

**UNIVERSIDAD DE
SANTIAGO DE COMPOSTELA**

FACULTAD DE QUÍMICA

GRADO EN QUÍMICA



TRABAJO FIN DE GRADO

**SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÓNICOS E A SÚA UTILIZACIÓN
COMO ABSORBENTES NA CAPTURA DE CO₂**

ISMAEL LIÑARES DOMÍNGUEZ

20 DE JULIO DE 2016

CURSO ACADEMICO 2015/16

D. Diego Gómez, profesor del Departamento de Ingeniería Química y **D. Antonio Rumbo**, profesor del Departamento de Química Orgánica de Universidade de Santiago de Compostela.

AUTORIZAN:

La presentación de la memoria titulada “**Síntese de líquidos iónicos e a súa utilización como absorbentes na captura de CO₂.**” realizada bajo su dirección por **D. Ismael Liñares Domínguez**, con el fin de cubrir los créditos necesarios correspondientes al Trabajo Fin de Grado y obtener el título de graduado en Química.

Y para que así conste, firman el presente informe en Santiago,

a 11 de Julio de 2016

Fdo.: **Diego Gómez**

Fdo.: **Antonio Rumbo**

Índice

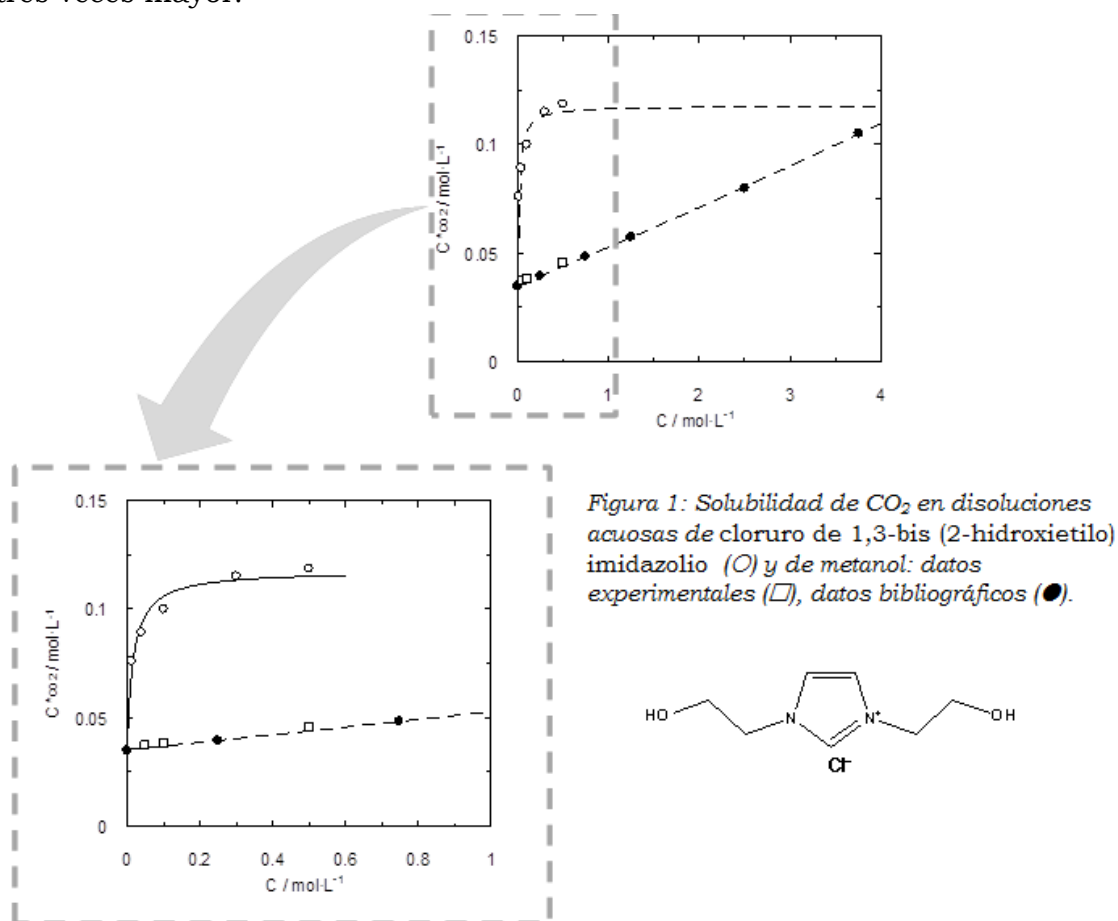
| | |
|--|-----------|
| 1. Índice. | |
| 1. Índice..... | 1 |
| 2. Resumen..... | 3 |
| 3. Introducción..... | 6 |
| 3.1. Tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO ₂ | 8 |
| 3.2. Separación por procesos de absorción..... | 8 |
| 3.2.1. Absorción química de dióxido de carbono..... | 8 |
| 3.2.2. Disolventes basados en alcanolaminas..... | 9 |
| 3.2.3. Absorción física de dióxido de carbono..... | 11 |
| 3.2.4. Proceso Rectisol: el metanol como absorbente..... | 12 |
| 3.3. Líquidos iónicos en procesos de absorción de dióxido de carbono..... | 14 |
| 3.3.1. ¿Qué es un líquido iónico?..... | 14 |
| 3.3.2. Propiedades de los líquidos iónicos..... | 15 |
| 3.3.3. Líquidos iónicos en la captura de CO ₂ | 16 |
| 3.3.4. Características de los cationes y aniones: influencia en la captura de CO ₂ | 16 |
| 3.3.5. ¿Se puede producir absorción química de dióxido de carbono en un líquido iónico?..... | 17 |
| 4. Objetivos y Plan de Trabajo..... | 19 |
| 5. Métodos experimentales..... | 21 |
| 5.1. Materiales..... | 21 |
| 5.2. Síntesis del líquido iónico..... | 21 |
| 5.3. Determinación de propiedades físicas..... | 22 |
| 5.3.1. Densidad y velocidad del sonido..... | 22 |
| 5.3.2. Viscosidad..... | 22 |
| 5.4. Estudios de absorción de CO ₂ . Montaje experimental..... | 23 |
| 5.5. Experimentos de regeneración térmica de las disoluciones cargadas con dióxido de carbono..... | 24 |
| 6. Resultados y Discusión..... | 26 |
| 6.1. Caracterización de disoluciones acuosas de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio: propiedades físicas..... | 26 |
| 6.1.1. Densidad..... | 26 |
| 6.1.2. Velocidad del Sonido..... | 27 |
| 6.1.3. Viscosidad..... | 28 |
| 6.2. Procesos de absorción de CO ₂ | 29 |

| | |
|--|-----------|
| 6.2.1. Procesos de absorción de CO ₂ en agua..... | 29 |
| 6.2.2. Procesos de absorción de CO ₂ en disoluciones acuosas de metanol (basado en proceso RECTISOL)..... | 30 |
| 6.2.3. Procesos de absorción de CO ₂ en disoluciones acuosas de cloruro de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio..... | 36 |
| 6.3. Procesos de regeneración..... | 41 |
| 6.3.1. Procesos de regeneración de disoluciones acuosas de cloruro de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio..... | 41 |
| 7. Conclusiones..... | 43 |

Resumen

2. Resumen

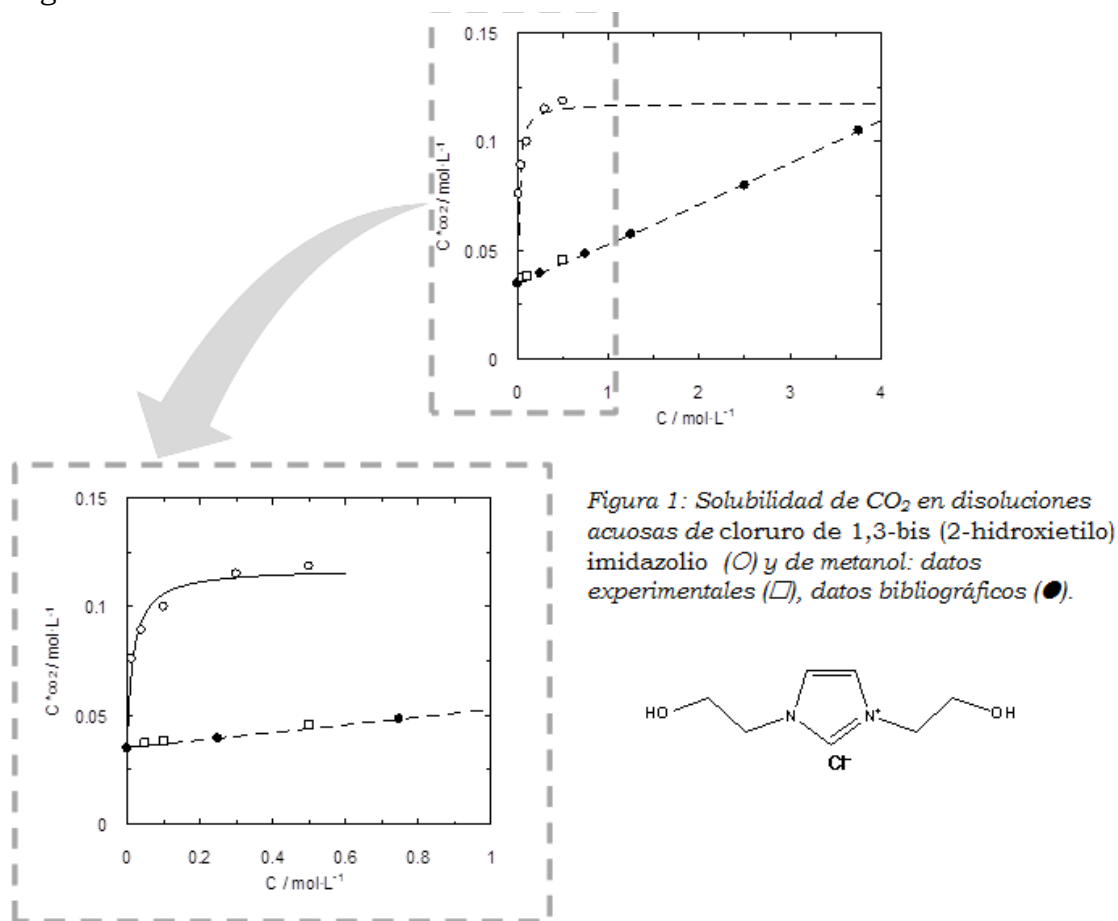
En este trabajo fin de grado se realizó la síntesis del líquido iónico cloruro de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio y se estudió el proceso de absorción de CO_2 de sus disoluciones acuosas a diferentes concentraciones de líquido iónico (0.125 M, 0.04 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.5 M) y caudales de CO_2 (0.075, 0.1 y 0.15 L h^{-1}). Se compararon estos resultados con los obtenidos por el proceso establecido industrialmente, el proceso denominado RECTISOL, y se determinó que las disoluciones acuosas de cloruro de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio son más efectivas a bajas concentraciones que el proceso RECTISOL siendo su carga de dióxido de carbono entre dos y tres veces mayor.



También se estudió el proceso de regeneración de las disoluciones acuosas de cloruro de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio demostrándose que tras una pérdida inicial de eficacia en las sucesivas utilizations se mantiene un grado de recuperación de 60%.

2. Resumo.

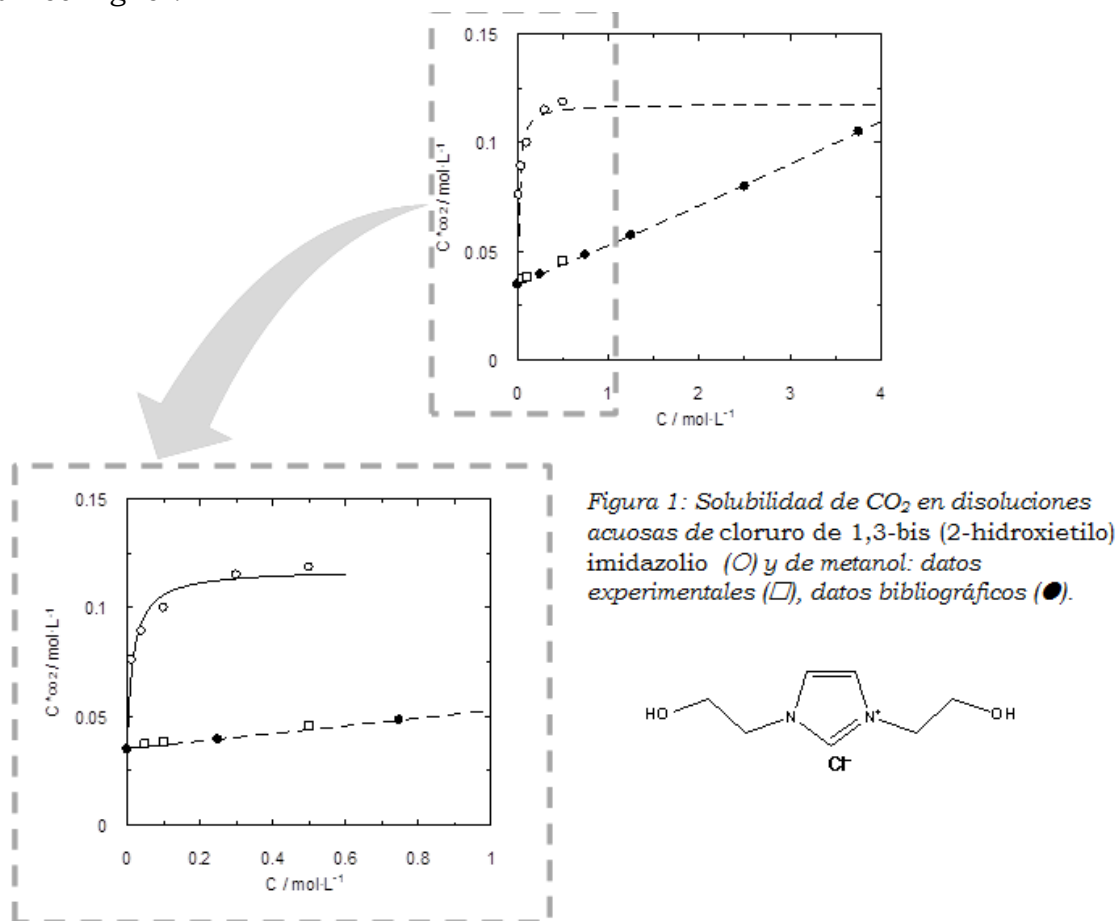
Neste traballo fin de grao realizouse a síntese do líquido iónico, cloruro de 1,3-bis (2-hidroxiético) imidazolio, e estudouse o proceso de absorción de CO_2 das súas disolucións acuosas a diferentes concentracións de líquido iónico (0,125 M, 0,04 M, 0,05 M, 0,1 M e 0,5 M) e caudais de CO_2 (0,075, 0,1 e 0,15 L h⁻¹). Comparáronse estes resultados cos obtidos polo proceso establecido industrialmente, o proceso denominado RECTISOL, determinando que as disolucións acuosas de cloruro de 1,3-bis (2-hidroxiético) imidazolio son máis efectivas a baixas concentracións que o proceso RECTISOL sendo a súa carga de dióxido de carbono entre dous e tres veces maior.



Estudouse tamén o proceso de rexeneración das disolucións acuosas de cloruro de 1,3-bis (2-hidroxiético) imidazolio demostrándose que tras unha perda inicial de eficacia nas sucesivas utilizacións mantense un grao de recuperación de 60%.

2. Abstract.

In this degree work we have the ionic liquid 1,3-bis (2-hydroxyethyl) imidazole chloride. The aqueous solutions of this compound at different concentrations of ionic liquid (0.0125 M, 0.04 M, 0.05 M, 0.1 M and 0.5 M) have been tested in the CO₂ absorption process using various CO₂ flow rates (0.075, 0.1 and 0.15 L h⁻¹). The found results indicated that 1,3-bis (2-hydroxyethyl) imidazolium chloride aqueous solutions are most effective to lower concentrations than the Rectisol process, the more common physical absorber used at industrial level, and the carbon dioxide load is among two and three times higher.



