La solidificación de las disoluciones de aminoácidos es uno de los problemas que se pueden presentar en su utilización en procesos de absorción de CO₂. La solidificación puede provenir de la congelación o de la precipitación. Además, es importante conocer la influencia de la presencia de CO₂, lo denominado como carga de CO₂ (moles de dióxido de carbono por mol de glicina), que en este trabajo se consigue con la alimentación de bicarbonatos. En este contexto, el objetivo del trabajo es la determinación de la temperatura de congelación y de solubilidad de diferentes disoluciones.

Los sistemas estudiados han sido:

- Glicina-agua.
- Hidróxido de sodio-glicina-agua.
- Bicarbonato de sodio-glicina-agua.
- Bicarbonato de sodio-hidróxido de sodio-glicina-agua.
- Hidróxido de potasio-glicina-agua.
- Bicarbonato de potasio-glicina-agua.
- Bicarbonato de potasio-hidróxido de potasio-glicina-agua.

También se ha considerado interesante el estudio de disoluciones de piperazina, que es uno de los principales activadores de la absorción de CO₂.

La parte principal del proyecto son las medidas experimentales del comportamiento de las fases de los glicinatos de sodio y de potasio.

2. Método experimental.

Las propiedades a determinar en este trabajo son el punto de congelación y el punto de solubilidad. El conocimiento de estos puntos para el proceso de absorción de CO₂ es necesario para determinar cuándo se produce la solidificación del aminoácido empleado, y además revelan las condiciones de contorno a las que se forma el sólido. Se considera como punto de congelación alto a aquella temperatura más próxima a 0°C, y punto de congelación bajo a las temperaturas mucho menores de 0°C. Se pretende que los puntos de congelación sean lo más bajos posibles al fin de no tener problemas de solidificación en el proceso, ya que en épocas en las que la temperatura exterior sea bajo cero, si el punto de congelación es alto y por tanto la temperatura muy próxima a 0°C, puede haber problemas de solidificación en el equipo.

Además de las técnicas empleadas para calcular los puntos de congelación y solubilidad se emplearon técnicas tales como peso, filtración, evaporación, secado y valoración con el fin de alcanzar los objetivos de medir las propiedades deseadas.

Se debe tener en cuenta que a la hora de realizar los cálculos se ha supuesto que la reacción (1.1) es completa, por lo que reaccionaría todo el reactivo limitante.

Se calcularon dos fracciones básicas distintas; la fracción básica (wt%, ecuación (2.1)) se calcula como la masa de glicinato de sodio (o potasio) dividido por la masa total. La fracción básica (salt free, ecuación (2.2)) se calcula como la masa de glicinato de sodio (o potasio) dividido por la suma de la masa total de agua y la masa de glicinato de sodio (o potasio).

$$wtfrac = \frac{m_{NaGly}}{m_{total}} \left[\frac{g_{NaGly}}{g_{total}} \right] \quad (2.1)$$

$$wtfrac(saltfree) = \frac{m_{NaGly}}{m_{H_2Ototal+m_{NaGly}}} \left[\frac{g_{NaGly}}{g_{water}+g_{NaGly}} \right] \quad (2.2)$$

Con el fin de comparar los resultados obtenidos y tener en cuenta los mismos parámetros todas las figuras serán representadas con el mismo eje x (fracción en peso salt free).

Además también se emplea el concepto de molalidad con el fin de comparar los resultados obtenidos para los sistemas con sodio y los sistemas con potasio, ya que los pesos moleculares del sodio y del potasio son diferentes. Se define molalidad como la relación entre los moles de soluto entre los kilogramos de disolvente empleados (ecuación (2.3)).

$$molalidad = \frac{\text{molesdesoluto}}{\text{kgdisolvente}} \quad (2.3)$$

2.1. Punto de congelación (freezing point).

El punto de congelación es una temperatura específica de cada sustancia. Con el fin de determinar el punto de congelación de una sustancia se utilizó un aparato de Beckmann modificado, un equipo construido recientemente en el Center for Energy Resources (CERE) en la DTU. La Figura 2.1 muestra el equipo desarrollado y explicado por Fosbøl et al.[21]. Este equipo consiste en un baño termostático Lauda RE 110 (A) que es empleado para obtener temperaturas bajas del refrigerante, el aparato de mezcla y una sonda de temperatura. La sonda de temperatura posee distintos dispositivos como son el mezclador (B), vaso de precipitados (D), tornillo de la tapa (E), tapón de goma (F), y un termómetro (G).

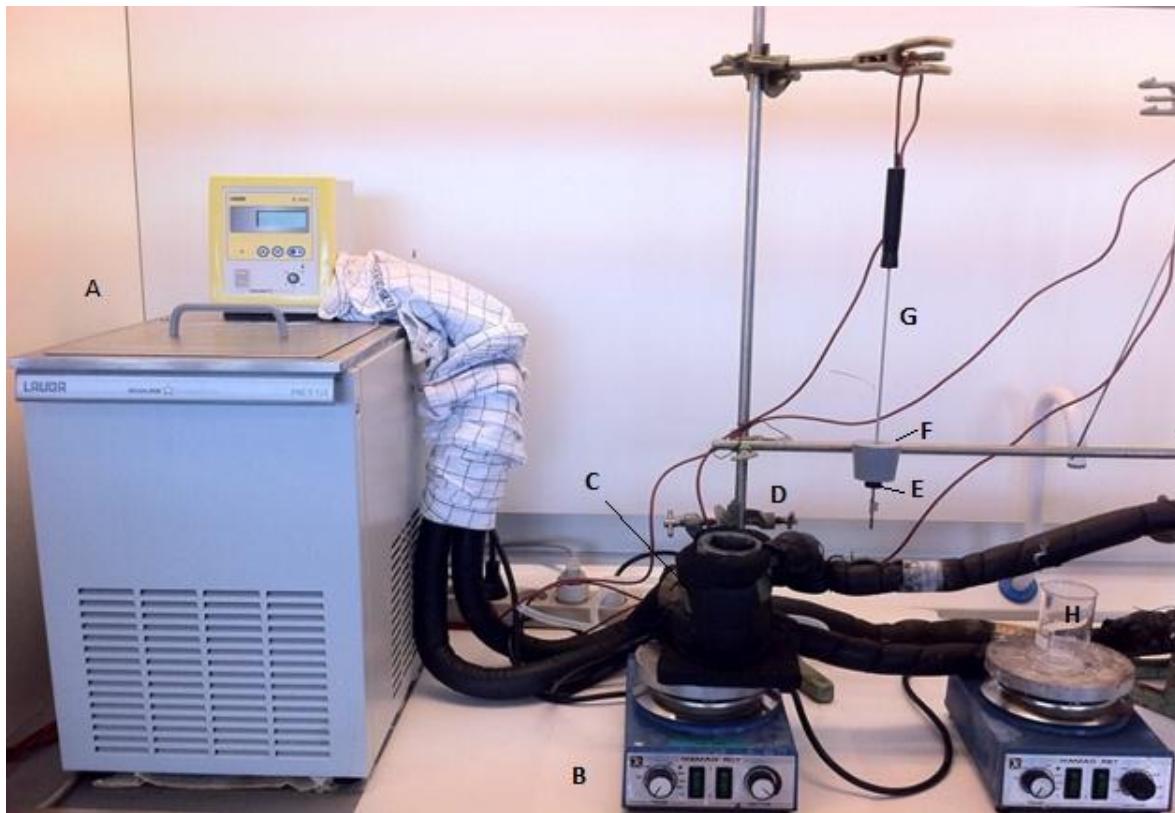


Figura 2.1. Fotografía del equipo de medida del punto de congelación. A, baño termostático con etanol; B, mezclador; C, camisa de refrigeración; D, vaso de precipitado; E, tornillo de la tapa; F, tapón de goma; G, termómetro; H, vaso de precipitado con etanol.

Como se muestra en la Figura 2.1 el equipo tiene dos partes: el vaso de precipitados con temperatura controlada (D) lleno de refrigerante, que posee una camisa de refrigeración (C) para mantener la temperatura constante, y otro vaso de precipitados lleno de etanol para calentar la muestra (H). En cada parte un mezclador (B) se encuentra debajo de los vasos de precipitados para que la muestra sea siempre homogénea. Es necesario comprobar que los agitadores magnéticos estén mezclando correctamente en ambas partes del sistema. Además, tal y como se muestra en la Figura 2.2, también se emplean agua destilada (A), un vaso de muestra (B), y agitadores magnéticos (C).

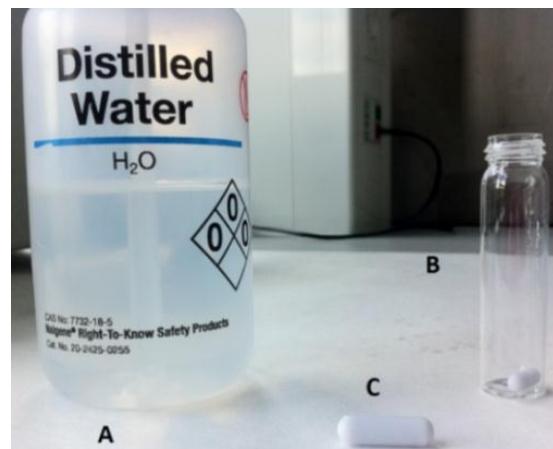


Figura 2.2. Otros útiles necesarios para estos experimentos. A, agua destilada; B, vaso de muestra con un pequeño agitador magnético; C, agitador magnético.

El primer paso para comenzar los experimentos es pesar los productos químicos, teniendo en cuenta que no se pueden emplear medidas volumétricas ya que esto requeriría la determinación de la densidad. Después de mezclar los productos químicos en el vaso de muestra, el siguiente paso es mezclar los componentes para obtener una solución homogénea. Si la disolución no es homogénea la concentración está por encima del límite de solubilidad y el punto de congelación no puede ser medido. Más adelante se explica cómo se trajeron las muestras.

Asimismo el nivel del líquido refrigerante (etanol) en el baño termostático tiene que ser revisado antes de analizar las muestras. El nivel de etanol tiene que ser suficiente para cubrir la muestra, pero no demasiado alto como para que el refrigerante se ponga en contacto con el tornillo de la tapa para no contaminar la muestra.

La temperatura del baño termostático tiene que ser puesta 5°C por debajo del punto de congelación de la muestra esperado. Antes de comenzar las medidas, es muy importante comprobar que la sonda de temperatura y el aparato de mezcla estén completamente secos, con el fin de que la humedad no afecte a la muestra. Después, la sonda de temperatura es fijada en la fijación situada detrás del mezclador y la camisa de refrigeración.

Con el fin de recoger los datos se emplea una unidad de adquisición de datos Agilent 34970A conectada a un ordenador. El programa da información acerca de las gráficas temperatura-tiempo, y la escala puede ser cambiada para poder hacer zoom donde se necesite. La unidad de datos Agilent 34970A necesita una calibración antes de comenzar con los experimentos.

Para comenzar con las medidas, los vasos de muestra se tienen que llenar con la solución a analizar hasta 1-1½ cm del tornillo de la tapa. Si sólo se tuvieran una pequeña cantidad de muestra, en el vaso tiene que haber aproximadamente 2 cm de disolución. Tal y como se ha podido ver en la Figura 2.2 en el vaso de muestra también hay un agitador magnético pequeño para mantener la solución homogénea durante la medida del punto de congelación. Después el vaso de muestra tiene que enroscarse en el tornillo de la tapa pegado al tapón de goma, y la sonda de temperatura se monitoriza con el ordenador. La temperatura de la muestra es grabada cada cuatro segundos.

Se debe tener en cuenta que el mezclado manual debe ser uniforme durante los experimentos, y que, tal y como se ha explicado anteriormente, la temperatura del baño termostático tiene que ser puesta 5°C por debajo del punto de congelación esperado. En el caso en que la temperatura incremente y se forme hielo, la temperatura del baño tiene que ser reducida 5°C más. Por otra parte, si la temperatura se reduce demasiado rápido y no se observa el punto de congelación, esto implica que la temperatura del baño termostático era demasiado baja y se tendrá que aumentar para el siguiente experimento.

Durante un experimento, la temperatura decrecerá por debajo del punto de congelación de la muestra. Por ejemplo, para el sistema empleado para la calibración del equipo (NaCl-H₂O), en la Figura 2.3 se observa claramente que desde 0 s hasta aproximadamente 500 s la temperatura decrece. Cuando se alcanza un sub-cooling de 2-5°C la temperatura aumentará repentinamente (-19 °C en este ejemplo) debido a la formación de los cristales, y luego decrecerá lentamente debido al continuo congelamiento del agua y por cambio de concentración. El punto de congelación es la máxima temperatura medida.