The regeneration process of the aqueous solutions of 1,3-bis (2-hydroxyethyl) imidazolium chloride showing that after an initial loss of efficiency a degree of 60% recovery remains in successive uses.

Introducción

3. Introducción.

Desde hace un par de décadas, la emisión de gases de efecto invernadero viene suponiendo un grave problema para el medio ambiente. Es por esto que en el año 1988, el Programa de las Naciones Unidas de Medio Ambiente (PNUMA) y la Organización Meteorológica Mundial (OMM) crean el Panel Intergubernamental sobre el Cambio Climático (IPCC) con el objetivo de analizar la información científica, técnica y socioeconómica existente sobre el cambio climático y sus posibles consecuencias.¹

En 1990, el IPCC presenta su primer informe asegurando que el calentamiento global es verdadero y aumentando la preocupación por lo que en 1992 se produce la Convención de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) cuyo objetivo era “la estabilización de las concentraciones de gases de efecto invernadero en la atmosfera a un nivel que impida interferencias antropogénicas peligrosas con el sistema climático”.²

El segundo informe del IPCC (1995), puso en marcha el protocolo de Kyoto. Este protocolo fue firmado en 1997 y tenía como objetivo principal la reducción de al menos el 5% de las emisiones de gases de efecto invernadero por debajo de las emisiones existentes en 1990 entre los años 2008 y 2012³. El protocolo no entro en vigor hasta 2005 cuando fue ratificado por 197 países y posteriormente fue ampliado el plazo hasta 2020 en la décimo octava Conferencia de las Partes (COP 18) sobre el cambio climático en Durban.

En 2015 tuvo lugar la vigésimo primera conferencia de las partes (COP 21) sobre el cambio climático, donde se firmó el Acuerdo de París. Este acuerdo consiste en una serie de medidas firmadas por 195 países con el objetivo de reducir las emisiones de CO₂ a partir del año 2020.

Entre los gases antropogénicos causantes del cambio climático, el IPCC incluye el dióxido de carbono (CO₂), el metano (CH₄), el óxido nitroso (N₂O), los hidrofluorcarbonos (HFC), los perfluorcarbonos (PFC) y el hexafluoruro de azufre (SF₆). Además, el IPCC indica que:

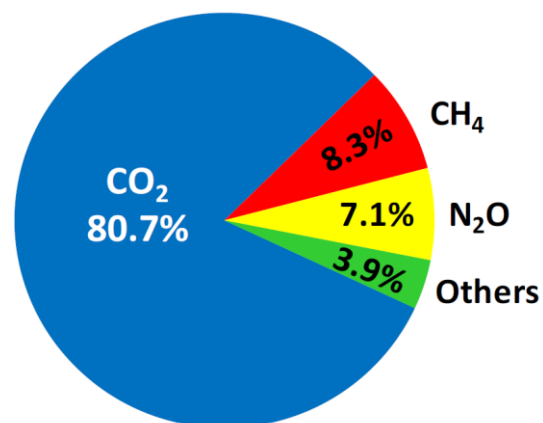


Figura 2: Porcentajes de los gases de efecto invernadero generados por la sociedad industrial.

¹ IPCC, IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, New York, USA: Cambridge University Press, 2005

² Naciones Unidas, Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 1992

³ Naciones Unidas, Protocolo de Kyoto de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, 1998.

El CO₂ es, por detrás del vapor de agua, el gas de efecto invernadero más abundante en la atmosfera terrestre contribuyendo a aproximadamente un 85% del aumento del efecto invernadero en la última década⁴. Este gas se emite de forma natural mediante diferentes procesos tales como la respiración, erupciones volcánicas y fenómenos tectónicos, entre otros, pero la mayor parte de las emisiones de este gas proceden de fuentes antropogénicas, dentro de las cuales destacan las emisiones de CO₂ producidas en procesos industriales como la fabricación de cementos, producción de hidrogeno, combustión de combustibles fósiles (Mayoritario), combustión de biomasa para la producción de energía eléctrica, etc., aunque también debe tenerse en cuenta su producción en la combustión de combustibles en los motores de automóviles, hornos empleados en el ámbito residencial y comercial, etc...

Emisión global CO₂ por sectores en el año 2012

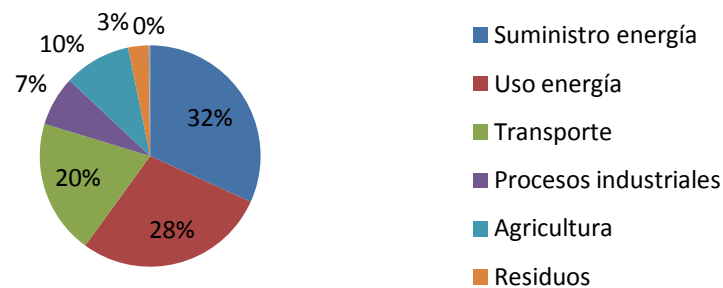


Figura 3: Principales sectores como fuentes de CO₂. <http://www.eea.europa.eu/publications/ghg-trends-and-projections-2012>

Los niveles de CO₂ han pasado de 280 ppm en la era preindustrial a 400 ppm en Mayo de 2013, con un incremento correspondiente de la temperatura de 0,8 °C.¹ Los océanos han absorbido alrededor del 30% del dióxido de carbono antropogénico emitido, provocando su acidificación.⁵ El IPCC indica que, en el año 2100, la concentración de CO₂ en la atmosfera aumentará hasta 650-1550 ppm, provocando un aumento en la temperatura global del planeta de 1,9 °C y un aumento del nivel del mar de 38 metros.

Para evitar estas consecuencias, es necesario reducir en aproximadamente un 60% las emisiones de CO₂ a la atmosfera pero se sabe que ninguna de las tecnologías existentes es capaz de reducir por su cuenta las emisiones al nivel deseado, por lo que el desarrollo de nuevas tecnologías, más económicas y eficientes, se ha convertido en un foco de interés en todo el mundo. Entre las alternativas propuestas para reducir la emisión producida por combustibles fósiles, se pueden citar: la mejora de la eficiencia de las plantas de producción, la sustitución del carbón por gas y la mejora de los mecanismos de captura y almacenamiento de CO₂.

⁴ P. Rafaj, M. Amann, J. Siri e H. Wuester, *Climatic Change*, **2014**, pp. 477 - 504

⁵ Zhong, W., Haigh, J.D. *Weather*, **2013**, 68 (4), 100-105.

3.1. Tecnologías de Captura y Almacenamiento de CO₂.

La tecnología de captura y almacenamiento se basa en tres procesos consecutivos: Captura, transporte y almacenamiento de CO₂.

La captura de CO₂ tiene como objetivo la generación de una corriente de CO₂ con concentración elevada, que puede ser transportada con facilidad a un lugar de almacenamiento. En el desarrollo de un proceso de captura de CO₂ deben tenerse en cuenta varios aspectos: La posibilidad de utilizar productos químicos renovables, fiabilidad del suministro para evitar desabastecimiento y el costo creciente de las materias primas⁶

Las tecnologías de captura de CO₂ pueden clasificarse en absorción (química y física), adsorción (química y física) y separación de membrana.

En este trabajo se realizara una pequeña revisión de los métodos de absorción para entender las mejoras propuestas en este proyecto fin de grado.

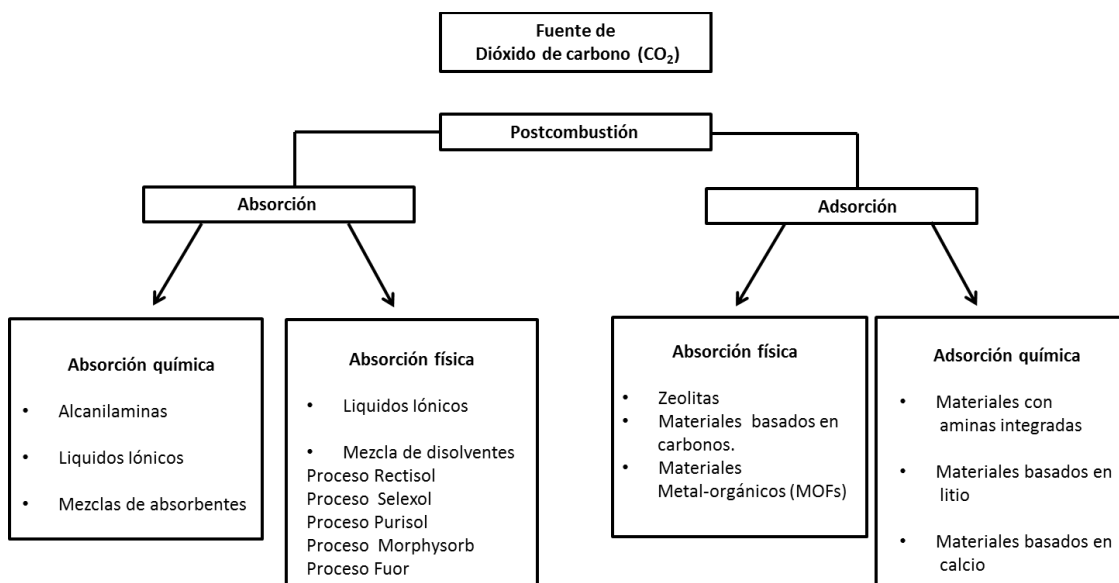


Figura 4. Métodos de eliminación de CO₂.

3.2 Separación por procesos de absorción.

La absorción consiste en una operación básica en la ingeniería química que permite la separación de un componente o más de un gas mediante su disolución en un líquido.⁷

3.2.1. Absorción química de dióxido de carbono.

La absorción química es un proceso en el que un gas que contiene CO₂ entra en contacto con una disolución en donde se produce una reacción

⁶D'Alessandro, D. M.; Smit, B.; Long, J. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6058.

⁷ Revisión general de proceso de Absorción de dióxido de carbono. Babamohammadi, S.; Ahmad Shamiri, A. y Aroua M. *Rev Chem Eng* **2015**; *31(4)*, 383–412.

química que produce su eliminación del seno del gas. Generalmente la instrumentación necesaria para el proceso de absorción es una columna de adsorción que se llena con una disolución y a través de la que se burbujeara la corriente gaseosa rica en CO₂ y un regenerador donde se recuperara el dióxido de carbono puro que tras su condensación será revalorizado. Desafortunadamente, el proceso de captura de dióxido de carbono requiere demasiada energía. Se puede observar el proceso desde final. El dióxido de carbono secuestrado y recuperado requiere ser comprimido para su almacenamiento y transportado a su punto de utilización. Por otro lado, el proceso de captura y regeneración requiere temperatura en intervalos de 40-60 °C y 120-140 °C para los procesos respectivamente. La cantidad teórica de energía necesaria para el proceso completo desde la corriente gaseosa saturada de CO₂ hasta la recuperación del dióxido de carbono puro es de 0.396 GJ/ton CO₂; sin embargo, las investigaciones desarrolladas por Rochelle demuestran que una operación de este tipo consume 0.72 GJ/ton CO₂. La absorción química es la tecnología más estudiada para la captura de CO₂ y ha sido comercializada en las últimas décadas. Sin embargo, esta tecnología presenta numerosos inconvenientes: baja capacidad de captura de dióxido de carbono, alta corrosión en los equipos, elevada degradación de los absorbentes, principalmente aminas, por la acción de los óxidos de azufre y nitrógeno (SO₂ y NO₂) y el propio oxígeno presente en la corriente de gas a tratar, alto consumo de energía en los procesos de regeneración y el gran tamaño que requieren los equipos a utilizar.

De estos resultados se puede comprender la necesidad de seguir investigando la operación de absorción química, la mejoras de los absorbentes químicos y los diferentes métodos de regeneración para mejorar su eficacia.

3.2.2. Disolventes basados en alcanolaminas.

Los absorbentes más usados en los procesos de captura de CO₂ son las alcanolaminas. Estos compuestos incluyen aminas primarias, secundarias y terciarias que tengan al menos un grupo alcohol que permita su mejor solubilidad en agua. Las más utilizadas industrialmente son la monoetanolamina (MEA), la dietanolamina (DEA) y la N-metildietanolamina (MDEA). Las aminas primarias son más reactivas en el proceso de CO₂ que las aminas secundarias, y estas más reactivas que las terciarias. Sin embargo, cuando se mide la carga de dióxido de carbono capturada por mol de amina se observa que el orden es el inverso. Mientras que las aminas terciarias presentan una carga de 1molde CO₂ por mol de amina, las aminas secundarias presentan menos capacidad de carga y las secundarias que las aminas primarias que presenta una carga de CO₂ por mol de amina de valores entre 0.5-1. Esto es debido al mecanismo del proceso, mientras que las aminas primarias y secundarias forman un intermedio carbamato mientras que las terciarias reaccionan mediante un proceso ácido-básico generando directamente un mol de bicarbonato por amina presente.

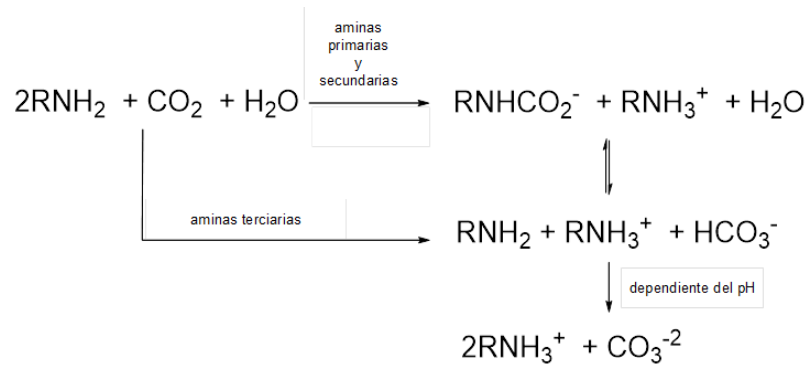


Figura 5: Mecanismos de absorción química de CO₂ por aminas.

En la última década se han propuesto diferentes mezclas de aminas primarias, secundarias y terciarias para incrementar la eficiencia en la captura del dióxido de carbono y reduce los costes en el proceso de regeneración. También suelen ser utilizadas aminas impedidas estéricamente como la 2-amino-2-metil-1propanol (AMP). Estas mezclas se usan porque reducen la estabilidad del carbamato a través de su hidrólisis permitiendo mayores eficiencias en la carga de CO₂ por mol de amina.

Tabla 1. Principales aminas utilizadas en absorción química de dióxido de carbono

| Amina | Características |
|----------------------------------|---|
| Monoetanolamina (MEA) | Reactividad alta y absorción rápida La absorción de hidrocarburos es baja La carga de CO ₂ esta limitada por la formación de carbamatos estables Procesos de degradación altas Problemas operacionales (viscosidad, coorosi3n, etc) |
| Dietanolamina (DEA) | Reactividad alta y absorción rápida El carbamato es menos estable que en la MEA Carga de CO ₂ limitada aunque mayor a la de MEA La corrosi3n y su degradaci3n son un problema |
| Trietanolamina (TEA) | La carga de CO ₂ es mayor a la de MEA y DEA Formaci3n de bicarbonato y no de carbamatos El carlor de reacci3n con gases 3cidos es menor La energ3a de regeneraci3n es menor a las anteriores Menos degradaci3n que MEA y DEA Baja cinetica de absorci3n |
| 2-Amino-2-metil-1-propanol (AMP) | Carga de CO ₂ es mayor a la MEA La regeneraci3n necesita menor energ3a Tiene mayor resistencia a la degradaci3n Induce menos corrosi3n |
| Amoniaco | R3pida reacci3n y alta capacidad de absorci3n Subproducto puede ser valorizado como fertilizante Menor degradaci3n t3rmica y oxidativa Menor energ3a de regeneraci3n Muy volatil y perdida de amonia en los gases |
| K ₂ CO ₃ | Menor entalpia en el proceso que las aminas Necesita la presencia de aminas para promover el proceso (generalmente piperazina) La maxima temperatura operacional es de 75 3C Necesita inhibidores de la corrosi3n |

Un capítulo delicado en la captura de CO₂ es el proceso de regeneración del absorbente ya que lleva asociadas pérdidas económicas, operacionales y diversos problemas medioambientales. La monoetanolamina (MEA) es la amina más frecuente usada en los procesos de captura de CO₂. Los resultados experimentales demuestran que cuando por cada tonelada de dióxido de carbono capturada se debe de reemplazar 2,2 kg de MEA produciendo, por supuesto, un incremento en el coste de la operación. La degradación producida es debida a proceso de oxidación, polimerización y degradaciones térmicas. Los procesos de degradación térmica suelen ser maximizados a nivel de laboratorio aunque en planta no se alcanzan los 200 °C necesaria para el proceso. Sin embargo, la degradación oxidativa, debida al oxígeno disuelto en la mezcla, es un proceso mayoritario y determinante. Los productos observados de esta degradación son formato, hidroximetil formamida, hidroximetilimidazol y otros compuestos en menores concentraciones. Este proceso oxidativo se evita mediante atrapadores de oxígeno, inhibidores de la reacción, agentes quelantes, etc.

Otro de los factores a tener en cuenta en los procesos de absorción/regeneración de dióxido de carbono con disoluciones de alcanolaminas es el coste de la energía por mol de CO₂ capturado que se estima en 52-77 dólares por tonelada de dióxido de carbono. En estos procesos, el paso de la regeneración requiere el 60% de la energía total del proceso. Esto implica que es un factor a tener en consideración a nivel industrial.

Zahra ha estudiado el proceso en la MEA demostrando el control de factores operaciones como la concentración de la amina, la carga de dióxido de carbono y la presión del proceso de regeneración es fundamental. En su estudio demostraron que concentraciones del 30-40% en peso de la MEA conducen a intervalos de carga de CO₂ por amina de 0.25-0.33 moles de CO₂ por mol de MEA requiriendo menos cantidad de energía.

3.2.3. Absorción física de dióxido de carbono.

Los procesos de absorción física de este tipo se basan en la ley de Henry. El dióxido de carbono se absorbe a altas presiones y bajas temperatura y se desabsorbe a presión reducida y temperaturas altas. Estos procedimientos han sido ampliamente utilizados en la mayoría de los procesos industriales que presentaran corrientes gaseosas con altas concentraciones de este gas (gas natural, gas de síntesis producción de hidrógeno, etc).⁸

Existe multitud de procesos comerciales con el objetivo de absorber CO₂:

- **Proceso Selexol**, el absorbente es el glicol de proileno o su éter de dimetilo

⁸ Figueroa, J.D., Fout, T.; Plasynski, S., McIlvried, H., Srivastava, R.D. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, **2008**, 2, 9-20.

- **Proceso Purisol**, N-metilpirrolidona como absorbente
- **Proceso Morphisorb**, el absorbente es la morfolina,
- **Proceso Fluor**, carbonato de prolineno como absorbente, y
- **Proceso Rectisol** que es el más frecuentemente utilizando el metanol como absorbente.

Cada uno de estas opciones disponible presenta unas ventajas y desventajas aunque, en general, todos los procesos presentan baja toxicidad, disolventes menos corrosivos. El proceso Selexol se utiliza para remover dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno en operaciones donde se necesiten bajas temperaturas. El proceso Rectisol se utiliza para gases a los que se necesita eliminar de forma exhaustiva los gases de azufre. El proceso Purisol consume muy baja energía y el proceso Fluor es más utilizado en gases con presiones de vapor más altas de 6 psig.⁹

3.2.4. Proceso Rectisol: el metanol como absorbente.

La primera instalación que utilizó el proceso Rectisol fue instalada en Sasolburg (Sudáfrica) el año 1955. En las siguientes décadas el proceso Rectisol allana la síntesis a gran escala de amoníaco y la utilización del método Fischer Tropsch para la síntesis de hidrocarburos. En la década de 70 y 80 se utilizó para la desgasificación de productos de refinería. La importancia es tal que todavía sigue siendo el método predominante en este tipo de procesos de separación de gas.

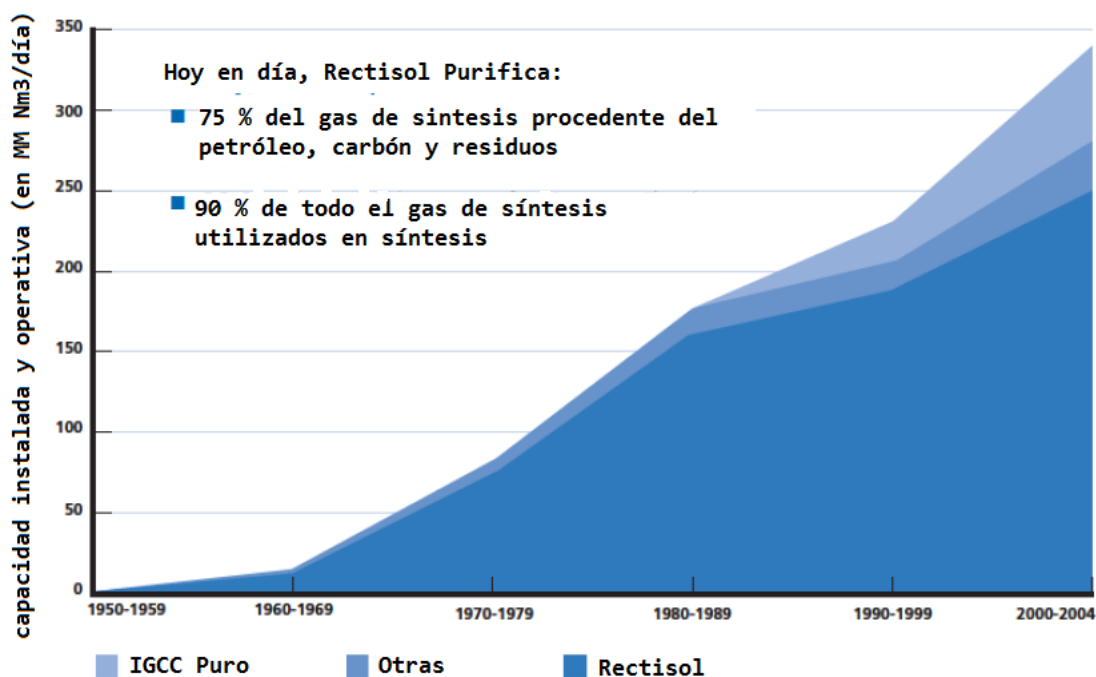


Figura 6: Capacidad Instalada y operativa del proceso Rectisol.

⁹ Hochgesand, G. *Ind. Eng. Chem.* **1970**, 62, 37-43.

El proceso de Rectisol purifica el 75% de total mundial de gas de síntesis producido desde residuos de petróleo y carbón. Los principales componentes del gas de síntesis crudo producido por petróleo o gasificación del carbón son hidrógeno y monóxido de carbono pero dependiendo de múltiples motivos y del tipo de gasificación este gas contiene entre un 3 a un 40 % de dióxido de carbono así como pequeñas cantidades de metano, agua, nitrógeno y múltiples compuestos de azufre. Antes de ser usado como material de partida en los procesos de síntesis de amoníaco, síntesis de metanol, síntesis de oxoalcoholes, hidrógeno o hidrocarburos por el proceso Fisher Tropsch este gas de síntesis debe ser tratado para remover estas impurezas.

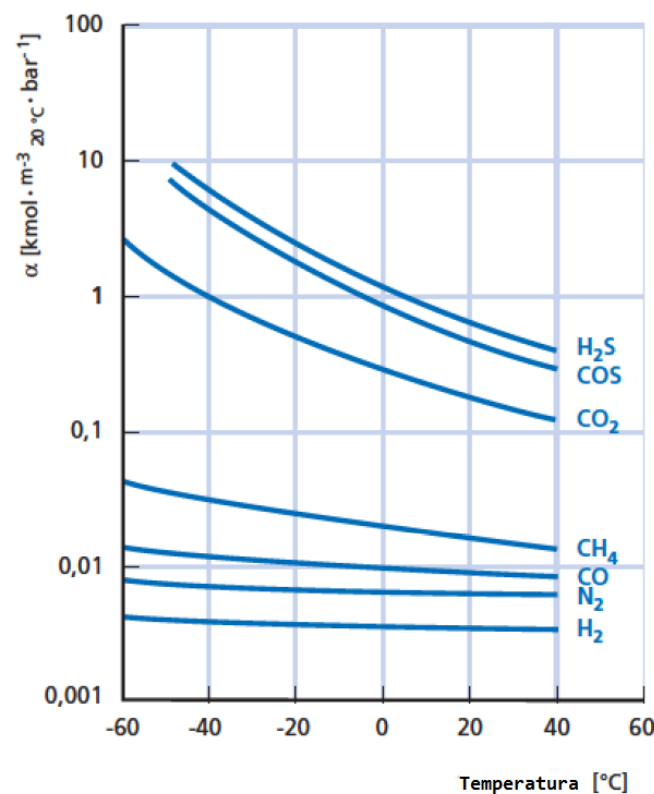


Figura 7: Solubilidad de diferentes gases en Rectisol a diferentes temperaturas.

El proceso Rectisol ha sido utilizado con esta finalidad. Los principales hitos del proceso Rectisol son:

- Retirada de todas las impurezas y contaminantes traza en una única operación.
- El gas de síntesis producido es ultra puro conteniendo solocantidades menores al 0.1 ppmv de azufre o 2 ppmv de dióxido de carbono.
- Se puede aplicar a multitud de procesos, como se ha dicho.
- Los gases absorbidos se puede regenerarextremadadamente puro y ser utilizados en otros procesos (por ejemplo, el SH₂ se utilizara en elproceso Clau, etc)
- La regeneración es barata y sencilla.
- No existe degradación.

- Presenta baja corrosión.
- No genera residuos adicionales.

3.3. Líquidos iónicos en procesos de absorción de dióxido de carbono.

3.3.1. ¿Qué es un líquido iónico?

Debido a la creciente preocupación que está generando el impacto de los procesos industriales sobre el medio ambiente provoca que los científicos busquen métodos para reducir o eliminar el uso de sustancias peligrosas para la salud humana y el medio ambiente. En este contexto, los denominados líquidos iónicos han abierto un amplio campo de investigación por sus múltiples facetas. Se comenzó su estudio como métodos para identificar carbenos estables, para pasar a ser ligandos dadores de electrones en catalizadores estructuralmente definidos y finalizar como disolventes universales para diversos tipos de reacción.

Los líquidos iónicos son compuestos formados generalmente por un anión orgánico o inorgánico y un catión orgánico que contiene un heteroátomo (N o P). Su estructura puede ser lineal o estructura cíclica con grandes cadenas de grupo alquilo.¹⁰ Desde un punto de vista léxico, un líquido iónico sería cualquier sustancia formada por iones y en estado líquido, sin embargo, el término “líquido iónico” se restringe a sales orgánicas o mezclas eutécticas entre sales orgánicas e inorgánicas con un punto de fusión más bajo de 273 K.

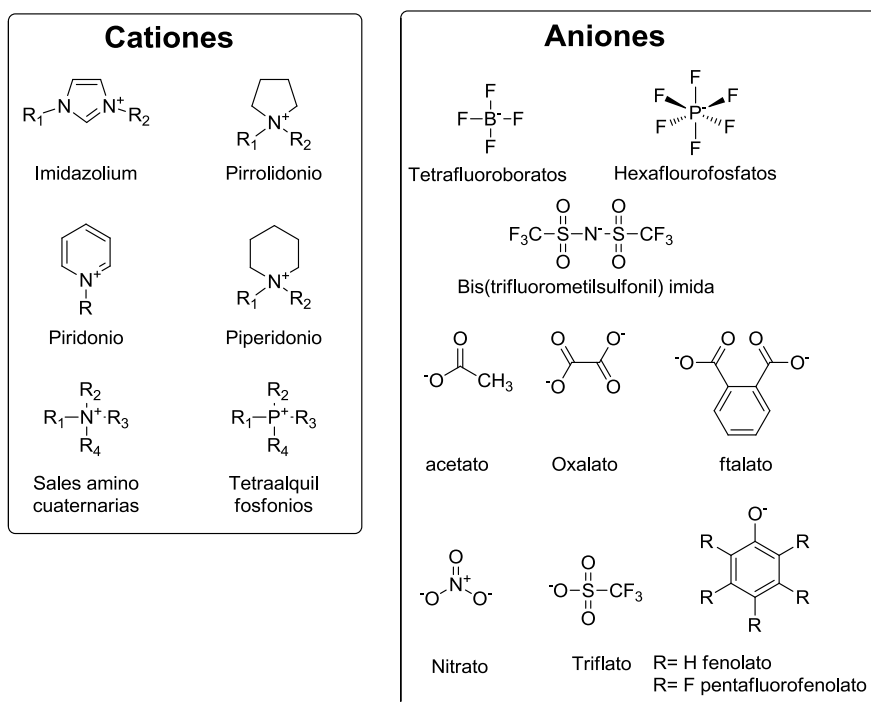


Figura 8: Cationes y Aniones que conforman los líquidos iónicos.

¹⁰ Alicia M. Pinto Castillo, *Absorption of carbon dioxide in ionic liquids and their mixtures*; UNIVERSITY OF SANTIAGO DE COMPOSTELA, 2013.

3.3.2. Propiedades de los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos presentan características únicas y diferentes: alta estabilidad térmica y química, baja presión de vapor una ventana electroquímica grande y es un excelente disolvente tanto para sustancias polares como apolares. Por estas propiedades, estos materiales han demostrado su utilidad en los más diversos campos: células solares, lubricantes, electrodeposiciones y captura de gases.

Debido a su estructura se puede entender que la combinación de aniones y cationes permite la síntesis de líquidos iónicos de multitud de líquidos iónicos. Se ha calculado que el posible número de líquidos iónicos con posibilidad de síntesis es de orden 10^8 . Las grandes compañías químicas (BASF, MERCK, Sigma-Aldrich, Solvonic, Sachem y IoLitec) suministran líquidos iónicos básicos y compuestos que permitirán el diseño y desarrollo de otros con características más específicas.

Como resultado de esta afinabilidad, existe una amplia variedad de propiedades que pueden poseer los líquidos iónicos. Por ejemplo, estos pueden ser hidrofóbicos o hidrofílicos; con carácter ácido, básico o neutro; con diferentes grados de toxicidad y estabilidad; etc...¹¹

Una de las propiedades más atractivas que poseen es su baja volatilidad en condiciones normales, lo que permite recuperarlos por evaporación de las sustancias volátiles mezcladas con ellos.

La densidad y la viscosidad son dos de las propiedades de los líquidos iónicos más estudiadas. La densidad es una propiedad crítica de información para el correcto diseño de muchos procesos existiendo líquidos iónicos densos como los que contienen cationes de imidazol y otros cuya densidad está por debajo de la del agua como los que contienen el ion fosfonio.

En cuanto a la viscosidad, se puede decir que esta tiene dependencia de las fuerzas de Van der Waals y los enlaces de hidrógeno presentes en el líquido iónico siendo por lo general elevada. Esto conlleva a una limitación en sus aplicaciones en la actualidad. Para reducir el inconveniente de la elevada viscosidad de los líquidos iónicos, se han investigado disoluciones combinadas con alcanolaminas. Estas mezclas, además de reducir la viscosidad, también mejoran la capacidad de absorción y la eficiencia energética del proceso.¹¹

La tensión superficial es una propiedad apenas investigada en líquidos iónicos, pero crítica en el diseño de muchas unidades de operación¹¹. La tensión superficial de los líquidos iónicos suele ser menor que la del agua pero superior a la de otros líquidos orgánicos. Su magnitud depende de las interacciones entre los iones presentes.

¹¹ Alicia M. Pinto Castillo, *Absorption of carbon dioxide in ionic liquids and their mixtures*; UNIVERSITY OF SANTIAGO DE COMPOSTELA, 2013.

La estabilidad térmica de un líquido iónico depende de la fuerza de enlace entre el heteroátomo y el carbono y el hidrógeno con el heteroátomo.