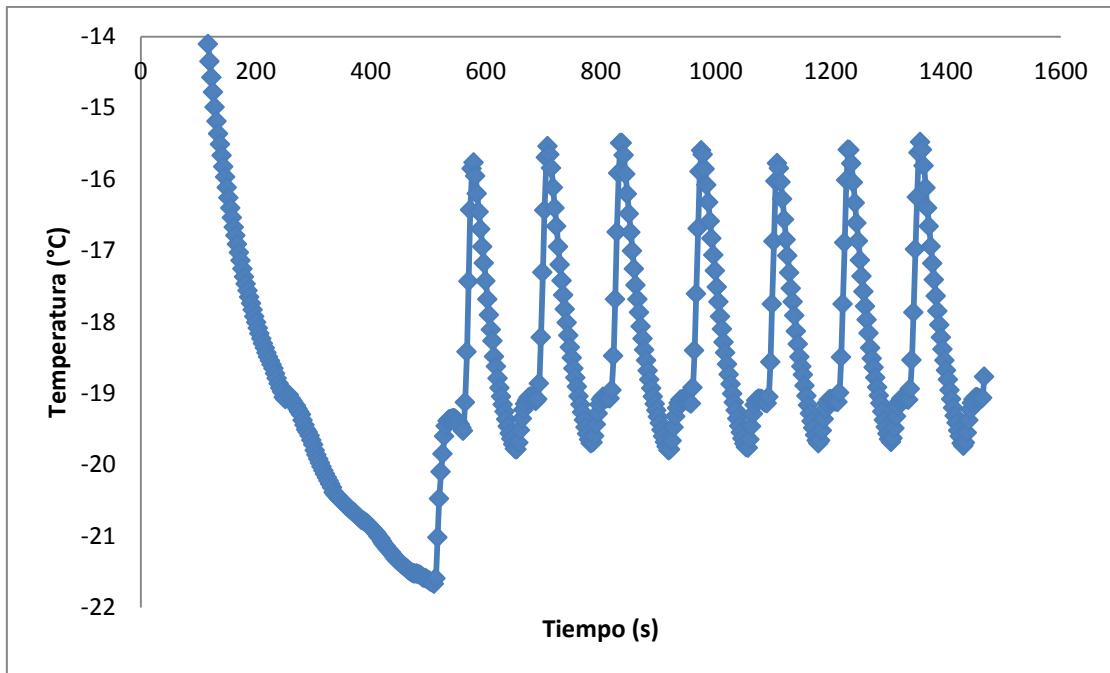


Figura 2.3. Datos obtenidos con el ordenador durante la calibración del equipo para una fracción másica de NaCl del 22 % en peso.

La primera formación de hielo no da información precisa acerca del punto de congelación; esto es debido al largo sub-cooling requerido, como se muestra en la Figura 2.3. En la primera medida se obtiene un exceso de formación de hielo, que cambia la concentración de la fase líquida y por tanto la medida es imprecisa. Por tanto la información correcta vendrá dada por las siguientes medidas del punto de congelación. En la figura anterior se puede observar que el primer punto de congelación no es el correcto; la primera medida solamente se necesita como aproximación del punto de congelación [21].

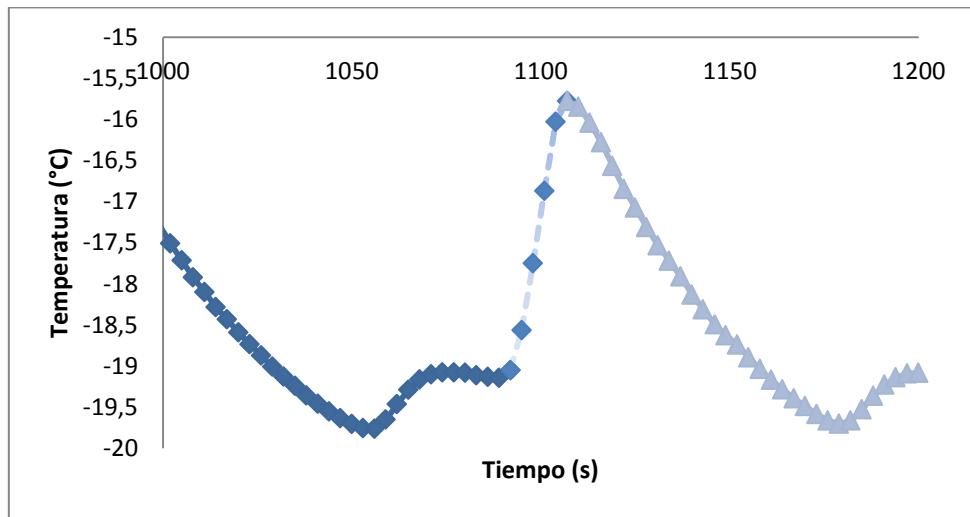


Figura 2.4. Aumento de la Figura 2.3 desde 1000 hasta 1200 s.

Después de observar el aumento de temperatura, la sonda de temperatura se debe sacar de la camisa de refrigeración y se sumerge el vaso de muestra en un vaso de precipitado lleno de etanol a temperatura ambiente. Durante los siguientes quince segundos la temperatura disminuirá ligeramente debido al cambio de la concentración del agua en la fase líquida (Figura 2.4).

Llegados a este punto se pueden observar cristales, y la muestra tiene que ser calentada hasta que sólo se pueda ver una pequeña cantidad de cristales (parte punteada en la curva de la Figura 2.4). El calentamiento de la muestra puede realizarse tanto en un vaso con etanol o alguna vez sólo en el aire.

Es muy importante dejar una pequeña cantidad de cristales (seedcrystals) con el fin de que puedan usarse de núcleos para la formación de hielo en el siguiente experimento. Esta es la razón por la que los siguientes sub-coolings no sean tan grandes como el primero; este fenómeno se puede observar en la Figura 2.3.

Antes de utilizar el equipo para determinar los puntos de congelación es necesario calibrar el equipo. Varias disoluciones con fracciones míasicas desde 0 hasta 22 % en peso de cloruro de sodio (NaCl) fueron preparadas y analizadas, obteniendo diez valores del punto de congelación para cada una, con el fin de tener desviaciones estándar lo más bajas posibles. Una segunda calibración fue llevada a cabo para asegurarse de que los valores obtenidos en la primera calibración eran los correctos. Las soluciones se prepararon tal y como se explica en este apartado.

Excepto un par de casos, las medidas de puntos de congelación realizadas tienen desviaciones estándar por debajo de 0.03°C , lo que implica un alto grado de precisión.

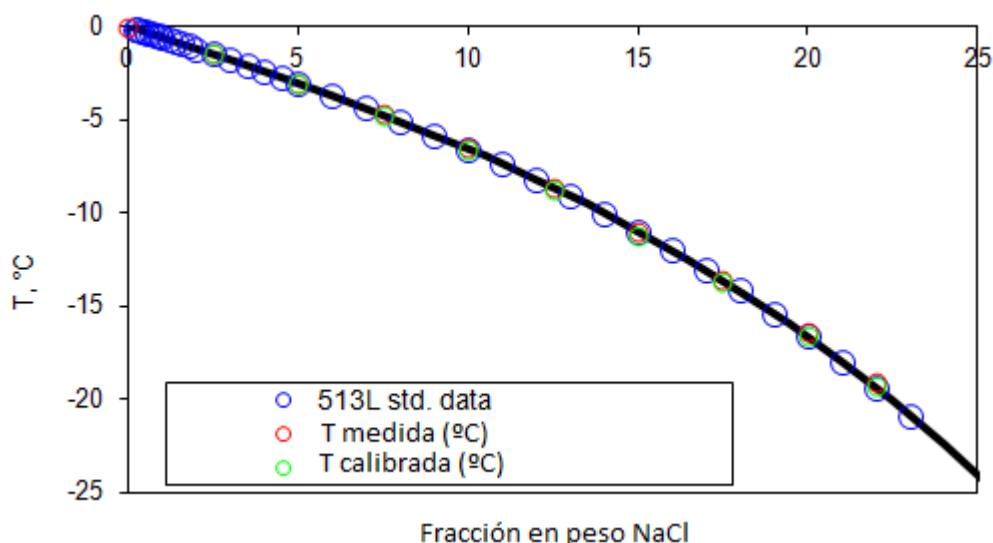


Figura 2.5. Temperatura de congelación vs wt% NaCl para las muestras analizadas.

En la Figura 2.5, los puntos azules representan las medidas determinadas en un estudio previo que se toman de referencia; los puntos rojos indican las temperaturas medidas durante el calibrado, y los puntos verdes representan las temperaturas que se utilizaron para la anterior calibración. Aquí se muestra que la temperatura medida (rojo) y la temperatura de calibración (verde) son parecidas. Se puede ver que las medidas tomadas y la correlación de calibración son aproximadamente las mismas, por lo que la calibración original era razonablemente buena.

En la unidad de adquisición de datos Agilent 34970A se necesitan introducir dos valores (M y B) con el fin de que la calibración del equipo sea la misma para todos los experimentos. Los valores han sido M=0.96925 y B=-0.44422.

Se debe tener en cuenta que para la calibración se ha trabajado con un intervalo de temperatura entre 0 y -25°C , por lo que puede ser difícil obtener buenos resultados trabajando con temperaturas fuera de este intervalo.

2.2. Solubilidad.

La determinación de la solubilidad se realiza de forma similar a la determinación del punto de congelación. Para ello se emplea el mismo equipo, aunque la solubilidad es determinada visualmente. Inicialmente la solución es enfriada hasta que se produce la precipitación. Luego el vaso de muestra es calentado lentamente mientras se mezcla la solución: esto puede ser llevado a cabo de dos formas distintas: la solución puede ser disuelta a temperatura ambiente sujetando la muestra en el aire o introduciendo la muestra en un vaso de precipitados lleno con etanol cuya temperatura tiene que ser mayor que el punto de fusión de la solución. Finalmente el punto de solubilidad es determinado como la temperatura a la cual todos los cristales desaparecen, por lo que la solución cambia de color y se vuelve clara. Debido a la determinación visual, la reproducibilidad de la temperatura para la solubilidad no es tan exacta como la reproducibilidad de los puntos de congelación [45].

3. Resultados.

Se recomienda tomar tres o cuatro datos para cada medida de punto de congelación con el fin de ser más precisos en los resultados y tener un intervalo de temperatura con desviaciones estándar de $\pm 0.05^{\circ}\text{C}$. En cambio en la determinación de los puntos de solubilidad las desviaciones estándar son mayores ya que las temperaturas de solubilidad no están comprendidas en el intervalo de temperatura de calibración (0 a -25°C).

3.1. Sistema glicina-agua.

Se prepararon soluciones con fracciones mísicas de glicina (Gly) entre 0.01 y 0.275 y se determinaron los puntos de congelación. También se determinó el punto de congelación del agua pura (cercano a 0°C). Las medidas se realizaron de acuerdo a lo explicado en "2. Método experimental."

Los puntos de congelación se determinaron disminuyendo la temperatura, y corresponden a cuando se obtiene un sólido. Se puede observar que las temperaturas de congelación disminuyen al aumentar el porcentaje de glicina (en la Figura 3.1, puntos azules y punto verde). La solubilidad es determinada mediante calentamiento y su temperatura corresponde a aquella a la que se disuelven los cristales. Se puede observar que la temperatura aumenta conforme aumenta la cantidad de glicina en la muestra (en la Figura 3.1, puntos rojos).

El punto de congelación de la disolución del 15 % en pesoGly fue el más difícil de obtener. A partir de la solución de 15 % en pesoGly fue necesario el calentamiento de la muestra para poder disolver la glicina; a partir de esa fracción mísica se determinaron los puntos de solubilidad. Los cristales observados en este sistema son amorfos.

Se obtuvieron desviaciones estándar mayores de 0.1°C para las soluciones a las que se tuvo que aplicar calor para disolver el precipitado; en particular en este sistema las desviaciones estándar son mayores para aquellas fracciones mísicas de glicina superiores a 16 % en pesoGly. Esto es debido a que las temperaturas obtenidas se encuentran fuera del intervalo de temperatura empleado en la calibración (0 a -25°C).

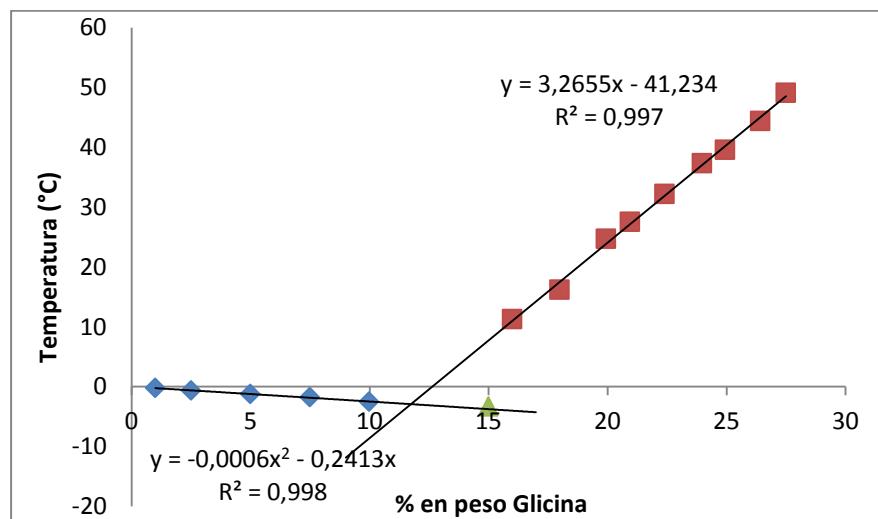


Figura 3.1. Temperatura vs % en peso de glicina para los datos medidos. \diamond , \triangle , curva de congelación; \blacksquare , curva de solubilidad.