3.3.3. Líquidos iónicos en la captura de CO₂.

Cuando se utilizan los líquidos iónicos para la captura de CO₂¹² se pueden encontrar algunas ventajas frente a las aminas tradicionales:

1. Se necesita menos energía cuando se regenerar ya que los líquidos iónicos producen una absorción física de CO₂.
2. Tiene mejor eficacia debido a que presentan menor presión de vapor. Esto permite su regeneración y reutilización durante un número mayor de veces sin pérdidas apreciable en la corriente de gas.
3. Los líquidos iónicos presentan alta estabilidad térmica y química. Los líquidos iónicos se empiezan a degradar a temperaturas de 300-400 °C lo que implica un menor número de impurezas generadas en la regeneración y, por consecuencia, menor corrosión en los equipos.
4. La naturaleza modular del diseño de los líquidos iónicos, en el catión y el anión, permiten afinar las propiedades fisicoquímicas (densidades, viscosidades, etc), la capacidad calorífica, las temperaturas de descomposición, la tensión superficial, la toxicidad y la corrosión.

Hasta ahora la mayoría de los líquidos iónicos utilizados para la captura de dióxido de carbono se han desarrollado escala de laboratorio, para trasladar esta investigación a aplicación industriales se deben implementar múltiples factores entre ellos el conocimiento extensivo de las propiedades físicas y químicas.

3.3.4. Características de los cationes y aniones: influencia en la captura de CO₂.

La solubilidad de CO₂ en líquidos iónicos viene regida por la ley de Henry. Esta solubilidad se puede modificar cambiando el tipo de anión o catión presente en el líquido iónico.

El anión juega un papel preponderante en la solubilidad de CO₂. El orden de preponderancia de los aniones es el que sigue



El catión, sin embargo, juega un papel secundario. Cuando más larga son las cadenas alquilo presente en el catión mayor es la solubilidad del dióxido de carbono en el líquido iónico. Otras funcionalidades como nitrilo, alcoholes, éter alquinos o una excesiva ramificación en los sustituyentes reducen la solubilidad del dióxido de carbono en el líquido iónico.

¹² Munmford K.A.; Wu, Y.; Smith K.H.; Stevens, K., *Front. Chem. Sci. Eng.* **2015**, 9(2), 125–141. (b)

3.3.5. ¿Se puede producir absorción química de dióxido de carbono en un líquido iónico?

Aun generalmente se ha establecido que los líquidos iónicos con estructura de imidazolio proceden mediante una absorción física diversos grupos de investigación ha intentado desarrollar líquidos iónicos que proceden mediante una absorción química.

En primer lugar, el grupo de Davies decidió incluir en la estructura del líquido iónico una funcionalización que reaccionara con el CO_2 . Para ello, se diseñaron un líquido iónico que presenta en su estructura un grupo amino. Este grupo funcional generaba un carbonato como el caso de las aminas primarias y secundarias.¹³

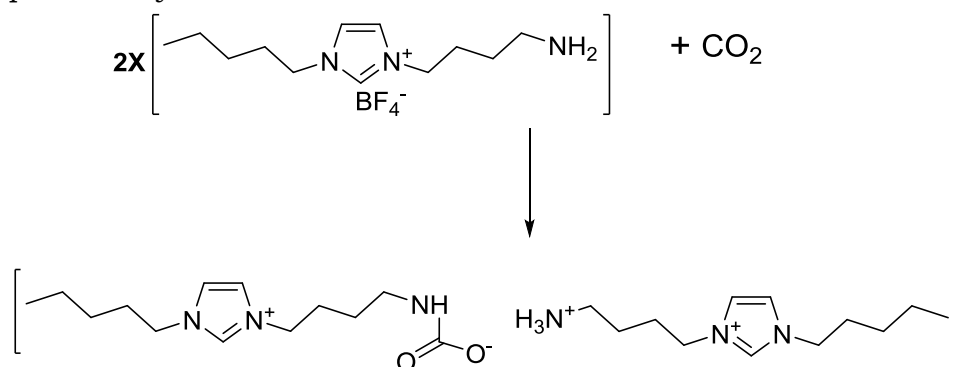


Figura 9.

Los acetatos de sales de imidazolio también ha demostrado la quimiabsorción. Cuando el grupo de Rogers¹⁴ sometió al acetato de 1-etilo-3-metilo imidazolio a una atmósfera de dióxido de carbono a presión atmosférica durante 24 horas observaron por resonancia magnética nuclear el -2-carboxylate 1-etil-3-metil imidazolo. Es cierto que este descubrimiento académico difícilmente se puede trasladar a nivel industrial.

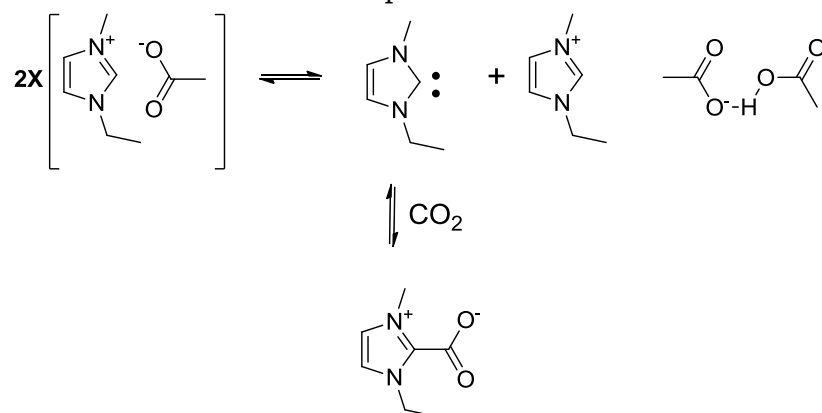


Figura 10.

¹³ E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926–927.

¹⁴ G. Gurau, H. Rodríguez, S. P. Kelley, P. Janiczek, R. S. Kalb, R. D. Rogers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 12024–12026.

Mayor interés industrial tiene la absorción de dióxido de carbono generada por una mezcla equimolar de una superbases orgánica y la triflimida del 1-butil-3-metilimidazolio. En este caso, se explota la acidez del protón en la posición C2 del imidazolio que es ligeramente ácido. El carbeno generado reacciona con el dióxido de carbono gas para generar la sal del 1-butil-2-carboxilato-3-metilimidazolio. Curiosamente, la reacción es reversible, lo que genera un alto interés para la aplicación industrial de este descubrimiento.

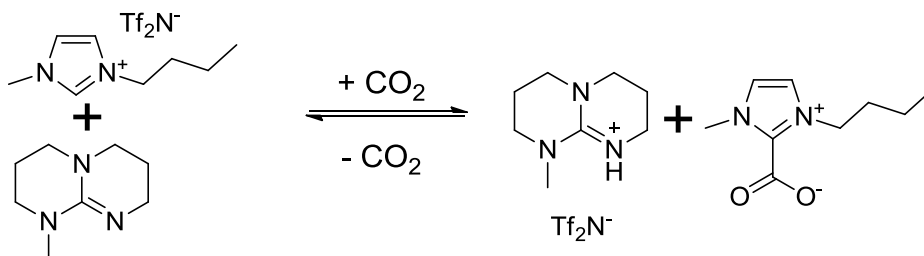


Figura 11

Objetivos y Plan de Trabajo

4. Objetivos y Plan de Trabajo.

En la última década se ha desarrollado una ingente investigación sobre el desarrollo de nuevos disolventes que permitan la mejora en la absorción de dióxido de carbono. Frente a las tradicionales aminas primarias se han desarrollado aminas estéricamente impedidas, aminas terciarias y mezclas de aminas primarias, secundarias y terciarias, pero en el último lustro, se han iniciado el estudio de diversos líquidos iónicos.

En el año 2010 Rong-Min Wang estudio una serie de sales de líquidos iónicos derivados de imidazol. En estos compuestos ha demostrado una adecuada absorción de dióxido de carbono. En la figura 12 se puede observar la capacidad de absorción de diversos derivados.

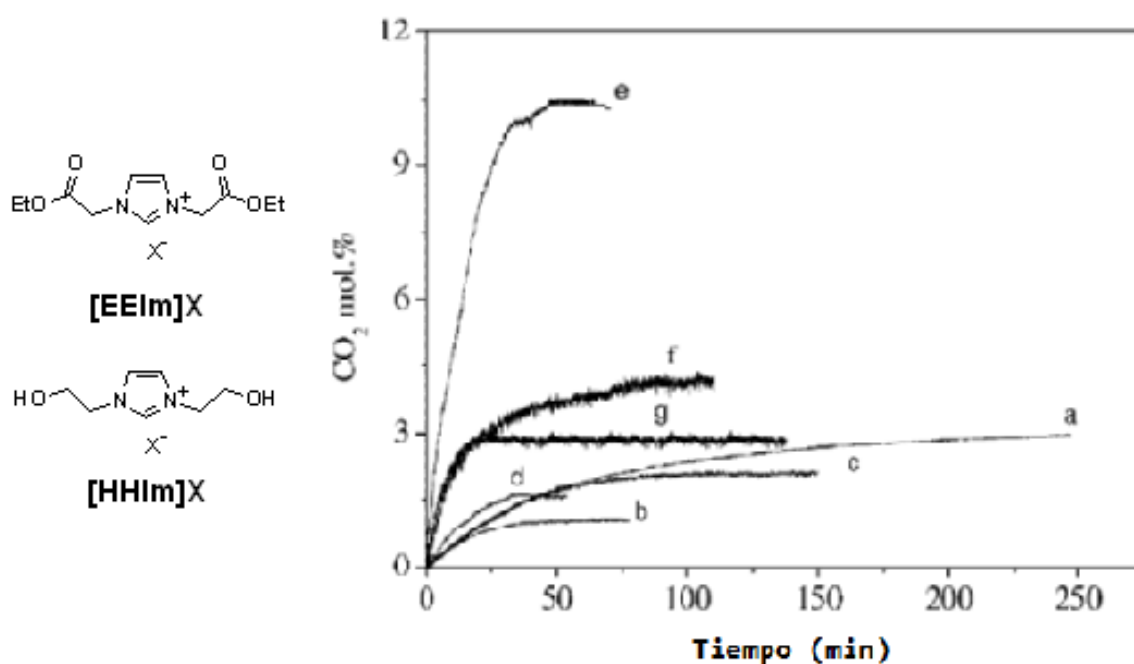


Figura 12: Absorción de CO_2 en diferentes líquidos iónicos: (a) $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$, (b) $[\text{EEIm}]\text{BF}_4$, (c) $[\text{EEIm}]\text{PF}_6$, (d) $[\text{HHIm}]\text{BF}_4$, (e) $[\text{HHIm}]\text{PF}_6$, (f) PILs-PF_6 y (g) PILs-BF_4 .

Aunque se ha desarrollado amplia investigación en la absorción de CO_2 por líquidos iónicos netos con estructura de catión imidazolio ningún grupo, hasta el momento, se ha propuesto investigar la absorción de disoluciones acuosas de líquidos iónicos NHC. En este proyecto fin de grado se pretende estudiar la absorción de CO_2 mediante disoluciones acuosa del líquido iónico, cloruro de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio.

En este estudio se pretende hacer un estudio preliminar de la absorción que abarcará los siguientes puntos:

1. Síntesis de líquido iónico cloruro de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio.

2. Estudio de la propiedades físicas del cloruro de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio.
3. Estudio de la absorción de CO₂ de disoluciones acuosas de cloruro de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio en diferentes concentraciones.
4. Comparación de las absorción del cloruro de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio con la metodología generalizada a nivel industrial, el RECTISOL (disolución acuosa de etanol).
5. Estudiar la regeneración de la disolución acuosa de cloruro de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio mediante un proceso térmico.

Métodos experimentales

5. Métodos experimentales.

5.1. Materiales.

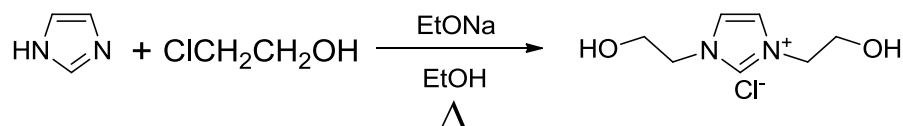
Los reactivos utilizados en el presente trabajo fin de grado han sido suministrados las siguientes compañías:

- Imidazol por Sigma-Aldrich [n° CAS 288-32-4] y con una pureza $\geq 99\%$.
- 2-Cloroetanol por Sigma-Aldrich [n° CAS 107-07-3] y con una pureza $\geq 99\%$.
- Sodio por Sigma-Aldrich [n° CAS 7440-23-5] bloques en queroseno $\geq 99.8\%$
- Etanol por Panreac [n° CAS 64-17-5] y con una pureza $\geq 99,5\%$.

Para la preparación de las disoluciones se empleó en todos los casos agua destilada.

5.2. Síntesis del líquido iónico.

La síntesis del cloruro de 1,3-bis (2-hidroxiethyl) imidazolium se realizó siguiendo las condiciones bibliográficas descritas por el grupo de Rong-Min Wang.¹⁵



Esquema 1: Síntesis de líquido iónico cloruro de 1,3-bis (2-hidroxiethyl) imidazolium.

En balón de tres bocas provisto de refrigerante se añadió etanol seco (150 mL) y posteriormente sodio (1,67 gr; 73 mmol) por porciones, evitando el sobrecalentamiento de la disolución. Sobre esta disolución se añadió imidazol (5 g; 73 mmol) y se agitó durante 1 hora. Se añadió 2-cloroetanol (9,82 ml; 146 mmol) y la disolución se calentó durante 48 horas. El sólido blanco generado en la mezcla se filtró (placa n° 4) lavándose con etanol. Se concentró el etanol y se añadió éter de dietilo, que se concentró generando un líquido viscoso de color amarilláceo que se secó a alto vacío para obtener el compuesto deseado (27,72 gr, 98 %). El rendimiento tan elevado obtenido se debe a que no se obtuvo el compuesto puro en su totalidad y así se comprobó mediante espectro de resonancia, que coincidió en gran medida con el de la bibliografía.

¹H RMN [DMSO-d₆, δ (ppm)]: 9.08(s, 1H); 7.71(d, 2H); 4.72–5.60(s, 2H); 4.25(t, 4H, $J=5.0$ Hz); 3.71(t, 4H, $J=5.0$ Hz).

¹⁵ Xionga, Y-B; Wang, H; Wang Y-J y Wang R-M; *Polym. Adv. Technol.* **2012**, 23, 835–840

5.3. Determinación de propiedades físicas.

Como ya se ha explicado, conocer las propiedades físicas de las disoluciones utilizadas para la captura de dióxido de carbono puede explicar con claridad el comportamiento del proceso de absorción física. En este trabajo se estudiarán densidad, velocidad del sonido y viscosidad.

5.3.1. Densidad y velocidad del sonido.

El equipo empleado para la determinación de la densidad y la velocidad del sonido para las distintas disoluciones acuosas de líquido iónico, cloruro de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio, ha sido un densímetro y analizador de velocidad del sonido Anton Paar DSA-5000 (figura 13). Dicho equipo está dotado de una célula peltier que permite termostatar la muestra a la que se desea medir dichas propiedades con una alta precisión ($\pm 10^{-5}$ g·cm⁻³ respecto a la densidad y $\pm 10^{-2}$ m·s⁻¹ respecto a la velocidad del sonido).



Figura 13. Densímetro y analizador de velocidad del sonido Anton Paar DSA-5000.

5.3.2. Viscosidad.

Para determinar la viscosidad cinemática se empleó un viscosímetro capilar Schot-Gërate AVS 350 (figura 14). En función del tiempo de tránsito y del capilar empleado la viscosidad cinemática se calculó mediante la ecuación 1.

$$\nu = k \cdot (t - \theta) \quad (1)$$

siendo ν la viscosidad cinemática, k , la constante del capilar empleado, t , el tiempo de tránsito y θ , una corrección sobre el tiempo de tránsito cuya misión es corregir los efectos finales en la medida. Para la determinación del

tiempo empleado en fluir un volumen determinado de líquido, se ha empleado un cronómetro electrónico acoplado a dos detectores sensibles al paso del menisco del líquido, con una precisión de $\pm 0,01$ s.

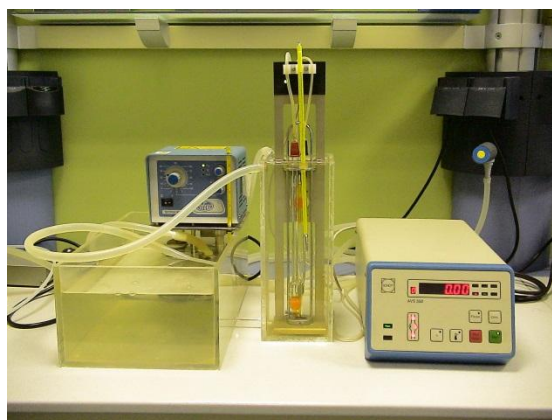


Figura 14. Viscosímetro capilar Schott-Gerate 350 AVS utilizado para la medida de la viscosidad cinemática.

A la hora de llevar a cabo la determinación de esta propiedad, debe prestarse especial atención en la limpieza del capilar, por lo que después de cada medida, el capilar empleado debe ser limpiado profundamente y en una última etapa esperar a que dicho capilar esté perfectamente seco antes de emplearlo en otra serie de experimentos. Durante el secado del capilar debe evitarse la introducción de este a altas temperaturas con el fin de que el calibrado aportado por el suministrador sea efectivo. Con el fin de comprobar dicho calibrado, se realizaron medidas de la viscosidad del agua pura cada cierto tiempo obteniéndose en todos los casos resultados que indicaron que el equipo permitía determinar el valor de la viscosidad con resultados satisfactorios.

5.4. Estudios de absorción de CO₂. Montaje experimental.

Se realizaron estudios de absorción química de dióxido de carbono analizando la cantidad de gas absorbido a lo largo del tiempo usando disoluciones acuosas de cloruro de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio a concentraciones de 0.0125 M, 0.04 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.5 M y caudales de CO₂ 0.075, 0.1 y 0.15 L h⁻¹.

Los estudios de absorción realizados en este proyecto fin de grado se llevaron a cabo en un reactor de burbujeo. Dicho reactor está construido en vidrio con una geometría cilíndrica (diámetro, 3 cm, altura, 30 cm) y un volumen de trabajo de fase líquida de 125ml. La fase gaseosa se alimenta en forma de burbujas utilizando un dispersador de plato poroso. La fase gas utilizada fue dióxido de carbono puro suministrado por Carburos Metálicos, y se saturó con agua a temperatura ambiente para eliminar la transferencia de agua de la fase líquida a la gaseosa y que este proceso no influya en la velocidad de transferencia de materia del dióxido de carbono. Los caudales de gas alimentado utilizados en este proyecto fueron de 0.075, 0.1 y 0.15 L h⁻¹. La

velocidad de absorción se determinó en base a los caudales de entrada y salida del gas en el reactor, los cuales fueron controlados y medidos con dos caudalímetros (Alicat Scientific MC-5SLMP-D) que fueron calibrados por el proveedor para esta fase gaseosa en concreto. Además, se utilizó el paquete de software FlowVision SC (Alicat Scientific) para registrar los caudales de dióxido de carbono durante los experimentos. El régimen de trabajo fue continuo en relación a la fase de gas y por lotes con respecto a la fase líquida absorbente. El montaje experimental se muestra en la figura 15.

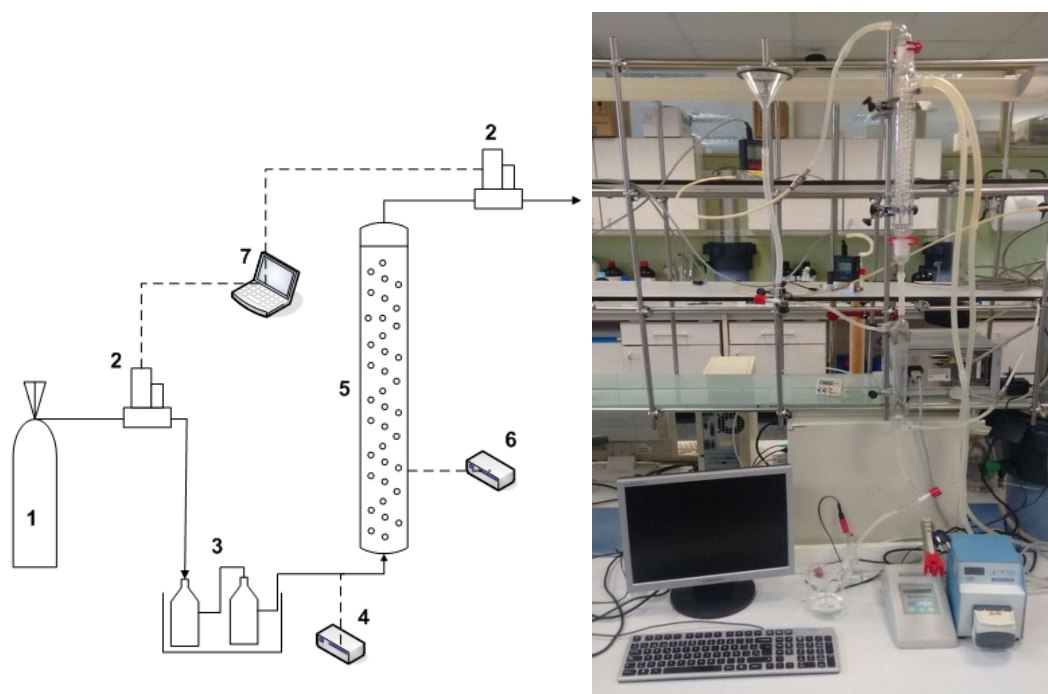


Figura 15. Montaje experimental empleado para el estudio de absorción realizado en este proyecto. (1) Bombona CO₂ puro; (2) Caudalímetros máscicos; (3) Baño humidificador y termostático; (4) Calibrador de presión; (5) Columna de burbujeo; (6) Calibrador de temperatura; (7) Sistema de control de caudal.

5.5. Experimentos de regeneración térmica de las disoluciones cargadas con dióxido de carbono.

Se realizaron estudios de regeneración de la disolución de cloruro de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio 0.1 M a partir de las disoluciones cargadas con dióxido de carbono (absorción química). Para llevar a cabo esta regeneración se utilizó la regeneración térmica. Se sometió a cada disolución de cloruro de 1,3-bis(2-hidroxietilo) imidazolio a tres ciclos de recuperación y se compararon las cargas de dióxido de carbono observadas en experimentos de absorción realizados tras cada una de las etapas de regeneración.

El proceso de regeneración térmica se realizó calentando a reflujo total la disolución de líquido iónico cargada de dióxido de carbono en un matraz esférico de fondo redondo de 500 ml provisto de refrigerante como se observa en la figura 17. La disolución se calentó a ebullición durante 30 min. Este tiempo fue optimizado de tal manera que se someta al disolvente al menor

tiempo de contacto con un mayor porcentaje de regeneración. Después esta disolución fue utilizada para sucesivos procesos de carga-regeneración de dióxido de carbono.

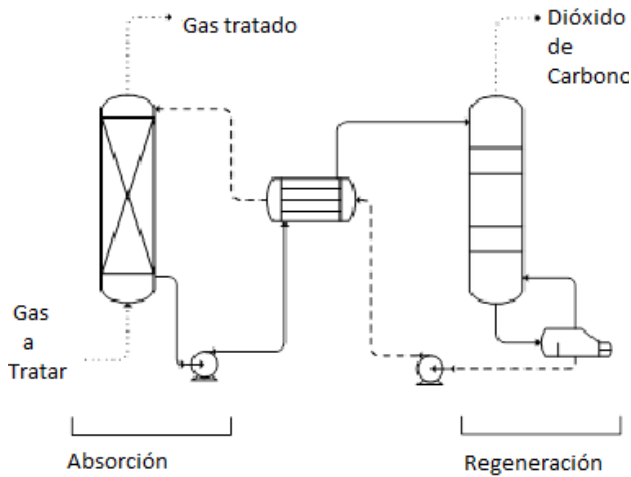


Figura 16: Diagrama de flujo del montaje experimental para el estudio de absorción y proceso de regeneración térmica realizado en este proyecto.

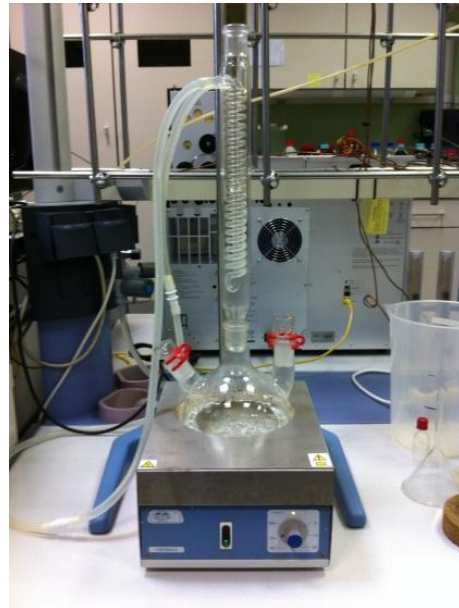


Figura 17: Montaje experimental empleado para el estudio de absorción y proceso de regeneración térmica realizado en este proyecto.

Resultados y discusión

6. Resultados y discusión.

6.1. Caracterización de disoluciones acuosas de LI en relación a propiedades físicas.

El presente apartado analiza el comportamiento de disoluciones acuosas del líquido iónico sintetizado, cloruro de 1,3-bis (2-hidroxietilo)imidazolio, en relación a distintas propiedades físicas, las cuales deben ser tenidas en cuenta en procesos de transferencia de materia gas-líquido, así como para conocer las interacciones existentes entre las distintas moléculas involucradas en la formulación del disolvente.

6.1.1. Densidad.

En la figura 18 se ha representado el valor experimental de la densidad frente a la composición de la disolución acuosa de líquido iónico observándose una dependencia de tipo lineal donde la densidad es mayor cuanto mayor sea la concentración de LI. Teniendo en cuenta que la densidad se expresa como el cociente entre la masa y el volumen, al mantener la masa constante, se observa una disminución en el volumen que ocupa. Este hecho indica un efecto contractivo en este tipo de mezcla.

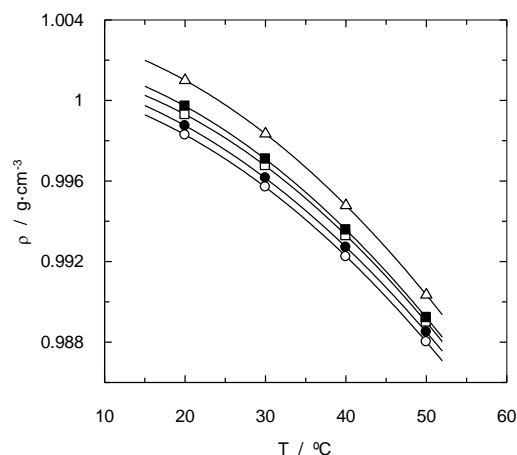
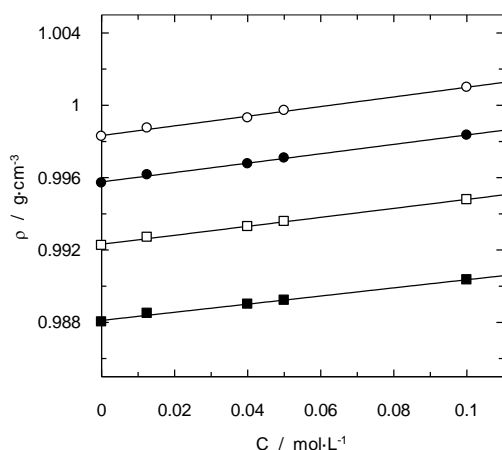


Figura 18. Influencia de la composición sobre la densidad en disoluciones acuosas de LI. (○) T=20 °C; (●) T=30 °C; (□) T=40 °C; (■) T=50 °C.

Figura 19. Influencia de la temperatura sobre la densidad en disoluciones acuosas de LI. (○) C=0 M; (●) C=0.0125 M; (□) C=0.04 M; (■) C=0.05 M; (△) C=0.1 M.

Por su parte, la figura 19 muestra la influencia de la temperatura sobre el valor de la densidad. Esta variable presenta un descenso a medida que aumentamos la temperatura. Este comportamiento es comúnmente observado ya que un aumento en la temperatura tiende a aumentar el volumen que ocupa la muestra. La influencia de la concentración también viene representada observándose que la densidad es mayor cuanto más concentrada es la disolución de LI como se ha comentado anteriormente. Estos estudios demuestran que el comportamiento de nuestras disoluciones está de acuerdo

con otros estudios realizados previamente (Referenciar), aunque para distintos sistemas la influencia de la temperatura tiende a ser de tipo lineal, lo cual no es observado en el presente trabajo.

6.1.2. Velocidad del Sonido.

Para estos sistemas también se ha analizado la influencia de la temperatura y la concentración sobre el valor de la velocidad del sonido. Esta variable presenta un curioso comportamiento en sus representaciones. En relación a la influencia de la concentración de LI (figura 20), se observa para la menor temperatura estudiada, una disminución en el valor de la velocidad del sonido a medida que aumenta la concentración de LI hasta alcanzar un mínimo, seguido posteriormente de un ligero aumento. Por otro lado, para las temperaturas superiores, se observa en todos los casos un aumento en el valor de la velocidad del sonido, aunque los mayores cambios se producen a concentraciones bajas de LI.

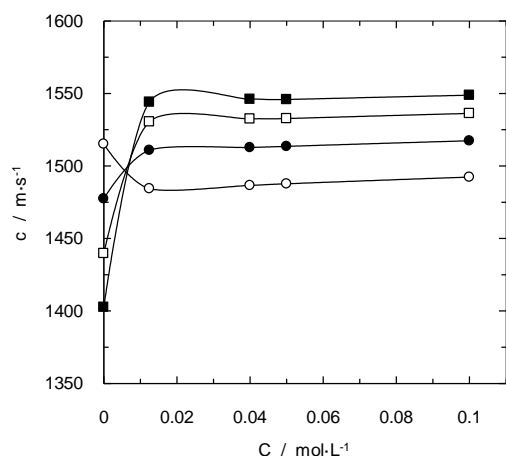


Figura 20. Influencia de la composición sobre la velocidad del sonido en disoluciones acuosas de LI. (○) T=20 °C; (●) T=30 °C; (□) T=40 °C; (■) T=50 °C.

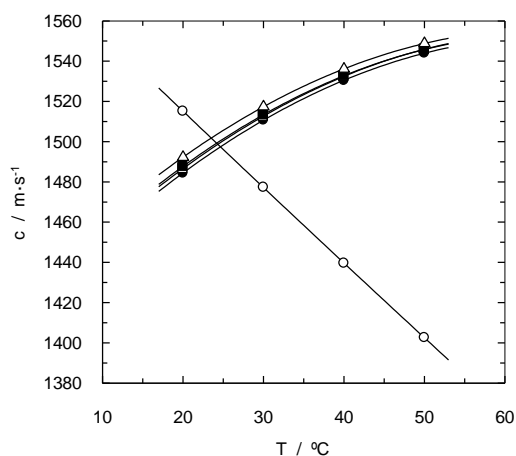


Figura 21. Influencia de la temperatura sobre la velocidad del sonido en disoluciones acuosas de LI. (○) C=0 M; (●) C=0.0125 M; (□) C=0.04 M; (■) C=0.05 M; (△) C=0.1 M.

Debido a estas diferencias en el comportamiento cuando se varía la temperatura se hace necesario analizar más en detalle la influencia de dicha variable de operación. Se observa que para el agua pura, la velocidad del sonido presenta unos valores tales que el más alto corresponde con la menor temperatura a la que se somete a la muestra. Al aumentar la concentración de LI en disolución, estos valores van cambiando de tendencia hasta llegar a un punto a partir del cual se produce un cambio en la influencia de la temperatura. Por lo tanto, en función de la concentración de LI la influencia de la temperatura es distinta. En el punto en el cual las disoluciones acuosas de LI toman el mismo valor de velocidad del sonido independientemente de la temperatura a la que se somete a la muestra, se concluye que se está formando una estructura resistente a la temperatura. Distintos estudios han

indicado que este tipo de comportamiento puede estar relacionado con la formación de clatratos o jaulas moleculares.¹⁶¹⁷ La figura 21 muestra de una manera más clara como aumenta la velocidad del sonido con la temperatura manteniendo la concentración de LI constante excepto para el caso del agua, donde se observa una caída. . De esta manera, se observa claramente el cambio de comportamiento en relación a la influencia de la temperatura sobre el valor de la velocidad del sonido cuando la concentración de LI aumenta en la disolución.