En la Figura 3.1 se representan todos los puntos de congelación y solubilidad obtenidos para cada fracción másica de glicina. Al analizar la muestra de 15 % en pesoGly se observa que ésta tiene que ser calentada para disolver toda la glicina en agua, y a la hora de obtener el punto de congelación la temperatura obtenida es menor que 0°C, formando parte de la curva de congelación.

3.2. Sistemas con hidróxido de sodio y bicarbonato de sodio.

Para todos estos casos se determinó el punto de congelación del agua destilada, y todas las muestras fueron analizadas según lo explicado en la sección “2. Método experimental.”

3.2.1. Sistemas hidróxido de sodio-glicina-agua ($\text{NaOH-Gly-H}_2\text{O}$).

Con el fin de estudiar el comportamiento delglicinato de sodio sin la formación de dióxido de carbono, se utilizó el sistema formado por hidróxido de sodio, glicina y agua. Debido a la reacción entre el hidróxido de sodio y la glicina en una solución acuosa se forman glicinato de sodio y agua.

Se realizó un estudio de la literatura con el objetivo de encontrar información acerca de este sistema. Sólo se encontraron un número limitado de artículos, tal y como se explica en la sección de introducción.

Se estudiaron cinco casos: la diferencia entre ellos fue la relación existente entre los moles de hidróxido de sodio y los moles de glicina ($n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$). Estos estudios se realizaron para conocer cómo afecta esta relación al punto de congelación y a la solubilidad. Desde el punto de vista de captura de CO_2 es más interesante trabajar con un exceso de hidróxido de sodio, ya que la base (hidróxido de sodio) es la que captura el dióxido de carbono. El aminoácido puede ser considerado como un catalizador. Por tanto los casos más relevantes serán los que tengan una relación $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ superior a 1/1, como por ejemplo 2/1 y 5/1. Un estudio más profundo se puede consultar en el tomo 2/2 (anexo).

Para cada relación $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ se prepararon disoluciones con distintas fracciones en peso de NaGly (salt free). Para ello se mantenía la cantidad de agua añadida y se variaba la cantidad de NaOH y de glicina. Como ya se ha mencionado, para calcular el peso de NaGly se considera que la reacción entre NaOH y la glicina es completa.

Para el caso en que se tiene el mismo número de moles de hidróxido de sodio y de glicina ($n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}} 1/1$), los resultados obtenidos se pueden comparar con los resultados obtenidos en el estudio “Determination and Calculation of PhysicalPropertiesforSodiumGlycinate as a CO_2 Absorbent” de Park et al. [35]. De acuerdo con este estudio a partir del 41 % en peso de glicinato de sodio las temperaturas se localizan en la curva de solubilidad. En cambio durante las medidas realizadas en el laboratorio no se pudieron obtener resultados para fracciones másicas superiores a 34.96 % en peso de NaGly debido a la imposibilidad de disolver el precipitado, ya que el baño térmico no pudo enfriar las muestras como era necesario, y debido a que las muestras analizadas tenían un carácter muy viscoso, como gelatina. Algunas muestras fueron analizadas por microscopio con el fin de observar la formación de cristales a temperaturas menores de -30°C (temperatura mínima que se puede alcanzar con el baño térmico), donde se observaron pequeños cristales, pero no se pudo saber si eran cristales o virutas del teflón de los agitadores magnéticos. Por tanto los resultados obtenidos en este estudio fueron diferentes de los obtenidos por Park et al. [35] ya que no se obtuvieron puntos en la curva de solubilidad.

En la Figura 3.2 se muestran los resultados para los cinco sistemas estudiados en este apartado.

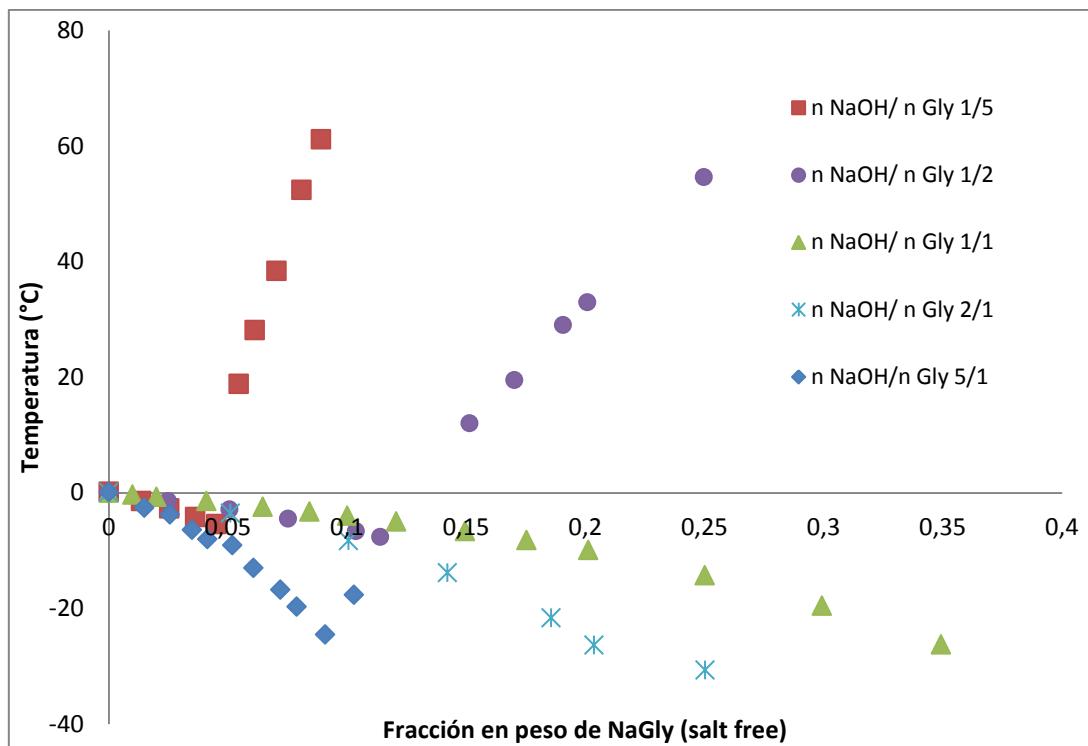


Figura 3.2. Puntos de congelación y solubilidad para los sistemas de hidróxido de sodio-glicina-agua.

Cabe destacar que para los casos en los que se considera un exceso de hidróxido de sodio ($n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ 2/1 y 5/1) no se pudo determinar la curva de solubilidad; esto es debido a que a altas fracciones másicas las soluciones eran muy viscosas y alguna de ellas incluso era difícil de mezclar. Además, sólo se pudo determinar un punto ($n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ 5/1, para el 10.3 % en peso de NaGly la temperatura medida fue de -17.65°C) que podría estar en la curva de solubilidad, pero por falta de datos no se puede llegar a ninguna conclusión.

Por tanto conforme se añade más exceso de hidróxido de sodio, más comprimida es la curva de congelación en cuanto a concentración y menor es el intervalo de fracción másica que se puede analizar. El punto de congelación decrece conforme se añade más NaOH.

Conforme se añade más cantidad de glicina la curva también se acerca al eje y. Por tanto, los puntos de congelación decrecen al tener una mayor cantidad de glicina.

Comparando todos los sistemas, para fracciones másicas bajas (por debajo de 5 % en peso de NaGly) los puntos de congelación son similares. En la Figura 3.2 se muestra que los puntos de congelación de los sistemas con relación $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ 2/1 y 5/1 difieren de los puntos de congelación con relación $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/1. Cuando se analizan las fracciones másicas más grandes el comportamiento de las curvas de congelación y solubilidad son totalmente diferentes; esto es debido a la interacción molecular y la no idealidad de las fases líquidas. Cuanto mayor sea el exceso tanto de hidróxido de sodio como de glicina menores son los puntos de congelación obtenidos.

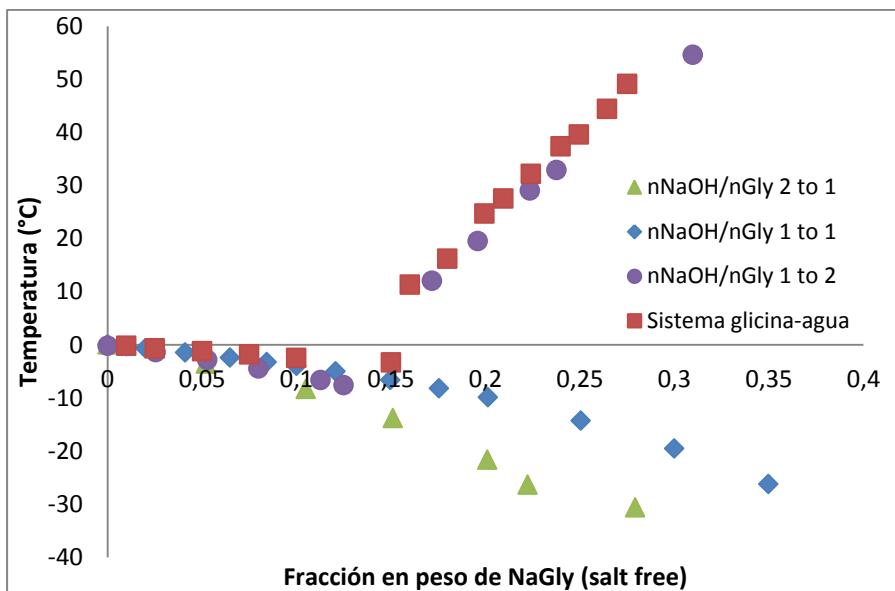


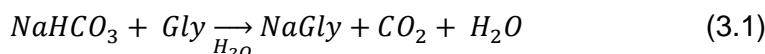
Figura 3.3. Comparación entre el sistema simple glicina-agua y el sistema hidróxido de sodio-glicina-agua para los diferentes $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ ratios.

En la Figura 3.3 se muestra la comparación entre el sistema glicina-agua y los sistemas con distinta relación $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$. Para bajas fracciones mísicas de glicinato de sodio, las temperaturas de congelación tienen valores similares en todos los casos; pero cuando se incrementa la fracción mísica de NaGly los sistemas adquieren distintos comportamientos. Si se compara el sistema con relación $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/1 con el sistema glicina-agua, ambos sistemas tienen la misma tendencia para fracciones mísicas de NaGly de 0 a 0.15, pero a partir del 15 % en peso de NaGly las tendencias son distintas. Comparando el sistema glicina-agua con el sistema de relación $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ 2/1, a partir de la fracción mísica de NaGly de 0.05 las curvas son diferentes: cuanto más exceso de hidróxido de sodio se considere los puntos de congelación son menores. Sin embargo comparando el sistema glicina-agua con el sistema de relación $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/2 se puede observar en la figura que ambas curvas tienen la misma tendencia.

Por tanto al añadir un exceso tanto de hidróxido de sodio como de glicina los puntos de congelación disminuyen con respecto a los del sistema glicina-agua, haciendo que la solidificación se obtenga a menores temperaturas. Con respecto a la curva de solubilidad para los sistemas con exceso de hidróxido de sodio no se han podido obtener resultados.

3.2.2. Sistemas bicarbonato de sodio-glicina-agua (NaHCO_3 -Gly- H_2O).

Como resultado de la reacción entre el bicarbonato de sodio y la glicina, se forma el glicinato de sodio y además se forman CO_2 y más cantidad de agua que la presente en la disolución, tal y como se muestra en la reacción (3.1).



Se estudiaron dos casos con diferente relación $n_{\text{NaHCO}_3}/n_{\text{Gly}}$: 1/1 (relación estequiométrica para la cual la carga de CO_2 es de 1 mol CO_2 /mol Gly) y 3/1 (exceso de bicarbonato de sodio o defecto de glicina). Para cada relación se obtuvieron disoluciones con distinto % en peso de NaGly variando las cantidades de NaHCO_3 y glicina. Para estos casos también se ha determinado el punto de congelación del agua con el fin de comprobar la calibración. Para ambos casos, conforme la cantidad de bicarbonato de sodio aumenta, también aumenta la cantidad de dióxido de carbono formado.

Relación n_{NaHCO_3}/n_{Gly} 1/1.

Para el caso en el que se añaden los mismos moles de $NaHCO_3$ y de Gly, se analizan fracciones másicas de glicinato de sodio de 0 a 37.45 % en peso. A partir del 13.8 % en peso de NaGly las muestras necesitaron ser calentadas con el fin de disolver el precipitado. Se debe tener en cuenta que, si se calienta demasiado las muestras para disolver el precipitado, el dióxido de carbono puede escapar a la atmósfera. Las desviaciones estándar obtenidas para este sistema tenían valores bajos, la mayoría de las veces menores que $0.05^{\circ}C$, con lo que se obtuvo una buena repetitividad de los datos, por lo que las medidas fueron tomadas de forma precisa.

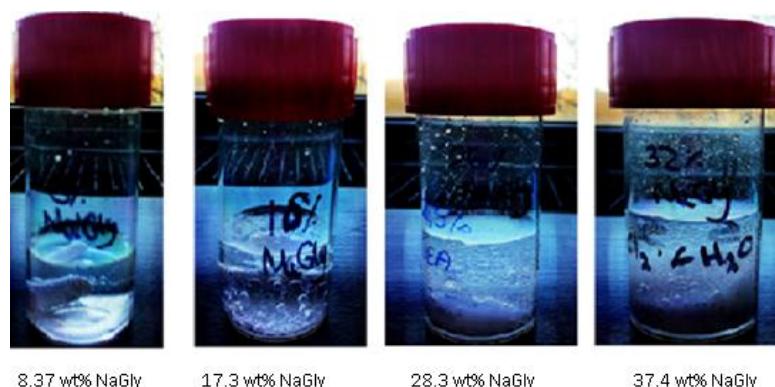


Figura 3.4. Diferentes muestras de bicarbonato de sodio y glicina (n_{NaHCO_3}/n_{Gly} 1/1).

En la Figura 3.4 se muestra la apariencia de distintas soluciones dependiendo de la fracción másica de glicinato de sodio. Los colores de la figura han sido cambiados para mejorar la claridad. La principal diferencia entre el 8.37 % en peso de NaGly y el resto de soluciones es la aparición de burbujas debido a la formación de dióxido de carbono. Además, también se forma agua en la reacción; se observa que conforme la fracción másica de NaGly es mayor, la solución tiene más cantidad de agua ya que el agua formada se suma al agua inicial, pero la sal en la solución también hace que el líquido se expanda.

Relación n_{NaHCO_3}/n_{Gly} 3/1.

El intervalo de fracciones másicas de glicinato de sodio estudiadas en este sistema es menor que el del sistema anterior (de 0 a 5.62 % en peso de NaGly).

Para este caso, a partir de 4.51% en peso de NaGly las muestras tuvieron que ser calentadas. En la Figura 3.5 se observan las principales diferencias entre las soluciones con baja (0.0562) y alta (0.2221) fracción másica de NaGly: la formación de burbujas conforme se tiene una fracción másica más alta y la cantidad de bicarbonato de sodio y glicina que no se pueden disolver.

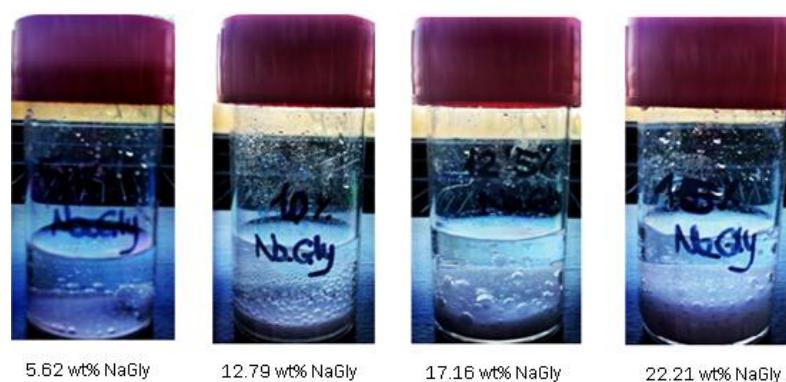


Figura 3.5. Muestras de glicinato de sodio para distintas concentraciones (n_{NaHCO_3}/n_{Gly} 3/1).

Las desviaciones estándar para este sistema tienen valores bajos, e incluso las desviaciones de los puntos de solubilidad no son muy grandes, por lo que las medidas fueron realizadas de forma precisa.

3.2.3. Sistema bicarbonato de sodio- hidróxido de sodio-glicina-agua. ($\text{NaHCO}_3\text{-NaOH-Gly-H}_2\text{O}$).

En los sistemas analizados en este apartado se mantiene constante la relación entre moles totales de bicarbonato de sodio e hidróxido de sodio y moles de glicina: un mol total de bicarbonato de sodio e hidróxido de sodio por mol de glicina (relación Na/Gly 1/1).

La única diferencia entre los tres casos es la carga de dióxido de carbono (0.1, 0.25 y 0.5) que se obtiene modificando la cantidad de bicarbonato de sodio y de hidróxido de sodio. La carga fue definida como los moles de CO_2 por mol de glicinato de sodio. En la sección anterior(3.2.2) se analizó la influencia de la carga unitaria de bicarbonato de sodio, por lo que es posible comparar esta carga con las de los sistemas analizados posteriormente. También se determinó el punto de congelación del agua con el fin de representarlo en los diagramas de fases.

En la Figura 3.6 se muestran los puntos obtenidos en el laboratorio de los diagramas de fases de los tres sistemas analizados. Para cada uno de los sistemas la variación del % en peso de NaGly se obtuvo modificando la cantidad de NaHCO_3 y NaOH , manteniendo constante la cantidad de agua a añadir. Para los tres sistemas se observaron cristales amorfos a bajas fracciones másicas de NaGly y cristales blancos a altas fracciones másicas de glicinato de sodio.

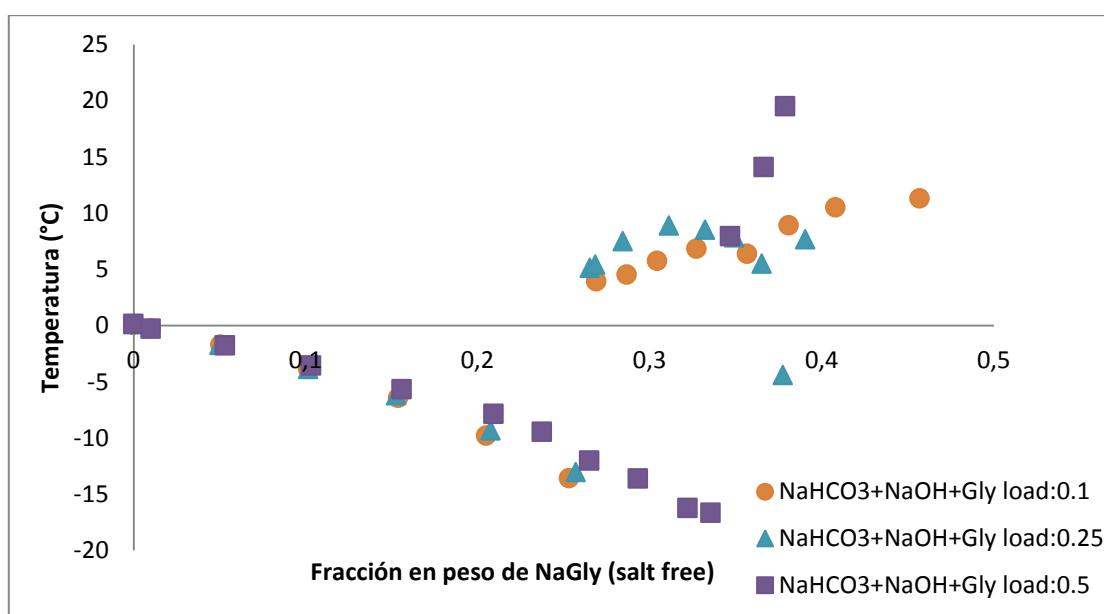


Figura 3.6. Temperatura vs fracción másica de NaGly para diferentes cargas de CO_2 del sistema $\text{NaHCO}_3\text{-NaOH-Gly-H}_2\text{O}$.

Como se observa en la Figura 3.6 todas las curvas tienen tendencias similares para bajas fracciones másicas de glicinato de sodio (0-0.25), además de que para todos los experimentos los puntos de congelación tienen los mismos valores. Pero cuando las fracciones másicas de glicinato de sodio son mayores (0.25-0.5), las curvas tienen diferentes tendencias.

Los sistemas con cargas de CO_2 de 0.1 y 0.25 tienen la misma tendencia, observándose un mínimo en el 35 % en peso de NaGly de la curva de solubilidad. Además para estos sistemas conforme las fracciones másicas de glicinato de sodio son mayores, las muestras son cada vez más viscosas, por lo que es difícil o imposible determinar el punto de congelación de las mismas.

Con el fin de determinar la naturaleza de los cristales para los dos lados de la curva de solubilidad del sistema con carga 0.1, se analizaron unas soluciones en un equipo de rayos X, obteniendo unos difractogramas que dan información acerca de la sustancia presente en la muestra. Para ello se tienen que formar cristales, filtrarlos y obtener polvo. Después de analizar las muestras para las cargas de dióxido de carbono de 0.1 y 0.5, la sustancia determinada fue gamma-glicina, por lo que el mínimo que se observa en las curvas no es debido al cambio del cristal, sino que puede que ese mínimo no existiera y que la temperatura determinada no fuera correcta.

En el caso del sistema con carga 0.25 no se pudieron analizar las muestras en el equipo de rayos X, ya que la temperatura a la cual opera este equipo es temperatura ambiente y las muestras se disolvían a temperaturas menores que la ambiente. Los puntos de fusión a 5-10°C indican que podría tratarse de un hidrato; sería una buena idea el centrar posteriores investigaciones en este fenómeno. Para esta carga y fracciones másicas de glicinato de sodio entre 33 y 36 % en peso, las medidas del punto de congelación se realizaron dos veces ya que primero se observó la precipitación de hielo en vez de cristales; por tanto los puntos obtenidos eran metaestables, lo que indica que en un principio no deberían precipitar, pero la fuerza motriz para la precipitación del otro compuesto no es lo suficientemente grande. También es posible que no todo esté disuelto correctamente antes de determinar el punto de congelación, por lo que las medidas no fueron tomadas correctamente. Finalmente se obtuvieron los valores correctos de los puntos de congelación.

En conclusión, al aumentar la cantidad de dióxido de carbono la solidificación ocurre cada vez a mayores temperaturas, causando más problemas en el equipo.

3.3. Sistemas con hidróxido de potasio y bicarbonato de potasio.

En esta parte del estudio el potasio es el catión empleado en las soluciones. Se añade a los líquidos como hidróxido de potasio (KOH). El suministrador de productos químicos de la DTU no es capaz de proporcionar una alta pureza de KOH sin que el producto químico contenga agua adsorbida. Por ello se debe tener en cuenta la pureza de este compuesto químico.

Con el fin de calcular la concentración de la solución de hidróxido de potasio se llevó a cabo la valoración de la misma. Para realizar este análisis volumétrico se necesitan tres compuestos: el reactivo (titrante), el analito (titrando) y el indicador [46].

La pureza del hidróxido de potasio utilizado en todos los experimentos es la obtenida mediante esta valoración: pureza del 85.24 % en peso de KOH. Igual que para los sistemas con sodio, para todos los experimentos se determinaron los puntos de congelación para el agua destilada, y el método para obtener los puntos de congelación y los puntos de solubilidad están explicados en la sección “2. Método experimental.”

3.3.1. Sistema hidróxido de potasio-glicina-agua (KOH-Gly-H₂O).

Este sistema fue estudiado con el fin de estudiar el comportamiento del solvente sin la presencia del dióxido de carbono, aunque también se realizaron otros experimentos analizando el impacto del CO₂. En este estudio se analizaron cinco sistemas con distinta relación entre catión y glicina: 1/1 (relación estequiométrica), 2/1, 5/1 (exceso de catión, exceso de hidróxido de potasio), 1/2 y 1/5 (exceso de glicina) y distintos porcentajes de KGly para cada caso.

Para todos los sistemas los cristales precipitados a bajas fracciones másicas de glicinato de potasio (KGly) son amorfos, mientras que para altas fracciones másicas de KGly los cristales son blancos.

La Figura 3.7 muestra todos los puntos de congelación y de solubilidad determinados para los sistemas analizados.

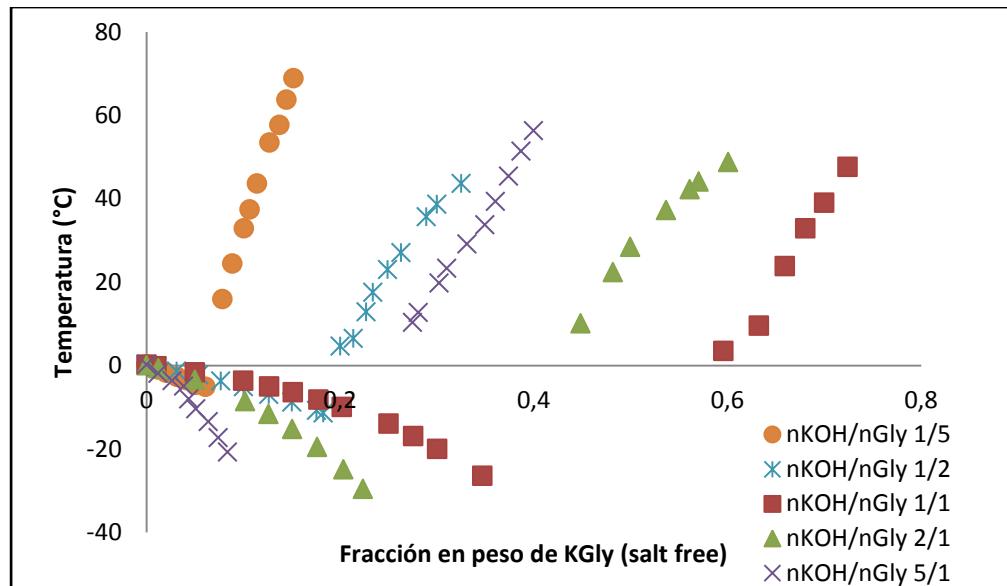


Figura 3.7. Comparación entre el sistema hidróxido de potasio-glicina-agua para diferentes $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ ratios.