6.1.3. Viscosidad.

La viscosidad es un parámetro de gran importancia en procesos que involucran operaciones de transferencia de materia, y que como se ha indicado en la sección experimental, depende del valor de la densidad. La representación gráfica de la viscosidad frente a la concentración de nuestras disoluciones acuosas de LI (figura 22) nos muestra que la viscosidad aumenta ligeramente a medida que nuestra disolución es más concentrada tendiendo a estabilizarse en concentraciones superiores a 0.1 M. Además, a través de los datos experimentales mostrados en la figura 22 podemos observar que la viscosidad sufre una disminución con la temperatura. Esta se hace menor a medida que aumentamos la temperatura. La figura 23 viene a confirmar el comportamiento previamente indicado observándose de una manera más clara la caída que experimenta la viscosidad al aumentar la temperatura, independientemente de la concentración de nuestra disolución. El comportamiento observado es típico para esta propiedad física, tendiendo a una ecuación tipo Arrhenius.

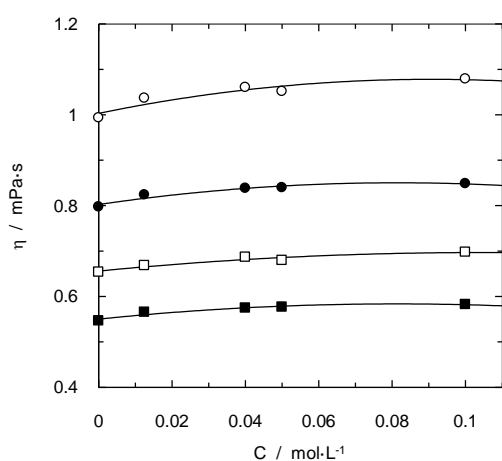


Figura 22. Influencia de la composición sobre la viscosidad dinámica en disoluciones acuosas de LI. (○) T=20 °C; (●) T=30 °C; (□) T=40 °C; (■) T=50 °C.

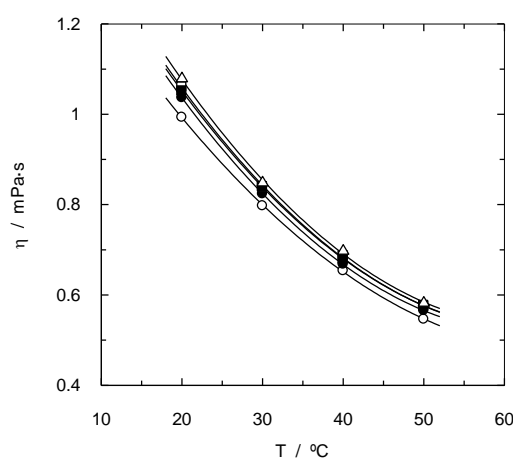


Figura 23. Influencia de la temperatura sobre la viscosidad dinámica en disoluciones acuosas de LI. (○) C=0 M; (●) C=0.0125 M; (□) C=0.04 M; (■) C=0.05 M; (△) C=0.1 M.

¹⁶ Iglesias, M., Torres, A., González-Olmos, R., Salvatierra, D. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 119–133.

¹⁷ Blanco, A., García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., Navaza, J. M., Vidal-Tato, I. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 962–965

6.2. Procesos de absorción de CO₂.

6.2.1. Procesos de absorción de CO₂ en agua.

El principal objetivo del presente trabajo fin de grado consiste en la evaluación de la capacidad de absorción de dióxido de carbono mediante disoluciones acuosas del líquido iónico empleado. Por lo tanto, se hace necesario analizar en detalle el proceso de absorción de los distintos compuestos involucrados en la formación de los solventes. En este apartado y en primer lugar se llevaron a cabo ciertos experimentos absorción de CO₂ en agua pura con el objetivo de analizar por una parte la capacidad de absorción de este compuesto, y por otra, confirmar el buen funcionamiento del equipamiento experimental empleado y previamente descrito en la sección de materiales y métodos.

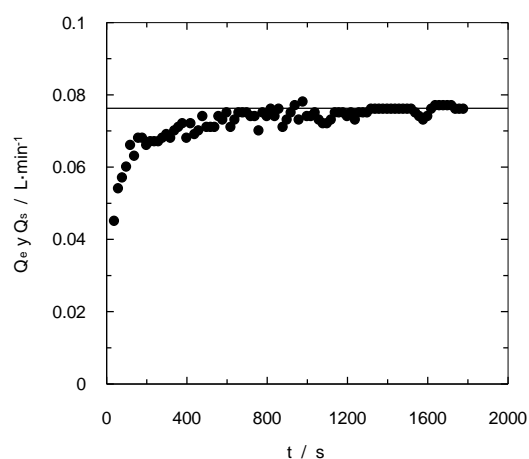


Figura 24. Curvas de caudal de CO₂ de entrada y salida a la columna de burbujeo. $Q_G = 0.075 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

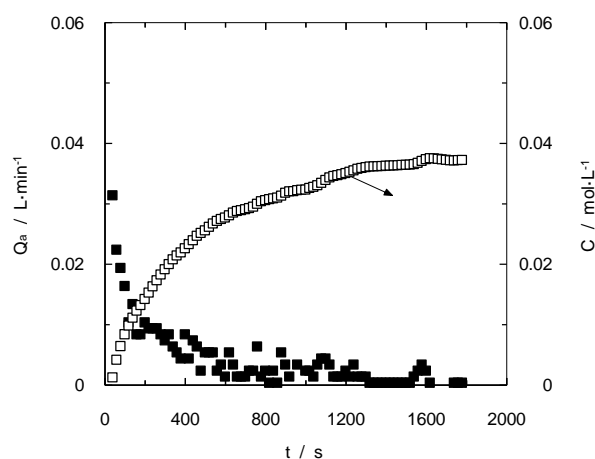


Figura 25. Caudal de CO₂ absorbido y evolución de la concentración a lo largo del experimento. $Q_G = 0.075 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la figura 24 se muestra la evolución de los caudales de dióxido de carbono de entrada y salida de la columna de burbujeo con el tiempo. El caudal de entrada, representado con una línea recta, se mantiene constante a lo largo del tiempo mientras que el de salida se observa que aumenta a medida que el agua se va saturando en dióxido de carbono, hasta llegar a valores similares a los del caudal de entrada.

A partir de los datos experimentales mostrados en la figura 1, se pueden llevar a cabo una serie de cálculos. Concretamente, la figura 25 muestra el caudal de dióxido de carbono que se está transfiriendo de la fase gaseosa a la líquida, el cual se determina como la diferencia entre el caudal de entrada y salida previamente mostrado en la figura 24. Se observa cómo va disminuyendo a lo largo del tiempo debido a la disminución en la fuerza impulsora del proceso (en este caso la diferencia entre la solubilidad y la concentración instantánea). Por otro lado, la figura 25 también muestra una representación de cómo evoluciona la concentración de CO₂ en la disolución a

medida que avanza el tiempo de experimento. En este caso, se observa que la cantidad de dióxido de carbono aumenta con una cinética de tipo orden uno tendiendo a alcanzar un valor constante cercano a una solubilidad de $0.038 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, y que está de acuerdo con datos bibliográficos¹⁸ que aportan un valor de $0.0384 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

6.2.2. Procesos de absorción de CO_2 en disoluciones acuosas de metanol (basado en proceso RECTISOL).

Como ya se comentó en la sección de introducción del presente trabajo fin de grado, el proceso RECTISOL® desarrollado por la empresa Linde Engineering es uno de los procesos más importantes de limpieza de corrientes gaseosas mediante el uso de disoluciones acuosas de metanol. Por esta razón, se ha incluido un apartado en la presente memoria empleando este tipo de disolventes con el fin de poder extraer conclusiones de interés sobre el posible uso de los solventes estudiados en este trabajo de investigación.

El procedimiento experimental seguido ha sido el mismo que en el caso de los experimentos llevados a cabo con agua y anteriormente discutidos. La figura 26 muestra el comportamiento mostrado por un experimento tipo empleados una disolución acuosa diluida de metanol. La forma de la curva mostrada por los datos experimentales es similar a la previamente observada para el agua aunque se puede observar que los puntos experimentales a tiempos de experimento bajos toman valores del caudal de salida menores. Esto ya indica que a priori se produce un aumento en la velocidad de absorción por parte de estos solventes.

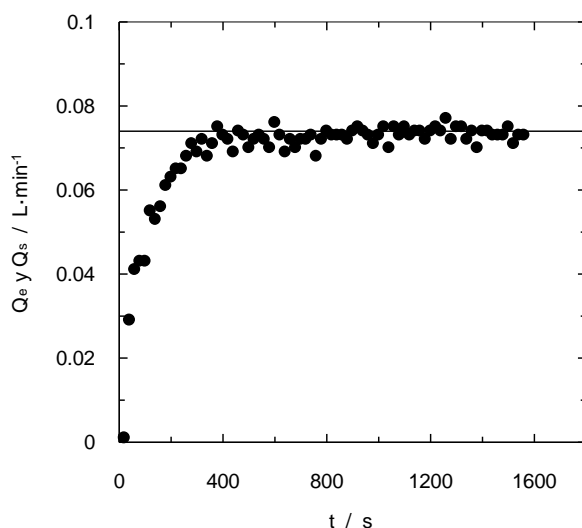


Figura 26. Cinética de absorción de dióxido de carbono en una disolución de metanol. $C_B = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $Q_G = 0.075 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

¹⁸ Lange's Handbook of Chemistry, 10th ed, pp 1525-1528.

El mismo tipo de estudios fue llevado a cabo con distintas concentraciones de metanol en el solvente empleado para la absorción de dióxido de carbono. De esta manera, la figura 27 muestra una comparativa de las cinéticas de absorción de dióxido de carbono empleando distintas cantidades de metanol en la fase líquida. Distintas conclusiones pueden extraerse de los datos experimentales mostrados en la figura 27. La primera de ellas es el hecho de que la presencia de metanol tiende a aumentar la velocidad a la cual se transfiere el dióxido de carbono de la fase gas hacia la líquida. Este hecho queda reflejado en la mayor pendiente que se observa en la primera parte de los experimentos. Dicha pendiente es similar para los sistemas con metanol, mientras que es menor en el caso del uso de agua pura.

Por otro lado, también se observa que la solubilidad del dióxido de carbono aumenta a medida que la presencia de metanol es mayor en la fase líquida. Este hecho puede explicar el aumento en la velocidad de absorción ya que la fuerza impulsora del proceso de absorción se hace mayor y por lo tanto incrementa el proceso de transferencia. De todas maneras, este hecho no explicaría el comportamiento mostrado para la concentración menor de metanol en la figura 27, ya que no existe demasiada diferencia en el valor final de concentración de dióxido de carbono en comparación con el dato del agua. En este caso, juega un papel de gran importancia los aspectos hidrodinámicos, ya que la presencia de metanol tiende a aumentar la viscosidad y disminuir la tensión superficial lo cual provoca en ambos casos un aumento del área interfacial gas-líquido vía una disminución en el tamaño de las burbujas que se generan.

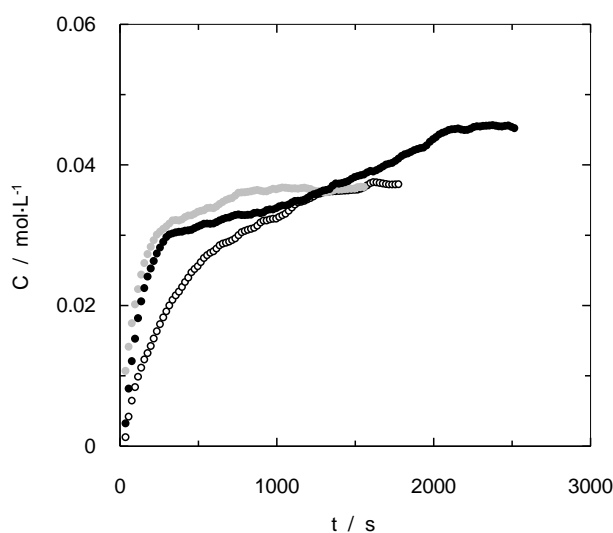


Figura 27. Influencia de la concentración de metanol sobre la cinética de absorción de dióxido de carbono. (O) $C_B = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (\bullet) $C_B = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (\bullet) $C_B = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\dot{Q}_G = 0.075 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

En base a los valores obtenidos de concentración de dióxido de carbono absorbido a lo largo del tiempo, se puede determinar la solubilidad de tal manera que se puede comparar con datos experimentales previamente determinados por otros investigadores. La figura 28 muestra dicha

comparación, observándose claramente que el comportamiento y la magnitud de los datos obtenidos en el presente estudio son coherentes con los bibliográficos. Se confirma que a medida que aumenta la concentración de metanol en la fase líquida, aumenta la máxima cantidad de dióxido de carbono que puede ser absorbida. Los datos experimentales determinados en el presente estudio emplean concentraciones bajas con el fin de compararlas con el sistema objetivo basado en el uso de un líquido iónico.

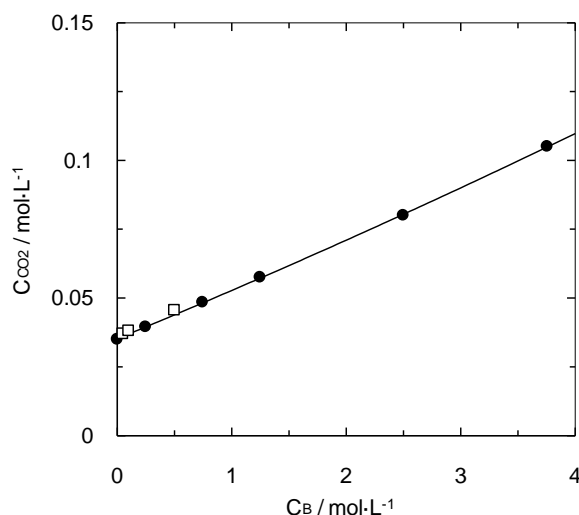


Figura 28. Influencia de la concentración de metanol sobre la solubilidad de CO_2 . (●) Bibliográficos¹⁹. (□) Determinados en el presente estudio.

Debido a que el tipo de absorción que se produce en el sistema dióxido de carbono–disoluciones acuosas de metanol es de tipo físico, se puede proceder a la determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de materia ($k_L \cdot a$), el cual se define como el producto de dos parámetros: por una parte del coeficiente de transferencia de materia correspondiente a la fase líquida (k_L), y por otra el área interfacial específica entre las fases gaseosa y líquida (a). Este parámetro es comúnmente empleado para el diseño de equipos de absorción o reactores que involucran fases gaseosas y líquidas. A partir de un balance de materia se puede obtener la ecuación X:

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = k_L \cdot a \cdot (C_{CO_2}^* - C_{CO_2}) \quad (2)$$

La cual puede ser linealizada con el fin de determinar el coeficiente volumétrico de transferencia de materia como el valor de la pendiente.

$$\ln\left(\frac{C_{CO_2}^*}{C_{CO_2}^* - C_{CO_2}}\right) = k_L \cdot a \cdot t \quad (3)$$

La figura 29 muestra la aplicación de la ecuación 2 a los datos experimentales de la absorción de dióxido de carbono en distintos solventes

¹⁹ Schüer, N., Hecht, K., Kraut, M., Dittmeyer, R. *J. Chem. Eng. Data* **2012**, 57, 2304–2308.

basados en el uso de disoluciones acuosas de metanol. Para la determinación de este parámetro, se usan los datos experimentales correspondientes a la primera parte del experimento, donde se producen los cambios más significativos de la concentración del gas absorbido en la fase líquida. Se observa en la figura 29 que el ajuste correspondiente a solventes con distinta cantidad de metanol, muestran pendientes con distintas magnitudes, concluyéndose por lo tanto que existe cierta influencia del metanol sobre el parámetro que mide la velocidad a la cual se produce la transferencia del gas hacia la fase líquida.