En la Figura 3.7 se observa que para los sistemas con relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/1, 2/1 y 5/1 los diagramas de fases tienen un intervalo de fracción másica para el cual no se han podido determinar los puntos de congelación. Esto es debido a la imposibilidad de enfriar el baño térmico para obtener temperaturas de -40 / -50°C.

Comparando el sistema con relación estequiométrica y los sistemas con exceso de hidróxido de potasio, cuanto más KOH se considere, más comprimida se encuentra la curva, y por tanto más se mueve hacia la izquierda del diagrama, con un intervalo menor de fracciones en peso de KGly. Los puntos de congelación disminuyen conforme aumenta la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$; por ejemplo, si se considera la fracción másica de KGly 5 % en peso, para la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/1 el punto de congelación es -1.63°C, -3.4°C para la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ 2/1 y -10.39°C para la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ 5/1. Además al tratar con exceso de KOH hubo problemas al analizar las muestras ya que aparecieron burbujas que dificultaban las medidas al mezclar los compuestos químicos.

En cuanto a los sistemas con exceso de glicina, cuanta más glicina se añade más comprimida se encuentra el diagrama de fase con respecto a la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/1, por lo que al disminuir la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ con respecto a la estequiométrica el punto de congelación disminuye. Por ejemplo, si se considera de nuevo el 5 % en peso de KGly, los puntos de congelación son: -1.63°C para la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ estequiométrica, -2.3°C para la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/2 y -4.64°C para la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/5.

En cuanto a la solubilidad, el comportamiento de la misma es distinto al de la curva de congelación: también se acerca al eje y de la gráfica, pero esto indica que a temperatura constante la solubilidad decrece con la adición de hidróxido de potasio. También se observa que la mayor solubilidad se obtiene para el sistema con relación estequiométrica entre los moles de hidróxido de potasio y glicina (relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/1). Además al añadir más KOH o glicina la solubilidad decrece.

Por tanto al añadir más exceso tanto de potasio como de glicina con respecto a la relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ estequiométrica, los puntos de congelación disminuyen, y la solubilidad también disminuye.

3.3.2. Sistema bicarbonato de potasio-glicina-agua (KHCO_3 -Gly- H_2O).

Como en el caso del bicarbonato de sodio, cuando el bicarbonato de potasio se mezcla con glicina en una solución acuosa se forman glicinato de potasio, dióxido de carbono y agua.

Se han estudiado dos casos: la diferencia entre ambos es la cantidad de moles de bicarbonato de potasio en comparación con los moles de glicina. Se consideraron las relaciones $n_{\text{KHCO}_3}/n_{\text{Gly}}$ 1/1 (un mol de bicarbonato de potasio por mol de glicina) y 3/1 (exceso de bicarbonato de potasio).

Para ambos casos los cristales eran blancos, aunque para las soluciones que se calentaron antes de analizarlas los cristales eran más blancos que los que se obtuvieron a bajas fracciones mísicas. Además aparecieron burbujas en todas las muestras, mostrando más burbujas a altas fracciones mísicas; esto podría explicar alguna de las desviaciones en las temperaturas obtenidas.

En la Figura 3.8 se representan los valores obtenidos de temperaturas para ambos sistemas.

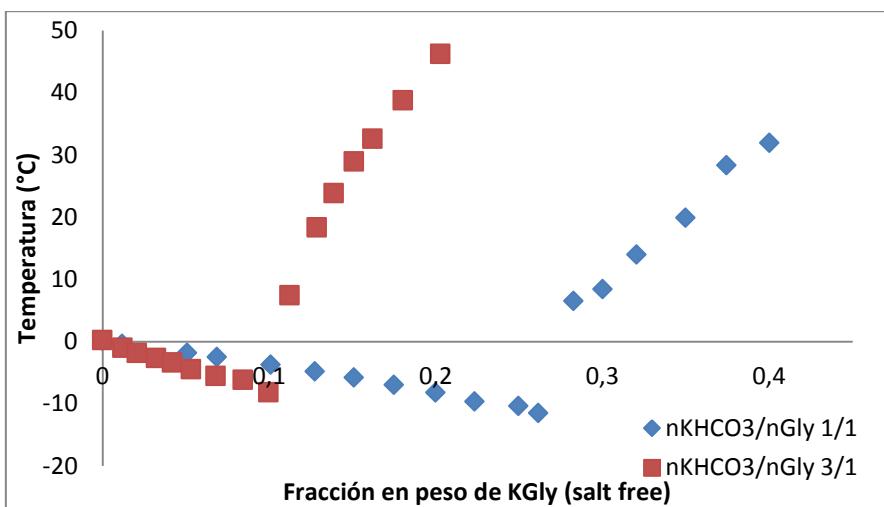


Figura 3.8. Comparación entre ambos sistemas KHCO_3 -Gly- H_2O .

La tendencia de ambas curvas es la misma. Además se puede observar cómo los puntos de congelación decrecen al añadir más cantidad de bicarbonato de potasio, y que la solubilidad, a temperatura constante, también disminuye.

Relación $n_{\text{KHCO}_3}:n_{\text{Gly}} = 1:1$

Para este sistema se analizaron fracciones mísicas de glicinato de potasio de 0 a 40 % en peso. A partir del 24.96 % en peso de KGly las soluciones necesitaron ser calentadas con el fin de disolver todo el bicarbonato de potasio presente en la muestra, y después las muestras se enfriaron hasta -13 o -19°C para obtener los cristales.

Las desviaciones estándar de la temperatura obtenidas a bajas fracciones mísicas de glicinato de potasio eran iguales o menores de 0.01°C; pero conforme las fracciones mísicas de KGly aumentan también lo hacen las desviaciones estándar, siendo mayores que 0.1°C.

El punto de congelación del 28.27 % en peso de KGly fue muy difícil de obtener. Las medidas fueron repetidas dos veces; en primer lugar la temperatura obtenida fue de 11.76°C, y en segundo lugar de 6.48°C. Dado que el primer dato no fue obtenido de forma precisa (gran

desviación estándar) la segunda medida es la considerada correcta. Lo mismo ocurrió con el 30.01 % en peso deKGly.

Con respecto a los puntos de congelación del 24.96 y del 26.14 % en peso deKGly, se tuvieron en cuenta dos consideraciones al representar el diagrama de fases: los dos puntos fueron obtenidos de forma incorrecta, y que el 24.96 % en peso deKGly fue obtenido correctamente pero la medida del 26.14 % en peso deKGly no se considera. Estas consideraciones se encuentran desarrolladas en el tomo 2/2 (anexo).

Relación $n_{\text{KHCO}_3}:n_{\text{Gly}}$ 3:1

Las fracciones másicas de glicinato de potasio estudiadas en este caso van de 0 a 20.28 % en peso. a partir del 11.23 % en peso deKGly se necesitó calentar las muestras, y después se enfriaron hasta -10 o -13°C. Las desviaciones estándar obtenidas para bajas fracciones míasicas de KGly eran menores o iguales a 0.007°C, pero a altas fracciones míasicas de KGly se obtuvieron valores mayores de 0.2°C.

3.3.3. Sistema bicarbonato de potasio-hidróxido de potasio-glicina-agua ($\text{KHCO}_3\text{-KOH-Gly-H}_2\text{O}$).

En esta sección se considera la influencia de la formación de dióxido de carbono. Se estudian dos relaciones diferentes entre el catión (K) y la glicina (Gly): relaciones K:Gly 1:1 (relación estequiométrica) y 2:1 (exceso de catión de potasio). Para ambas relaciones se consideran distintas cargas de CO_2 : 0.1, 0.25 y 0.5. Los cristales para todos los sistemas eran amorfos a bajas fracciones míasicas de KGly y blancos para altas fracciones míasicas de KGly (cuando se determina la curva de solubilidad).

Relación K:Gly 1:1.

En la Figura 3.9 se muestran los resultados para todos los sistemas estudiados. Además se representan las cargas de CO_2 cero (sistema KOH-Gly- H_2O) y uno (sistema $\text{KHCO}_3\text{-Gly-H}_2\text{O}$) con el fin de observar la influencia de la carga de CO_2 en el diagrama de fases.

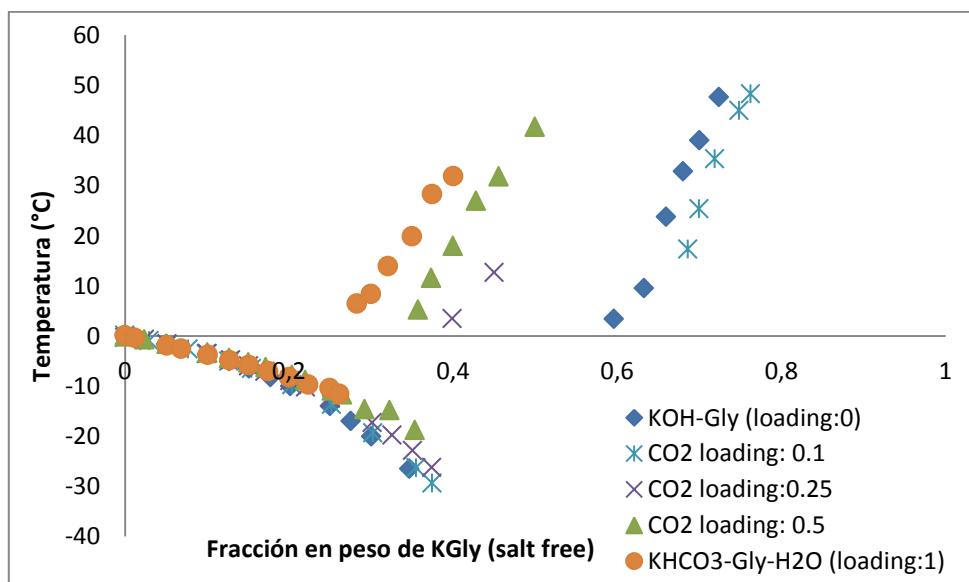


Figura 3.9. Temperatura vs fracción mísica de KGly del sistema $\text{KHCO}_3\text{: KOH: Gly: H}_2\text{O}$ para diferentes cargas de CO_2 y los sistemas con cargas 0 y 1.

Como se observa en la Figura 3.9 todos los sistemas tienen la misma tendencia tanto para la curva de congelación como para la de solubilidad. Para bajas fracciones míasicas de KGly (0-17

% en peso de KGly) los puntos de congelación obtenidos fueron similares. Desde 20 hasta 40 % en peso de KGly se puede observar que cuanto más alta sea la carga de CO₂ más cerca está la curva de congelación del eje x, es decir, mayores son los valores de la temperatura de congelación. Para la solubilidad la tendencia es la misma para todos los sistemas, pero la fracción mísica de KGly cambia. Conforme la carga de CO₂ crece, la curva de solubilidad se acerca al eje y. Para finalizar, si la carga cero no se considera, conforme la carga de CO₂ incrementa el diagrama de fases se comprime hacia el eje y. Cuanto menor sea la carga de CO₂ menores serán los puntos de congelación, y mayores las fracciones mísicas de KGly para la curva de solubilidad.

Relación K:Gly 2:1.

Con la Figura 3.10 se pretende estudiar la influencia de un exceso de catión con respecto a la glicina.

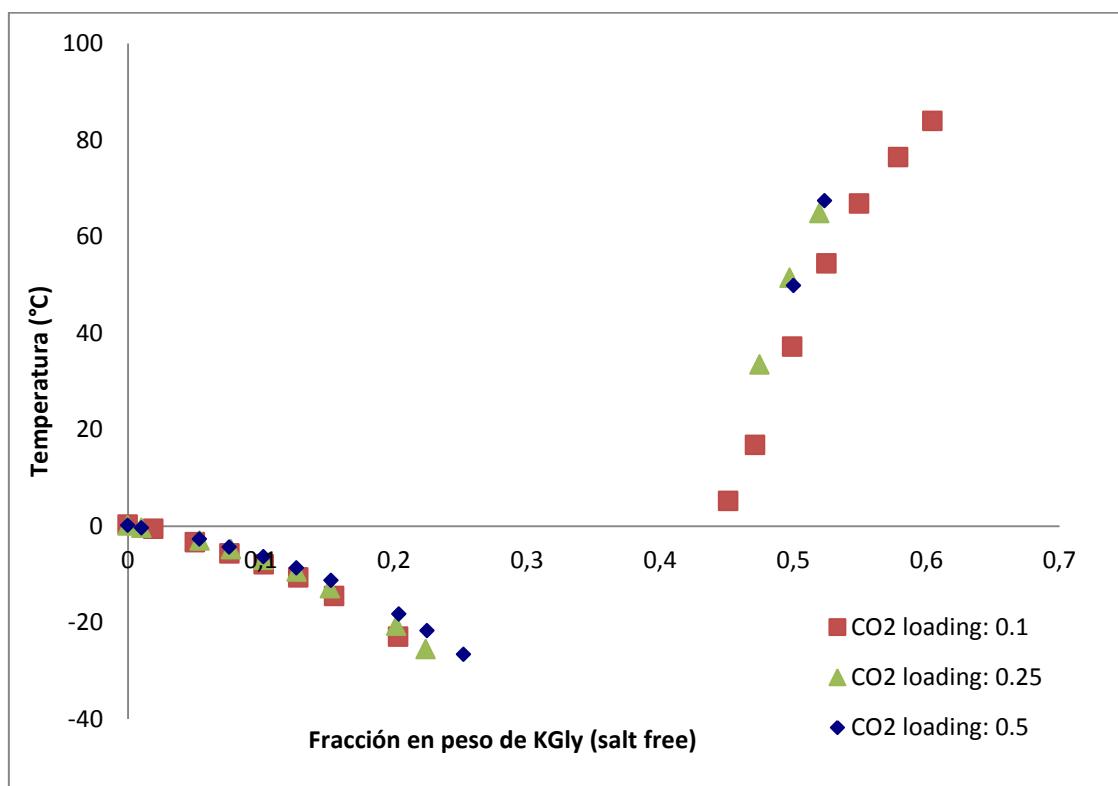


Figura 3.10. Comparación entre las diferentes cargas de CO₂ para el sistema KHCO₃-KOH-Gly-H₂O (K:Gly 2:1).

Como se muestra en la Figura 3.10 a bajas fracciones mísicas de KGly (0-0.15) todos los puntos de congelación son similares, por lo que no se puede apreciar una diferencia notable añadiendo CO₂. Desde 20 hasta 27 % en peso de KGly los puntos de congelación no son iguales aunque la diferencia no sea muy grande. Aunque no se haya obtenido diferencia entre la cargas de CO₂ 0.25 y 0.5 (puntos verdes y azules de la gráfica), se puede observar diferencia entre estas dos cargas y la carga de 0.1. Si se tiene en cuenta temperatura constante, conforme aumenta la carga de CO₂ la fracción mísica de KGly disminuye, así que la curva está más comprimida. No obstante la diferencia en la fracción mísica de KGly para las distintas cargas de CO₂ no es muy grande. Así que se puede concluir que no hay efecto significativo del CO₂ sobre el sistema KHCO₃-KOH-Gly-H₂O con exceso de cationes de potasio (relación K:Gly 2:1).

3.4. Comparación entre los sistemas con sodio y los de potasio.

Con el fin de comparar los diagramas del equilibrio sólido-líquido para ambos aminoácidos, glicinato de sodio y glicinato de potasio, se tiene que considerar una base molal. El principal objetivo para comparar los sistemas con sodio y los sistemas con potasio es determinar si existe una diferencia notable de los puntos de congelación y de solubilidad entre ambos sistemas.

En general, los experimentos realizados con bicarbonato de potasio e hidróxido de potasio han sido más fáciles de medir, comparado con los sistemas de sodio equivalentes. Las curvas de solubilidad en los sistemas con sodio no pudieron ser determinadas al analizar los casos con exceso de NaOH.

La Figura 3.11 representalos diagramas de fases para los sistemas NaOH-Gly-H₂O y KOH-Gly-H₂O para las diferentes relaciones de moles de NaOH (o KOH) por mol de Gly.

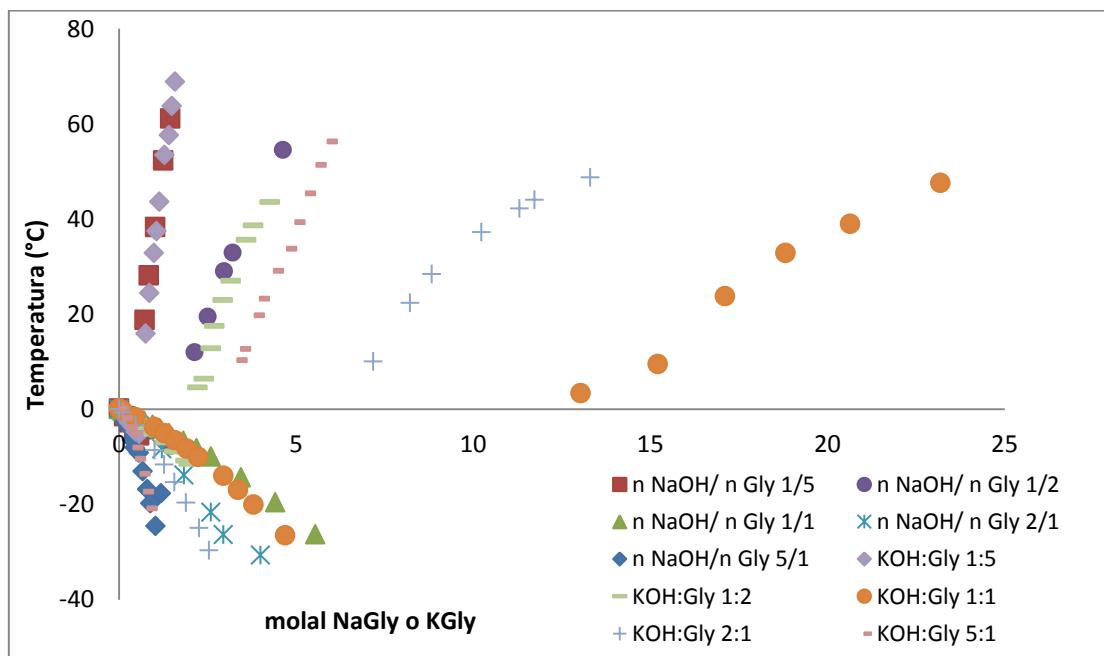


Figura 3.11. Comparación entre el sistema NaOH-Gly-H₂O y el sistema KOH-Gly-H₂O para diferentes n(NaOH o KOH)/nGly ratios.

En la Figura 3.11se muestra que los puntos de congelación más bajos se obtuvieron para la relación entre moles de NaOH o KOH por mol de glicina 5:1. Los puntos de congelación mayores se obtuvieron para la relación 1:1. La curva de solubilidad es parecida para todos los sistemas. Casi no se observa ninguna diferencia entre los sistemas con sodio y potasio. La única excepción es en los casos con exceso de NaOH en los que no se pudo determinar la solubilidad, por lo que no es posible la comparación con los sistemas con potasio.

En la Figura 3.12 se muestra los resultados para los sistemas NaHCO₃-Gly-H₂O y KHCO₃-Gly-H₂O para diferentes ratios de nNaHCO₃ (KHCO₃)/nGly.

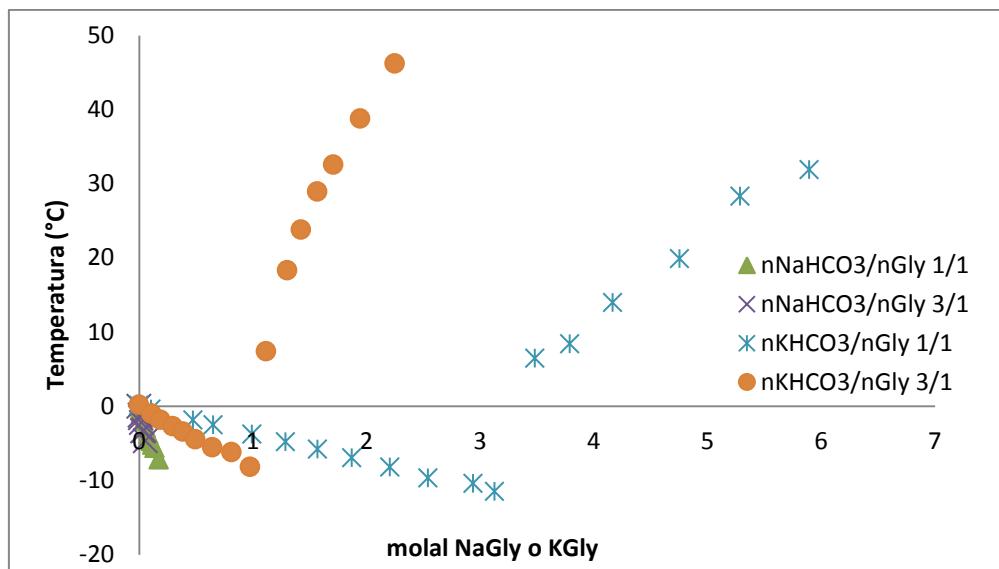


Figura 3.12. Comparación entre el sistema $\text{NaHCO}_3\text{-Gly-H}_2\text{O}$ y el sistema $\text{KHCO}_3\text{-Gly-H}_2\text{O}$ para diferentes $n\text{NaHCO}_3$ (KHCO_3)/ $n\text{Gly}$ ratios.

La principal diferencia entre los sistemas con sodio y potasio es que los puntos de congelación de los sistemas con sodio son menores que los del potasio. Pero la tendencia para los puntos de congelación es la misma en los cuatro sistemas. No se puede realizar una comparación para las curvas de solubilidad, ya que no fue posible obtener las medidas de solubilidad en los sistemas con sodio.

En la Figura 3.13 se muestran los datos obtenidos para los sistemas $\text{NaHCO}_3\text{-NaOH-Gly-H}_2\text{O}$ y $\text{KHCO}_3\text{-KOH-Gly-H}_2\text{O}$.

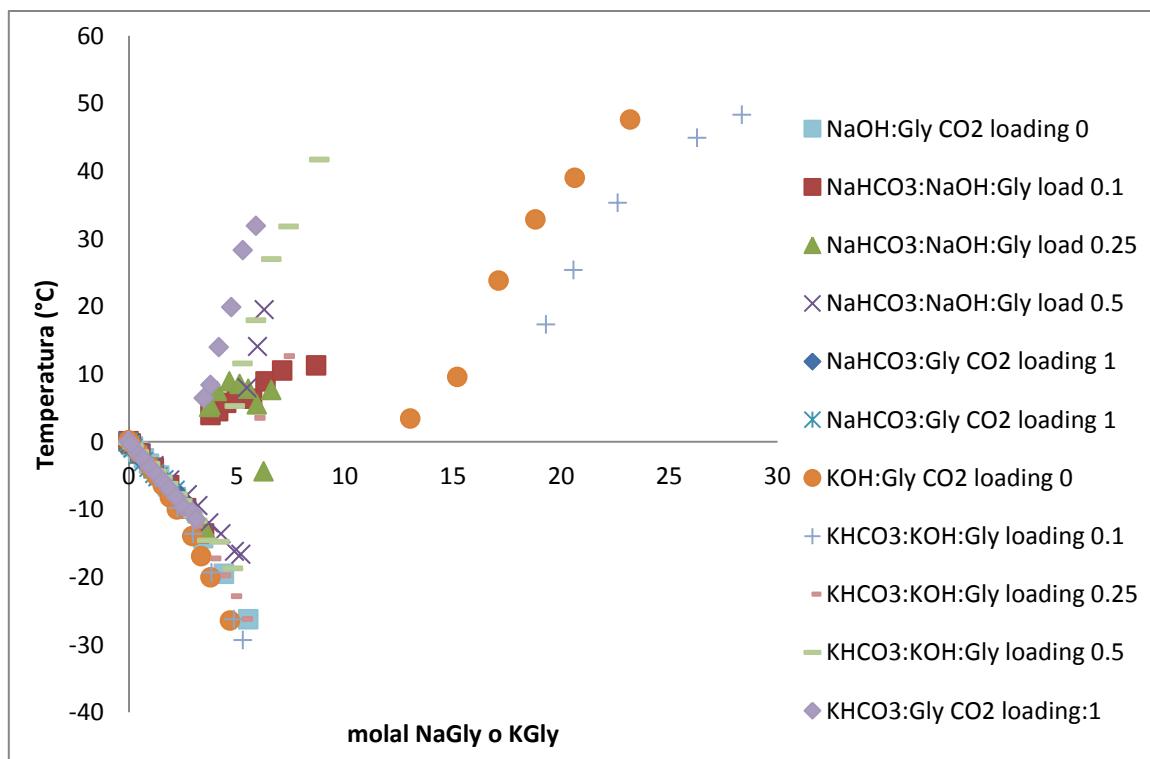


Figura 3.13. Comparación entre los sistemas $\text{NaHCO}_3\text{-NaOH-Gly-H}_2\text{O}$ y $\text{KHCO}_3\text{-KOH-Gly-H}_2\text{O}$.

Para bajos valores molales los puntos de congelación para ambos sistemas y las diferentes cargas de dióxido de carbono son aproximadamente los mismos. Pero desde 2.5 hasta 4 molalNaGly o KGly la tendencia cambia bastante dependiendo de la carga de CO₂ y del aminoácido. Con respecto a la curva de solubilidad, se pueden observar distintas tendencias. Con la excepción de la carga de CO₂ de 0.1, al incrementar la carga las curvas se acercan más al eje y, así que los puntos de congelación son mayores y la solubilidad son menores.

3.5. Piperazina.

La piperazina (PZ, C₄H₁₀N₂) es un compuesto orgánico utilizado como acelerador (o activador) con el objetivo de eliminar el dióxido de carbono en los procesos industriales. Aunque la piperazina es un compuesto cristalino incoloro, a temperatura ambiente es un sólido blanco.