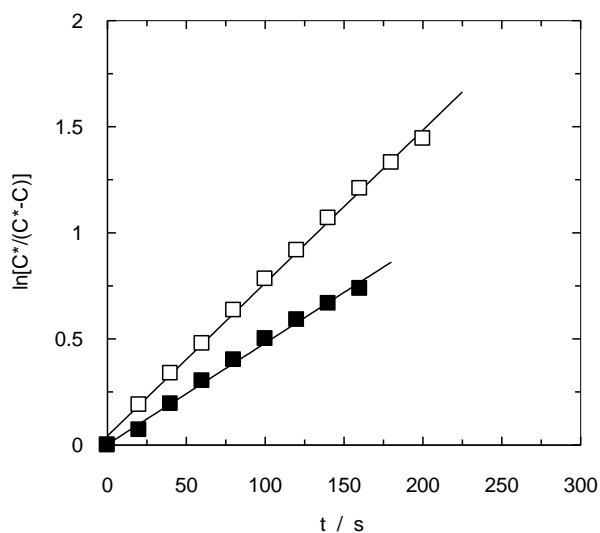


Figura 29. Determinación del coeficiente volumétrico de transferencia de materia. (\square) $C_B = 0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (\blacksquare) $C_B = 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. $Q_G = 0.075 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

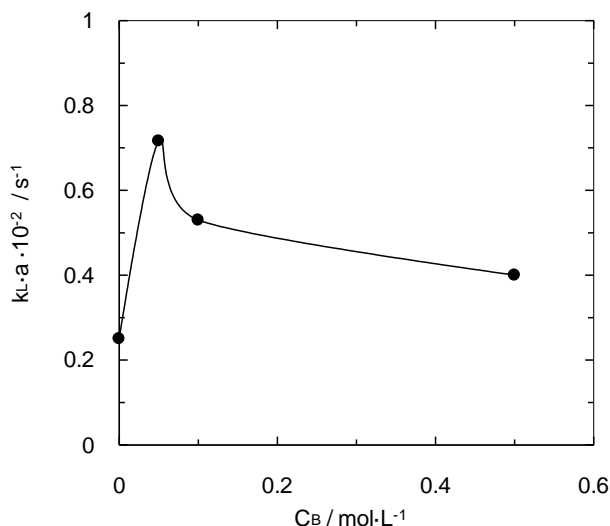


Figura 30. Influencia de la composición de metanol de la fase líquida sobre el valor del coeficiente volumétrico de transferencia de materia.

Empleando los valores de la pendiente calculada a partir de la ecuación 3 para los distintos solventes empleados en este apartado del trabajo fin de grado se ha construido la figura 30 con el fin de evaluar la influencia de la concentración de metanol sobre el coeficiente volumétrico de transferencia de materia. Como se puede observar, el comportamiento que muestra la figura 30 es complejo, observándose un primer aumento importante en el valor del coeficiente volumétrico de transferencia de materia pasando por un máximo y seguido posteriormente de una caída constante.

Para justificar el comportamiento mostrado en la figura 30 se hace necesario prestar atención a los parámetros involucrados en el valor del coeficiente volumétrico de transferencia de materia, o sea, el coeficiente de transferencia de materia y el área interfacial específica. Sobre estos parámetros, pueden afectar distintas variables de operación así como propiedades de los solventes empleados. Como en este caso, las variables de operación fueron mantenidas constantes, solamente las características del solvente han sido empleadas para justificar el comportamiento observado en la figura 30. Concretamente, la figura 31 muestra la influencia de la composición de la mezcla metanol+agua sobre los valores de la viscosidad dinámica y la tensión superficial.

Dichas propiedades físicas pueden tener una influencia importante sobre la velocidad a la cual se producen los procesos de transferencia de materia en sistemas gas-líquido²⁰²¹. Como se puede observar un aumento en la concentración de metanol, en la zona de bajas concentraciones este soluto, produce un aumento en el valor de la viscosidad y el comportamiento opuesto en relación a la tensión superficial. Este hecho puede tener efecto sobre el valor de los parámetros involucrados en el coeficiente volumétrico de transferencia de materia. Más concretamente, el hecho de que la viscosidad aumente tiende a tener un efecto negativo sobre el coeficiente de transferencia, ya que aumenta la rigidez de la interfase gas-líquido y por lo tanto la resistencia al paso del gas hacia el líquido. Por lo tanto produciría una disminución en la velocidad de transferencia. También el aumento de la viscosidad podría tener un efecto negativo sobre el valor del área interfacial, ya que suele provocar un aumento en el tamaño de las burbujas.

Pero estos efectos causados por la viscosidad no se muestran en la figura 29, en la que se observa un aumento del coeficiente volumétrico de transferencia de materia. Y este comportamiento a bajas concentraciones de soluto se debe a la influencia del metanol sobre la tensión superficial. En este caso, una disminución de esta propiedad física tiene un efecto importante sobre el área interfacial, ya que produce una disminución del tamaño de las burbujas²² y por lo tanto una exaltación del área de intercambio. Además, estos cambios de tensión superficial en las cercanías de la interfase puede

²⁰ Ozbek, B., Gayik, S. *Process Biochem.* **2001**, 36, 729–741.

²¹ Loubiere, K., Hébrard, G. *Chem. Eng. Process.* **2004**, 11, 1361–1369.

²² Folgueira, I., Teijido, I., García-Abuín, A., Gómez-Díaz, D., Rumbo, A. *Energy Fuels* **2014**, 28, 4737–4745.

provocar turbulencia interfacial que incremente también el proceso de transferencia de materia por aumento en el valor del coeficiente de transferencia. Estos efectos incrementan la velocidad a la que el dióxido de carbono se transfiere hacia el líquido.

De todas maneras, debido a que la influencia del metanol sobre ambas propiedades físicas es el opuesto, el comportamiento mostrado en la figura 29 se debe al distinto peso que tiene cada propiedad sobre el comportamiento global. De hecho, la influencia de la tensión superficial suele ser mayor a bajas concentraciones, donde la viscosidad aun no juega un papel tan importante. Posteriormente, a concentraciones de metanol mayores, la viscosidad toma un peso mayor sobre el comportamiento global.

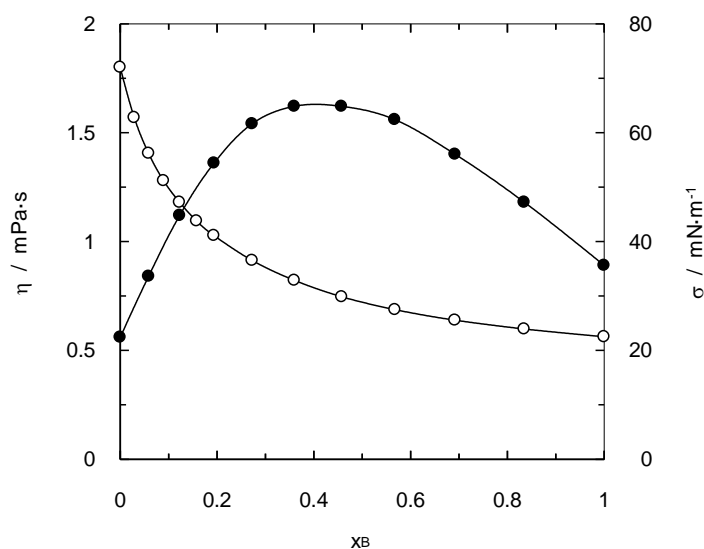


Figura 31. Influencia de la composición sobre el valor de la viscosidad y tensión superficial de disoluciones acuosas de metanol. $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. (●) Viscosidad²³, (○) Tensión superficial²⁴.

Tabla 2. Efecto del aumento de la concentración de metanol sobre propiedades físicas y los parámetros involucrados en el coeficiente volumétrico de transferencia de materia.

| | k_L | A |
|---|-------|---|
| aumento de η | ↘ | ↘ |
| disminución de σ | ↗ | ↗ |

²³ A. M. Katti, N. E. Tarfulea, C. J. Hopper, K. R. Kmiotek. *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 2865–2872.

²⁴ G. Vázquez, E. Alvarez, J. M. Navaza. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40, 611-614.

6.2.3. Procesos de absorción de CO₂ en disoluciones acuosas de cloruro de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio.

Para estudiar el proceso de transferencia de materia y su relación con la absorción de dióxido de carbono se realizaron varios experimentos utilizando diferentes disoluciones acuosas de líquido iónico previamente sintetizado en un reactor tipo columna de burbujeo.

Los experimentos se centraron en el análisis de la influencia de distintas variables de operación en el proceso de absorción de dióxido de carbono, las cuales pueden tener especial importancia en este tipo de reactores gas-líquido:

- La concentración del líquido iónico sintetizado en la fase líquida.
- El caudal de gas alimentado al reactor.

Para analizar la influencia de la concentración del líquido iónico, se realizaron experimentos de varias concentraciones distintas: una de baja concentración, 0.04M, otra de media, 0.1 M, y por último, una de alta, 0.5 M. Con el objetivo de observar mejor la influencia de la concentración en el proceso de absorción, se eligieron disoluciones con concentraciones extremas, por ejemplo, la disolución más concentrada presenta una molaridad más de 10 veces mayor que la menos concentrada. Además, para disminuir la incertidumbre de los resultados experimentales, se decidió llevar a cabo experimentos adicionales dentro de este rango de concentración.

En la figura 32, mostrada a continuación, podemos observar como las disoluciones acuosas de líquido iónico siguen un comportamiento similar (en relación a forma de la curva de absorción de dióxido de carbono) a las previamente analizadas en la figura 26 empleando una disolución de metanol como disolvente, y en la figura 24 para el agua. El caudal de entrada se mantiene constante durante todo el experimento mientras que el de salida aumenta progresivamente a medida que avanzamos en el tiempo, hasta alcanzar el valor establecido para el caudal de entrada, momento en el que nuestra disolución este saturada de CO₂ y se puede dar por finalizado el experimental de absorción.

Como ya se ha comentado, se han empleado distintas concentraciones de líquido iónico en disolución acuosa como disolvente. Los resultados mostrados en la figura 32 a modo de ejemplo indican que un aumento en la concentración de líquido iónico produce una exaltación tanto de la velocidad de absorción, como de la solubilidad del gas en el líquido. En relación a la velocidad de absorción, se observa que la pendiente en la zona inicial del experimento es mayor cuando se le adiciona líquido iónico, mostrando una pendiente similar indistintamente de la cantidad de líquido iónico adicionado, pero diferencias significativas en comparación con el experimento realizado en ausencia de líquido iónico.

Además, a medida que la presencia del soluto es mayor en el disolvente, se produce una exaltación de magnitud considerable en la cantidad de dióxido de carbono que se puede absorber en el disolvente. Este hecho hace que este compuesto se muestre como un aditivo de interés en el disolvente para la separación de dióxido de carbono, porque a priori, una pequeña cantidad de este líquido iónico produce un importante incremento en la cantidad máxima que se puede absorber. El hecho de que la solubilidad aumente al adicionar líquido iónico ayuda a que la velocidad de absorción sea mayor, ya que la fuerza impulsora aumenta significativamente.

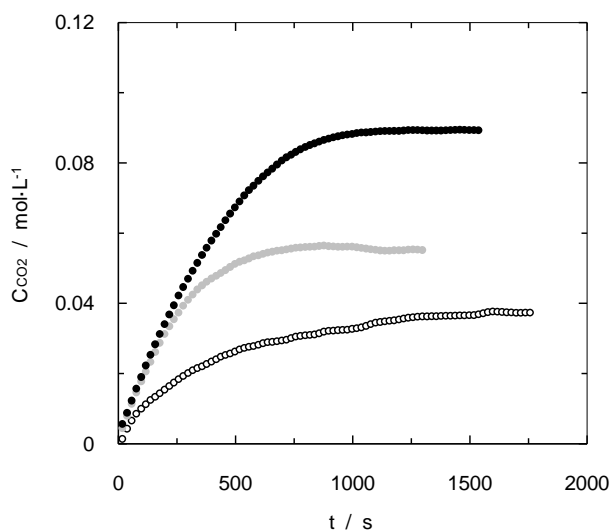


Figura 32. Influencia de la concentración de LI sobre la velocidad de absorción de dióxido de carbono y la solubilidad. $Q_G = 0.075 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. $C_{LI} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. (○) $C_{LI} = 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (●) $C_{LI} = 0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, (●) $C_{LI} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

El mismo tipo de experimento con los que se ha construido la figura 27, ha sido llevado a cabo empleando distintas concentraciones de líquido iónico en la fase líquida, analizando más en detalle el efecto de la presencia de este soluto sobre el proceso de transferencia gas-líquido de dióxido de carbono. De esta manera, la figura 33 muestra los datos experimentales contenidos para la solubilidad o el máximo contenido en dióxido de carbono en función de la concentración de líquido iónico presente en el disolvente.

Se puede observar en el gráfico inferior de la figura el hecho de que a medida que la concentración de líquido iónico es mayor en la fase líquida se produce un aumento en la solubilidad del gas en el disolvente, apoyando los experimentos previos mostrados en la figura 32. El comportamiento mostrado indica la tendencia a alcanzar un valor constante en la cantidad de dióxido de carbono observándose la formación de un *plateau*.

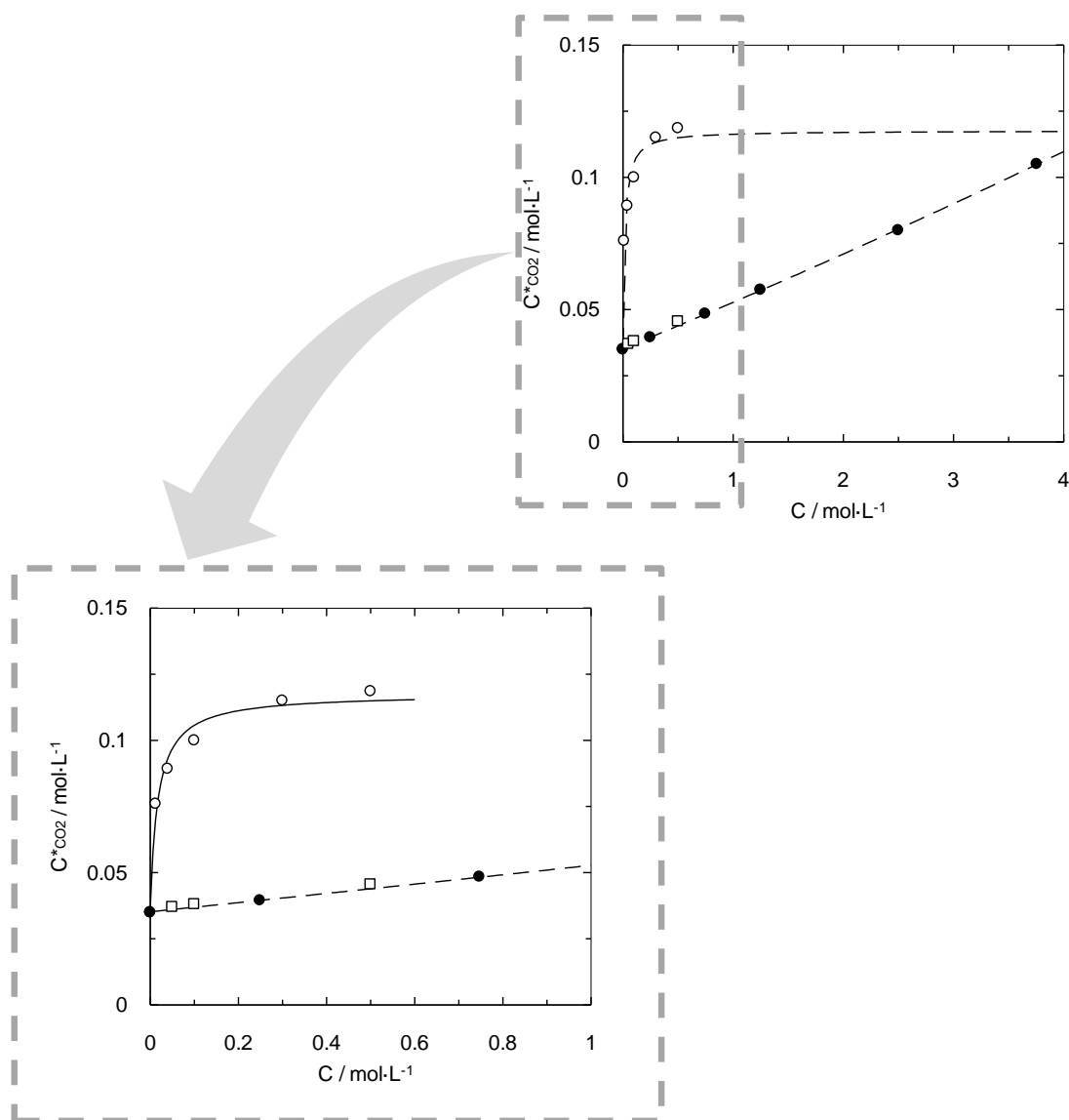


Figura 33. Solubilidad de CO₂ en disoluciones acuosas de LI (O) y de metanol: datos experimentales (□), datos bibliográficos (●).