Comparado con otros absorbentes como MEA la piperazina tiene varias ventajas y varios inconvenientes. En principio la PZ es más reactiva con CO₂ que la MEA, además de que es más estable y por tanto el impacto medioambiental se reduce. Finalmente la PZ absorbe dióxido de carbono del 20 al 100% más rápido que la MEA, y puede ser recuperado por evaporación. Dado que el punto de ebullición de la PZ es menor que el de la MEA, el primero es más volátil, lo que supone una desventaja cuando las concentraciones son lo suficientemente grandes como para obtener una gran capacidad de absorción de CO₂. Además la piperazina es de tres a diez veces más cara que la MEA [47]. También se han estudiado combinaciones de piperazina con MEA, MDEA o AMP (2-Amino-2-methyl-1-propanol) [48].

Con el fin de separar el CO₂ de la corriente de gases se estudia un nuevo solvente acuoso que contenga carbonato de potasio y piperazina. En este estudio se investiga el sistema formado por bicarbonato de potasio, piperazina y agua.

Para ello se analizaron diferentes relaciones molales (moles de piperazina/ kg agua): 2.2 and 3.6 molal PZ. Para preparar las soluciones, primero se preparó el solvente empleado durante las medidas mezclando piperazina y agua en diferentes concentraciones. Además, fue preparado otro solvente, pero en este caso se mezcló el bicarbonato de potasio con agua, de forma que la molalidad (KHCO₃) de la solución final fuera de 4.6. Los resultados obtenidos en este apartado son complementarios a otro estudio realizado en la DTU, por lo que este documento sólo proporciona información adicional de los diagramas de fases para sistemas con piperazina.

La propiedad que se pretende estudiar en este apartado es la solubilidad. Para ello se siguen las recomendaciones explicadas en el apartado "2.2. Solubilidad." Para la mayoría de las determinaciones la temperatura fue superior a 0°C. Por tanto se empleó un equipo distinto al empleado para las medidas anteriores. Dado que el intervalo de temperaturas varía, la calibración debe ser distinta. La calibración del equipo fue realizada por otros estudiantes, y el intervalo de temperatura de calibración fue 0-100°C. Los valores de calibración (M y B) necesarios para introducir en la unidad de adquisición de datos fueron M= 0.997796 y B=-0.248113.

Durante las mediciones en el laboratorio se llevaron a cabo entre tres y cinco medidas de temperatura con el fin de obtener bajas desviaciones estándar. Además, en general las medidas de solubilidad precisaron de más tiempo al tener que calentar las muestras con el fin de disolver todo el bicarbonato de potasio de las muestras.

Para el caso del solvente 2.2 molal PZ se analizaron diferentes fracciones máscicas de bicarbonato de potasio (0-30 % en peso de KHCO₃). Tanto para este sistema como para el siguiente los cristales que se obtuvieron fueron blancos.

Utilizando el solvente 3.6 molal PZ las fracciones máscicas estudiadas iban de 23 a 28 % en peso de KHCO₃, pero desde el 26.5 % en peso de KHCO₃ las muestras no se pudieron analizar ya

que las soluciones al principio eran blancas, luego se volvieron transparentes e instantáneamente el color de las mismas cambió otra vez a blanco.

Analizando la solución del 27.5 % en peso de KHCO_3 por microscopio se obtuvieron cristales a temperatura ambiente, tal y como se muestra en la Figura 3.14.



Figura 3.14. Cristales vistos por microscopio para la solución de 27.5 % en peso de KHCO_3 .

En la Figura 3.15 se observan varias soluciones después de dejarlas en reposo durante toda la noche sin calentarlas o mezclarlas. En estas fotografías se pueden observar dos fases: una fase líquida (agua) y un precipitado (cristales).



Figura 3.15. Algunas soluciones después de dejarlas reposar durante toda la noche.

En el caso del 28 % en peso de KHCO_3 se observan mejor las diferentes fases (Figura 3.16). Además se puede observar que también se han formado cristales en la pared del vaso de muestra (fenómeno llamado creeping).



Figura 3.16. Diferentes fases observadas en la solución de 28 % en peso de KHCO_3 .

En el caso del solvente 4.6 molal KHCO_3 se analizaron fracciones másicas de piperazina desde 12 hasta 27 % en peso, aunque a partir del 25.5 % en peso de PZ ya no se pudo determinar la solubilidad de las muestras. Para el 24.708 % en peso de PZ, como se muestra en la Figura 3.17 (a), aparecen ciertas partículas flotando en la solución, que acaban depositándose en el fondo del vaso. Incluso si la muestra se calienta hasta 100°C siguen existiendo algunas partículas flotando en la solución, como se experimentó con la muestra de 25.483 % en peso de PZ (Figura 3.17 (b)).



(a) 24.708 wt% PZ



(b) 25.483 wt% PZ

Figura 3.17. Cristales flotando en la solución de 24.708 % en peso de PZ (a) y en la solución de 25.483 % en peso de PZ (b).

El control de la temperatura para estos sistemas no es muy preciso. Esto es debido a que no se puede controlar la temperatura de forma precisa ya que se enfrián y se calientan las muestras hasta que la formación de cristales o hasta que todo esté disuelto. Se debería estudiar otro equipo o sistema para que el control de la temperatura sea más preciso.

Por tanto, para analizar las muestras a las que se ha añadido piperazina se precisa de mayor tiempo para poder disolver los compuestos, y por tanto de un mayor calentamiento de las muestras. Como se ha explicado anteriormente en estos casos se observaron distintos cristales en las muestras, siendo necesario analizarlas posteriormente mediante otras técnicas para obtener mayor información de las disoluciones.

4. Resumen y conclusiones.

4.1. Resumen.

Las industrias queman combustibles como carbón y gas natural con el objetivo de producir electricidad. Como fruto de esta práctica se obtiene energía y compuestos químicos como el CO₂. La captura de CO₂ por post-combustión es una técnica que permite que estos procesos no emitan CO₂. Las instalaciones de procesos de captura requieren de energía, y esta es una razón importante por la cual no se utiliza ampliamente hoy en día.

La absorción química es una de las técnicas de post-combustión más importantes usadas en la separación del dióxido de carbono de la corriente de gases, empleando para ello solventes. La solidificación de solventes como los aminoácidos puede ser un desafío importante para las industrias. En cuanto a la solidificación existen dos preocupaciones. Puede ser tanto un beneficio como un inconveniente. Si no se tiene en cuenta la solidificación de los solventes durante el uso de la columna de absorción, se puede llegar a dañar el equipo. Por otro lado, la solidificación también podría ser utilizada para provocar la precipitación intencional del solvente para aumentar la captura de CO₂. El empleo de un método u otro depende de la tecnología desarrollada. Es importante tener en cuenta el posible cambio de fase.

Con el fin de determinar la solidificación de los aminoácidos se debe conocer la temperatura a la cual se forman los cristales.

Los aminoácidos estudiados en este informe son el glicinato de sodio y el glicinato de potasio; ademástambién se estudia el efecto de la piperazina como activador.

En este estudio se determinaron los puntos de congelación y de solubilidad. Para conocer la influencia de las diferentes especies químicas en la captura de CO₂ se analizaron distintos sistemas: glicina-agua, hidróxido de sodio-glicina-agua, hidróxido de potasio-glicina-agua, bicarbonato de sodio-glicina-agua, bicarbonato de potasio-glicina-agua, bicarbonato de sodio-hidróxido de sodio-glicina-agua, y bicarbonato de potasio-hidróxido de potasio-glicina-agua. Además se estudió el efecto de un acelerador como la piperazina mezclando la misma con bicarbonato de potasio y agua en diferentes composiciones.

Las soluciones fueron preparadas y analizadas en un intervalo de temperatura de -35°C a 100°C. Los puntos de congelación se determinaron empleando un aparato modificado de Beckmann.

Inicialmente se realizó la calibración del equipo. La solubilidad a menudo tiene valores más altos de 0°C y los puntos de congelación suelen ser menores de 0°C. Con el fin de mejorar la precisión de las medidas se emplearon dos equipos idénticos: uno para la determinación del punto de congelación y otro para la determinación de la solubilidad. Cada equipo fue calibrado de forma precisa a la tarea específica.

Las soluciones fueron preparadas, mezcladas y calentadas para disolver todo el precipitado (en caso de ser necesario). Sucesivamente se determinaron los puntos de congelación y solubilidad utilizando el método desarrollado anteriormente en la DTU. Se analizaron algunas muestras con los rayos X con el fin de determinar el tipo de fase sólida obtenida, y otras muestras fueron analizadas también por microscopio para obtener información adicional del precipitado.

4.2. Conclusiones.

Las principales conclusiones obtenidas en este trabajo son que los puntos de congelación y solubilidad para los sistemas con potasio fueron más fáciles de determinar que los de los sistemas con sodio. Además en los dos sistemas se observaron ciertas soluciones con aspecto viscoso, por lo que no se pudieron llevar a cabo las medidas de congelación y solubilidad. El aspecto viscoso de las soluciones no es una propiedad deseada para los solventes empleados en la captura de CO₂. Un líquido muy viscoso no es eficaz en un absorbador de CO₂; básicamente, reduce el rendimiento.

En este estudio el equipo experimental es limitado y puede que sólo se puedan medir puntos de congelación y solubilidad por encima de -30°C aproximadamente. Los cambios de fases por debajo de esta temperatura no se pueden determinar. Esto implica que ciertas partes de las curvas de congelación y de solubilidad no aparezcan completas en algunas gráficas.

Para concluir qué sistema, si el sistema con sodio o el sistema con potasio, es mejor para la captura de CO₂ se necesita utilizar una escala de concentración general. Por tanto se usa una escala molal en vez de la fracción mísica para la comparación de ambos sistemas.

4.2.1. El sistema de glicinato de sodio.

En el sistema hidróxido de sodio-glicina-agua los cristales que se obtuvieron fueron de color blanco. Al añadir hidróxido de sodio o glicina los puntos de congelación son menores, por lo que la solidificación se espera a menores temperaturas. En cuanto a la curva de solubilidad, cuanto más exceso de glicina se considera (solvente con poco CO₂) la curva se encuentra más comprimida en el diagrama de equilibrio sólido-líquido.

Para el sistema con carga bicarbonato de sodio-glicina-agua se consideró una carga de CO₂ muy alta: 3 moles de bicarbonato de sodio por mol de glicina, aunque a escala industrial esta carga de CO₂ sea elevada. Al añadir CO₂ los puntos de congelación son menores.

Para el sistema NaHCO₃-NaOH-Gly-H₂O los puntos de congelación y de solubilidad fueron a veces difíciles de determinar debido a la viscosidad y la imposibilidad de enfriar las muestras. Cuanta más cantidad de dióxido de carbono se considere la solidificación del glicinato de sodio se dará cada vez a mayores temperaturas. Por tanto conforme el equipo tenga mayor cantidad de dióxido de carbono se pueden esperar más problemas en el mismo.

Con el fin de obtener más información acerca de las soluciones estudiadas de los sistemas con sodio, se prepararon y analizaron diferentes muestras en un equipo de rayos X a temperatura ambiente (aproximadamente 20°C). Para las cargas de 0.1 y 0.5 se determinó que las muestras estaban formadas por gamma-glicina y algunas impurezas. Sin embargo las soluciones con carga 0.25 se funden muy fácilmente ya que los puntos de congelación (5-10°C) fueron menores que la temperatura ambiente; por lo tanto no hubo posibilidad de analizar las soluciones. Además, también se analizaron las muestras de glicina pura, que parecía tener ciertas impurezas, y el hidróxido de sodio que contenía agua.

4.2.2. El sistema de glicinato de potasio.

La mayoría de los diagramas de fases obtenidos para los sistemas de glicinato de potasio no se encuentran completos al no poder ser determinados con el equipo del laboratorio dado que se precisaban temperaturas menores de -30°C. Se necesitaría poder alcanzar temperaturas de aproximadamente -70°C para determinar los diagramas de fases.

Observando el sistema KOH-Gly-H₂O la solubilidad máxima obtenida es para la relación n_{KOH}/n_{Gly} 1/1. Al añadir un exceso de glicina o hidróxido de potasio la solubilidad disminuye. Ocurre

lo contrario para los puntos de congelación. El sistema con relación $n_{\text{KOH}}/n_{\text{Gly}}$ 1/1 tiene los mayores puntos de congelación, disminuyendo estos al añadir potasio o glicina.

Conforme se añade CO_2 los puntos de congelación disminuyen, lo mismo que los puntos de solubilidad, aunque se puede notar que no existe influencia del dióxido de carbono en sistemas que contienen un exceso de potasio (relación K/Gly 2/1).

En una perspectiva más amplia esto significa que se debería usar un solvente con relación K/Gly 1/1 para mantener una alta solubilidad. Desafortunadamente esto causa que el solvente tenga unos puntos de congelación relativamente altos. Nótese que la solubilidad también disminuye en la adición de CO_2 .

Consecuentemente para bajas temperaturas y altas cargas de CO_2 de un solvente K/Gly 1/1, puede existir precipitación, lo que puede afectar a la parte inferior del absorbador.