Los gráficos incluidos en la figura 33 muestran también una comparación de la solubilidad de dióxido de carbono a diferentes concentraciones entre el disolvente formado con el líquido iónico y los datos correspondientes al uso de disoluciones acuosas de metanol (tanto datos experimentales como bibliográficos).

En la figura 33, se muestra como la solubilidad del CO₂ empleando disoluciones acuosas de metanol aumenta lentamente a medida que la disolución acuosa aumenta su concentración en metanol, mientras que empleando disolventes basados en el uso del líquido iónico sintetizado en el presente trabajo fin de grado, se observa como la solubilidad aumenta de forma mucho más pronunciada hasta llegar a una concentración próxima a 0.1 M, donde parece estabilizarse y mantener valores similares para

concentraciones superiores. A la vista de los datos experimentales mostrados en la figura 33, se puede concluir que con muy poca cantidad de LI, podemos exaltar en gran cantidad la solubilidad de CO_2 , hecho que se ve más claramente en el gráfico superior de la figura 33, donde se observa una representación de cómo avanzaría la solubilidad del CO_2 si se trabajase a concentraciones mayores de LI y de metanol. La solubilidad alcanza para concentraciones de metanol próximas a 4 M el mismo valor que con concentraciones inferiores a 1 M del líquido iónico.

Por otro lado, también se han llevado a cabo experimentos con el objetivo de analizar la influencia del caudal de gas alimentado al equipo de contacto gas-líquido sobre el proceso global de absorción de CO_2 . A continuación se muestra la figura 34, la cual compara los tres caudales que se han probado, manteniendo la misma concentración de soluto en los experimentos realizados.

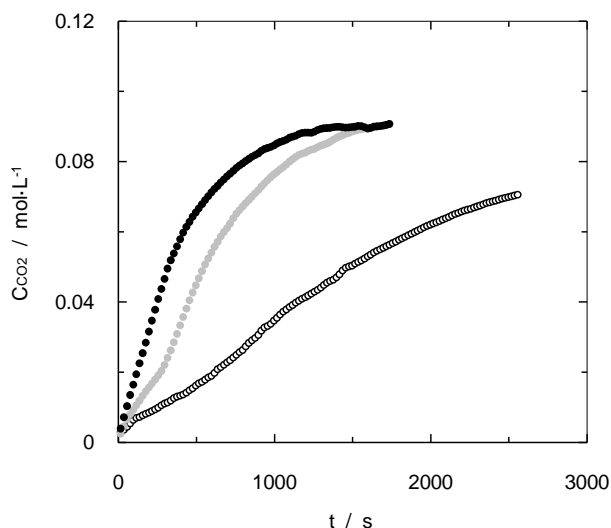


Figura 34. Influencia del caudal de gas sobre la velocidad de absorción de dióxido de carbono. $C_{\text{LI}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. (O) $Q_G = 0.05 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, (●) $Q_G = 0.1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, (●) $Q_G = 0.15 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$.

En la figura 34 se muestran las curvas de absorción correspondientes a tres experimentos, ambos con una concentración de 0.1M de líquido iónico, uno de ellos con un caudal de entrada de CO_2 de $0.05 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$, otro de $0.1 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$ y un último de $0.15 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$. Se puede observar que el caudal de entrada no afecta significativamente al valor de la concentración de CO_2 absorbida, si no que influye directamente en la velocidad de absorción. De manera lógica, el peso sobre el valor de la solubilidad se le asigna a la composición del disolvente, influyendo el caudal de gas sobre la velocidad a la cual se alcanza dicho equilibrio.

Para entender por qué el caudal de entrada influye de manera directa en la duración del experimento, hay que fijarse en la etapa de transferencia de materia, independiente de la concentración de líquido iónico.

Un aumento en el caudal de gas alimentado al absorbedor tiene una gran influencia sobre el proceso global, pues cuanto mayor sea el caudal de gas que entra en la columna, mayores turbulencias se van a producir (ver tabla 3), facilitando el paso de las moléculas de CO₂ a la fase acuosa. Por otro lado, un mayor caudal de entrada de CO₂, provocará que un mayor número de burbujas que se generan en el equipo de contacto. De esta manera, aumenta el área interfacial gas-líquido y por lo tanto aumenta el coeficiente volumétrico de transferencia de materia, incrementando a su vez la velocidad de transferencia de dióxido de carbono desde la fase gas hacia la líquida.

Tabla 3. Efecto del aumento del caudal de gas sobre los parámetros involucrados en la velocidad de absorción.

| | k_L | A |
|-------------------------------|----------------------|----------|
| aumento de turbulencia | ↗ | - |
| aumento de burbujas | - | ↗ |

6.3. Procesos de regeneración.

6.3.1. Procesos de regeneración de disoluciones acuosas de cloruro de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio.

Teniendo en cuenta los resultados previos analizados en el apartado 3.4 sobre el proceso de absorción de dióxido de carbono empleando disoluciones acuosas del líquido iónico, en los cuales se observó un comportamiento mejor en comparación con el método RECTISOL empleando mucho concentraciones de soluto en disolución acuosa, se ha procedido a analizar también el proceso de regeneración del disolvente tras la etapa de absorción de dióxido de carbono. La razón de este estudio es el hecho de que los procesos de separación en continuo y/o a nivel industrial, como es el caso del dióxido de carbono, necesita de una segunda etapa que consiste en un proceso de desorción por elevación de la temperatura denomina *stripping*. El hecho de que esta etapa se lleve a cabo a temperatura elevada, tiende a provocar pérdidas de disolvente debido a la evaporación del soluto. Concretamente, el hecho de que se use metanol, tiende a incrementar de manera muy importante dichas pérdidas, lo cual aumenta el coste de la operación. Este hecho, hace que el disolvente propuesto en el presente trabajo fin de grado tenga unas características de gran interés, debido a la baja presión de vapor del soluto empleado para formular el disolvente en disolución acuosa.

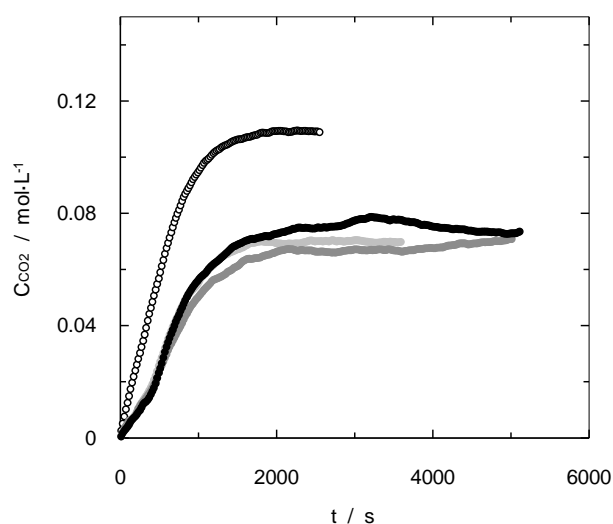


Figura 35. Influencia del ciclo de regeneración sobre las curvas de absorción y la solubilidad de dióxido de carbono. $Q_G = 0.075 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. $C_{LI} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. (○) Disolvente fresco, (◐) Primera regeneración, (◑) Segunda regeneración, (●) Tercera regeneración.

Los resultados experimentales correspondientes a las curvas de absorción de dióxido de carbono obtenidos con un caudal de entrada de $0,075 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ se muestran en la figura 35 donde se observa un descenso en la solubilidad del CO_2 en la disolución después de la primera regeneración con

respecto a los datos correspondientes a la disolución fresca. Al finalizar los siguientes ciclos de regeneración, se observa que la solubilidad se mantiene prácticamente constante. Este comportamiento puede ser debido a que el compuesto que se ha sintetizado no está completamente puro, por lo que ciertos reactivos usados puedan realizar algún tipo de reacción química con el dióxido de carbono. De esta manera, se provoca que la absorción de la fase acuosa sea menor en la primera regeneración y manteniéndose constante en las siguientes ya que dicho compuesto se haya agotado. Esta teoría propuesta será comprobada mediante el uso de la técnica del RMN en la continuación de este trabajo. Este comportamiento se muestra de una manera más clara en la figura 36 en relación al grado de regeneración, basado en la máxima capacidad de absorción de dióxido de carbono, lo cual se genera empleando disolución fresca del líquido iónico.

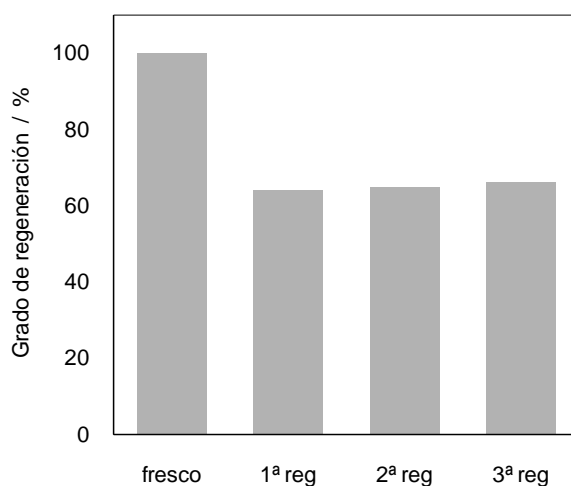


Figura 36. Grado de regeneración final calculado en base a la capacidad de absorción de dióxido de carbono conseguido tras cada ciclo de regeneración. $Q_G = 0.075 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. $C_{LI} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Conclusiones

7. Conclusiones.

Los resultados experimentales obtenidos durante la realización del presente trabajo fin de grado han permitido alcanzar las siguientes conclusiones:

1. Síntesis de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio a partir de imidazol y 2-cloroetanol
2. Se han caracterizado las disoluciones acuosas de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio en base a distintas propiedades físicas: densidad, velocidad del sonido y viscosidad dinámica. Dicha caracterización consistió en el análisis de la influencia de la composición y la temperatura:
 - La densidad aumenta a medida que aumentamos la cantidad de líquido iónico presente en la disolución. Por otra parte, un aumento en la temperatura disminuye el valor de la densidad.
 - La viscosidad aumenta a medida que aumenta la concentración tendiendo a estabilizarse a concentraciones superiores a 0,1 M. En cuanto a la influencia de la temperatura sobre la viscosidad, se observa que esta disminuye a medida que aumenta la temperatura.
 - La velocidad del sonido se ve afectada por la composición de la disolución de distinta forma según la temperatura a la que trabajemos. Además se observa en las representaciones la formación de un punto en el gráfico donde las disoluciones de LI toman el mismo valor de velocidad del sonido independientemente de la temperatura, posiblemente debido a clatratos o jaulas moleculares.
3. Se analizó el proceso de absorción de dióxido de carbono en disolventes formados por disoluciones acuosas de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio empleando como equipo de contacto una columna de burbujeo. Los resultados obtenidos muestran una exaltación de la cantidad de gas absorbida en comparación con el agua pura. Además, la presencia de este líquido iónico permitió separar cantidades similares de CO₂ que el procedimiento industrial RECTISOL empleando cantidades significativamente menores de soluto.
4. También se analizó la influencia del caudal de gas, aumentando la velocidad de transferencia de gas debido a un aumento en el área interfacial causado por un aumento en el número de burbujas en contacto con el disolvente.
5. Se realizaron estudios de absorción-regeneración observándose un descenso en la capacidad de captura en relación a la disolución fresca, manteniéndose constante la absorción en los siguientes ciclos.

7. Conclusións.

Os resultados experimentais obtidos durante a realización do presente traballo fin de grao permitiron alcanzar as seguintes conclusións:

1. Síntese de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio a partir de imidazol e 2-cloroetanol
2. Para as disolucións acuosas de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio caracterizáronse as distintas propiedades físicas: densidade, velocidade do son e viscosidade dinámica. Dita caracterización consistiu na análise da influencia da composición e a temperatura:
 - A densidade aumenta a medida que aumentamos a cantidade de líquido iónico presente na disolución. Por outra banda, un aumento na temperatura diminúe o valor da densidade.
 - A viscosidade aumenta a medida que aumenta a concentración tendendo a estabilizarse a concentracións superiores a 0,1 M. En canto á influencia da temperatura sobre a viscosidade, obsérvase que esta diminúe a medida que aumenta a temperatura.
 - A velocidade do son vese afectada pola composición da disolución de distinta forma dependendo da temperatura á que se traballe. Ademais observase nas representacións a formación dun punto no gráfico onde as disolucións de LI toman o mesmo valor de velocidade do son independentemente da temperatura, posiblemente debido a clatratos ou gaiolas moleculares.
3. Analizouse o proceso de absorción de dióxido de carbono en disolventes formados por disolucións acuosas de 1,3-bis (2-hidroxietilo) imidazolio empregando como equipo de contacto unha columna de burbulleo. Os resultados obtidos mostran unha exaltación da cantidade de gas absorbida en comparación coa auga pura. Ademais, a presenza deste líquido iónico permitiu separar cantidades similares de CO₂ que o procedemento industrial RECTISOL empregando cantidades significativamente menores de soluto.
4. Tamén se analizou a influencia do caudal de gas, aumentando a velocidade de transferencia de gas debido a un aumento na área interfacial causado por un aumento no número de burbullas en contacto co disolvente.
5. Realizáronse estudos de absorción-rexeneración observándose un descenso na capacidade de captura en relación á disolución fresca manténdose constante a absorción nos seguintes ciclos.

7. Conclusions.

The experimental results obtained during the performance of this work have allowed degree to reach the following conclusions:

1. Synthesis of 1,3-bis (2-hydroxyethyl) imidazolium from imidazole and 2-chloroethanol
2. Studies of different physical properties (density, speed of sound and dynamic viscosity) of aqueous solutions of 1,3-bis (2-hydroxyethyl) imidazolium. This characterization included analysis of the influence of the composition and temperature:
 - Density increases when it was increased the amount of ionic liquid present in the solution. Moreover, an increase in temperature decreases the density value.
 - The viscosity increases when it was increased the concentration that it tended to stabilize at concentrations above 0.1 M. The influence of temperature on the viscosity was studied and it was observed that it decreases when the temperature increases.
 - The speed of sound is affected by the composition of the solution differently depending on the temperature of operation. On the graph a point where the solutions have the same value of sound velocity regardless of temperature was observed. This fact can be assumed by the presence of clathrates or molecular cages.
3. The process of carbon dioxide absorption was analyzed in aqueous solutions of 1,3-bis (2-hydroxyethyl) imidazolium using a bubble column equipment. The results show an exaltation of the amount of gas absorbed compared to pure water. Furthermore, the presence of this ionic liquid allowed separating similar amounts of CO₂ than industrial process Rectisol using significantly lower amounts of solute.
4. The influence of the gas flow was also analyzed. The gas transfer rate was caused by an increase in the number of bubbles in contact with the solvent due to an increase in interfacial area.
5. Absorption-regeneration studies were performed. It was observed a decrease in CO₂ capacity in relation to capture fresh solution, but after a constant absorption was obtained in subsequent cycles.