4.2.3. Comparación entre los sistemas de glicinato de sodio y los de glicinato de potasio.

Comparando los sistemas con sodio y con potasio se puede concluir que el glicinato de potasio tiene mejores propiedades para evitar la solidificación que el glicinato de sodio. La razón de esta afirmación es que se pueden alcanzar menores puntos de congelación.

En resumen, al incrementar la cantidad de sodio, potasio o glicina los puntos de congelación son menores; sin embargo si hay un aumento de la carga de CO_2 , los puntos de congelación son mayores, por lo que se necesita alcanzar un compromiso entre la cantidad de sodio, potasio o glicina y la cantidad de CO_2 con el fin de que el aminoácido no se solidifique. Además se debe tener en cuenta la curva de solubilidad, ya que al añadir un exceso de glicina la solubilidad disminuye al estar la curva más cercana al eje y.

4.2.4. El sistema con piperazina.

La piperazina es un compuesto orgánico empleado para acelerar la eliminación del CO_2 de los gases obtenidos en un proceso industrial. En este estudio la piperazina se mezcló con bicarbonato de potasio y agua para determinar la influencia de este acelerador en el proceso.

Para ello durante los experimentos para la obtención de los puntos de solubilidad se necesitó más tiempo y calentamiento de las muestras. Al contrario que los sistemas con sodio y potasio, cuando se considera la piperazina para algunas soluciones (3.6 molal PZ y 4.6 molal KHCO_3) se obtienen distintas fases en los vasos de vidrio: una fase con cristales y una fase con agua entre las dos fases con cristales. Además se pueden observar algunos cristales en las paredes del vaso de vidrio.

5. Referencias.

- [1] Forbes, S. M.; Verma, P.; Curry, T. E.; Bradley, M. J.; Friedmann, S. J.; Wade, S. M. (2008). Guidelines for carbon dioxide capture, transport, and storage. Washington, USA: World Resources Institute.
- [2] United Nations Environment Programme (UNEP). Consultado en Febrero, 2012, de <http://www.unep.org/climatechange/mitigation/introduction/tabcid/29397/Default.aspx>.
- [3] Freund, P.; Adegbulugbe , A.; Christoffersen, Ø.; Ishitani,H.;Moomaw, W.; Moreira, J. (2005). 1. Introduction. IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.Pag. 51-74.Consultado en Febrero, 2012, de <http://www.ipcc-wg3.de/publications/special-reports/.files-images/SRCCS-Chapter1.pdf>
- [4] Greenhouse Gas Protocol (2011). Product Life Cycle Accounting and Reporting Standard.USA.Consultado en Febrero, 2012, de <http://www.ghgprotocol.org/standards/product-standard>
- [5] Red Europea del Dióxido de Carbono. (2005). Consultado en Febrero, 2012, de <http://www.co2net.eu/public/brochures/CO2NET-Public-Brochure-Spanish.pdf>
- [6] Zakkour, P.; Haines, M. (2007). Permitting issues for CO₂ capture, transport and geological storage: A review of Europe, USA, Canada and Australia. International Journal of Greenhouse Gas Control, 1(1), 94-100.
- [7] Hawkins, D. G.; Lashof, D. A.; Williams, R. H. (2006). What to do about coal. Scientific American.
- [8] Gerlagh, R.; van der Zwaan, B. (2011). Evaluating uncertain CO₂ abatement over the very long term. Environmental Modeling and Assessment, 17, 137-148.
- [9] Haszeldine, R. S. (2009). Carbon capture and storage: How green can black be?Science, 325 (no. 5948), 1647-1652.
- [10] Royo, M. P. (2009). Evaluación de métodos para mejorar el comportamiento del óxido de calcio como sorbenteregenerable en ciclos de carbonatación/calcinación aplicados a la captura de dióxido de carbono. Proyecto fin de carrera. Universidad de Zaragoza. 1-99.
- [11] Morales, H.; Torres, C. (2008). Tecnologías de captura y secuestro de CO₂.Pontificia Universidad Católica de Chile.
- [12] Abanades, C. (2005). Nuevas tecnologías de captura de CO₂. Carbonatación-calcinación.Instituto Nacional del Carbón (INCAR-CSIC).Curso UPM de Captura y Almacenamiento de CO₂.
- [13] Galán, J. C. (2009). Estudio del efecto de la presencia de SO₂ sobre el comportamiento del CaO como sorbenteregenerable para la captura de CO₂. Proyecto fin de carrera. Universidad de Zaragoza. 1-74.

- [14] Herzog, H.; Meldon, J.; Hatton, A. (2009). Advanced post-combustion CO₂ capture.Consultado en Febrero, 2012, de <http://web.mit.edu/mitei/docs/reports/herzog-meldon-hatton.pdf>.
- [15] Figueroa, J. D.; Fout, T.; Plasynski, S.; McIlvried, H.; Srivastava, R. D. (2008). Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. International Journal of Greenhouse Gas Control. 2, 9–20.
- [16] Herzog, H. (1999). An introduction to CO₂ separation and capture technologies.MIT Energy Laboratory.
- [17] Thambimuthu, K.; Soltanieh, M.; Abanades, J.C. (2005). 3. Capture of CO₂.IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage.Pag. 106-178.Consultado en Febrero, 2012, de http://www.ipcc.ch/pdf/special-reports/srccs/srccs_chapter3.pdf.
- [18] Consultado en Febrero, 2012, de <http://www.powerplantccs.com/ccs/cap/fut/sns/sns.html>.
- [19] Ma'mun, S.; Svendsen, H. F.; Hoff, K. A.; Juliussen, O. (2007). Selection of new absorbents for carbon dioxide capture. Energy Conversion and Management, 48(1), 251-258.
- [20] Lin, C.-Y.; Soriano, A. N.; Li, M-H. (2009). Kinetics study of carbon dioxide absorption into aqueous solutions containing N-methyldiethanolamine+diethanolamine.Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. 40, 403–412.
- [21] Fosbøl, P. L.; Pedersen, M. G.; Thomsen, K. (2011). Freezing Point Depressions of Aqueous MEA, MDEA, and MEA-MDEA Measured with a New Apparatus. Journal of Chemical & Engineering Data. 56, 995–1000.
- [22] Lee, S.; Song, H.-J.; Maken, S.; Park, J.-W. (2007). Kinetics of CO₂ Absorption in Aqueous Sodium Glycinate Solutions.Industrial & Engineering Chemistry Research. 46, 1578-1583.
- [23] Versteeg, P.; Rubin, E. S. (2011). A technical and economic assessment of ammonia-based post-combustion CO₂ capture at coal-fired power plants.International Journal of Greenhouse Gas Control. 5, 1596–1605.
- [24] Darde, V.; van Well, W. J.M.; Fosbøl, P. L.; Stenby, E. H.; Thomsen, K. (2011). Experimental measurement and modeling of the rate of absorption of carbon dioxide by aqueous ammonia.International Journal of Greenhouse Gas Control. 5, 1149-1162.
- [25] Ma, J. ; Zhou, Z; Zhang, F; Fang, C; Wu, Y; Zhang, Z; Li, A. (2011). Ditetraalkylammonium Amino Acid Ionic Liquids as CO₂ Absorbents of High Capacity.Environmental Science & Technology. 45, 10627–10633.
- [26] TheContactor™. (2010). Capturing CO₂With Sodium Glycinate. Optimized Gas Treating, Inc. Volume 4, Issue 2.
- [27] Portugal, A.F.; Derk, P.W.J.; Versteeg, G.F.; Magalhães, F.D.; Mendes, A. (2007). Characterization of potassium glycinate for carbon dioxide absorption purposes.Chemical Engineering Science. 62, 6534–6547.
- [28] Lee, S.; Song, H.-J.; Maken, S.; Shin, H.-C.; Song, H.-C.; Park, J.-W. (2006). Physical Solubility and Diffusivity of N₂O and CO₂ in Aqueous Sodium Glycinate Solutions.Journal of Chemical & Engineering Data. 51, 504-509.

- [29] Song, H.-J.; Lee, S.; Maken, S.; Park, J.-J.; Park, J.-W. (2006). Solubilities of carbon dioxide in aqueous solutions of sodium glycinate. *Fluid Phase Equilibria*. 246, 1–5.
- [30] Harris, F.; Kurnia, K. A.; Mutalib, M. I A.; Thanapalan, M. (2009). Solubilities of Carbon Dioxide and Densities of Aqueous Sodium Glycinate Solutions before and after CO₂ Absorption. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 54, 144–147.
- [31] Mazinani, S.; Samsami, A.; Jahanmiri, A. (2011). Solubility (at Low Partial Pressures), Density, Viscosity, and Corrosion Rate of Carbon Dioxide in Blend Solutions of Monoethanolamine (MEA) and Sodium Glycinate (SG). *Journal of Chemical & Engineering Data*. 56, 3163–3168.
- [32] Park, S.-W.; Son, Y.-S.; Park, D.-W.; Oh, K.-J. (2008). Absorption of Carbon Dioxide into Aqueous Solution of Sodium Glycinate. *Separation Science and Technology*. 43, 3003–3019.
- [33] Lee, S.; Choi, S.-I.; Maken, S.; Song, H.-J.; Shin, H.-C.; Park, J.-W.; Jang, K.-R.; Kim, J.-H. (2005). Physical Properties of Aqueous Sodium Glycinate Solution as an Absorbent for Carbon Dioxide Removal. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 50, 1773–1776.
- [34] Salazar, V.; Sánchez-Vicente, Y.; Pando, C.; Renuncio, J. A. R.; Cabañas, A. (2010). Enthalpies of Absorption of Carbon Dioxide in Aqueous Sodium Glycinate Solutions at Temperatures of (313.15 and 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 55, 1215–1218.
- [35] Park, S.-J.; Jang, K.-R.; Park, I. H. (2006). Determination and Calculation of Physical Properties for Sodium Glycinate as a CO₂ Absorbent. *Korean Journal of Chemical Engineering*. Vol. 44, No. 3, 277–283.
- [36] Song, H.-J.; Lee, S.; Park, K.; Lee, J.; Spah, D. C.; Park, J.-W.; Filburn, T. P. (2008). Simplified Estimation of Regeneration Energy of 30 wt % Sodium Glycinate Solution for Carbon Dioxide Absorption. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 47, 9925–9930.
- [37] Lee, S.; Song, H.-J.; Maken, S.; Yoo, S.-K.; Park, J.-W.; Kim, S.; Shim, J. G.; Jang, K.-R. (2008). Simulation of CO₂ removal with aqueous sodium glycinate solutions in a pilot plant. *Korean J. Chem. Eng.* 25(1), 1–6.
- [38] Portugal, A.F.; Sousa, J.M.; Magalhães, F.D.; Mendes, A. (2009). Solubility of carbon dioxide in aqueous solutions of amino acid salts. *Chemical Engineering Science*. 64, 1993–2002.
- [39] Hamborg, E. S.; van Swaaij, Wim P. M.; Versteeg, G. F. (2008). Diffusivities in Aqueous Solutions of the Potassium Salt of Amino Acids. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 53, 1141–1145.
- [40] Vaidya, P. D.; Konduru, P.; Vaidyanathan, M.; Kenig, E. Y. (2010). Kinetics of Carbon Dioxide Removal by Aqueous Alkaline Amino Acid Salts. *Industrial & Engineering Chemistry Resource*. 49, 11067–11072.
- [41] Lu, J.-G.; Fan, F.; Liu, C.; Zhang, H.; Ji, Y.; Chen, M.-D. (2011). Density, Viscosity, and Surface Tension of Aqueous Solutions of Potassium Glycinate + Piperazine in the Range of (288.15 to 323.15) K. *Journal of Chemical & Engineering Data*. 56, 2706–2709.
- [42] Jakob, A.; Joh, R.; Rose, C.; Gmehling, J. (1995). Solid-liquid equilibria in binary mixtures of organic compounds. *Fluid Phase Equilibria*. 113, 117–126.
- [43] Mullin, J.W. (2001). "Crystallization". Butterworth-Heinemann, Oxford. Cuarta edición.

- [44] Aronu,U. E.; Hoff, K. A.; Svendsen,H. F. (2011). Vapor–liquid equilibrium in aqueous amine amino acid salt solution: 3-(methylamino)propylamine/sarcosine. Chemical Engineering Science. 66, 3859–3867.
- [45] Fosbøl, F. L.; Neerup, R.; Arshad, M. W.; Tecle, Z.; Thomsen, K. (2011). Aqueous Solubility of Piperazine and 2-Amino-2-methyl-1-propanol plus Their Mixtures Using an Improved Freezing-Point Depression Method. Journal of Chemical & Engineering Data. 56, 5088–5093.
- [46] Bishop, M. Acid-Base titration.
Consultado en Mayo, 2012 de http://preparatorychemistry.com/Bishop_Titration.htm.
- [47] Rochelle, G. T. Carbon dioxide capture by aqueous piperazine. Consultado en Junio, 2012 de <http://www.ideaconnection.com/technology-for-sale/6468-Carbon-Dioxide-Capture-by-Aqueous-Piperazine.html>.
- [48] Lensen, R. The promoter effect of piperazine on the removal of carbon dioxide. Consultado en Junio, 2012 de <http://www.bsdfreaks.nl/files/hoofd6.pdf>.