

## **1. Antecedentes:**

### **1.1.- Emisiones de gases de efecto invernadero. El cambio climático**

El cambio climático es uno de los grandes problemas que acontece a la humanidad en los últimos tiempos, consistente en una modificación significativa y duradera de los patrones locales y globales del clima en el planeta. La frecuencia e intensidad de los fenómenos meteorológicos como las lluvias, los huracanes, las tormentas, la disminución de la extensión del hielo y de las capas de nieve, el aumento del nivel medio del mar y, sobre todo, el aumento de la temperatura promedio de la atmósfera terrestre son las principales evidencias encontradas por los científicos que corroboran el cambio climático [1].

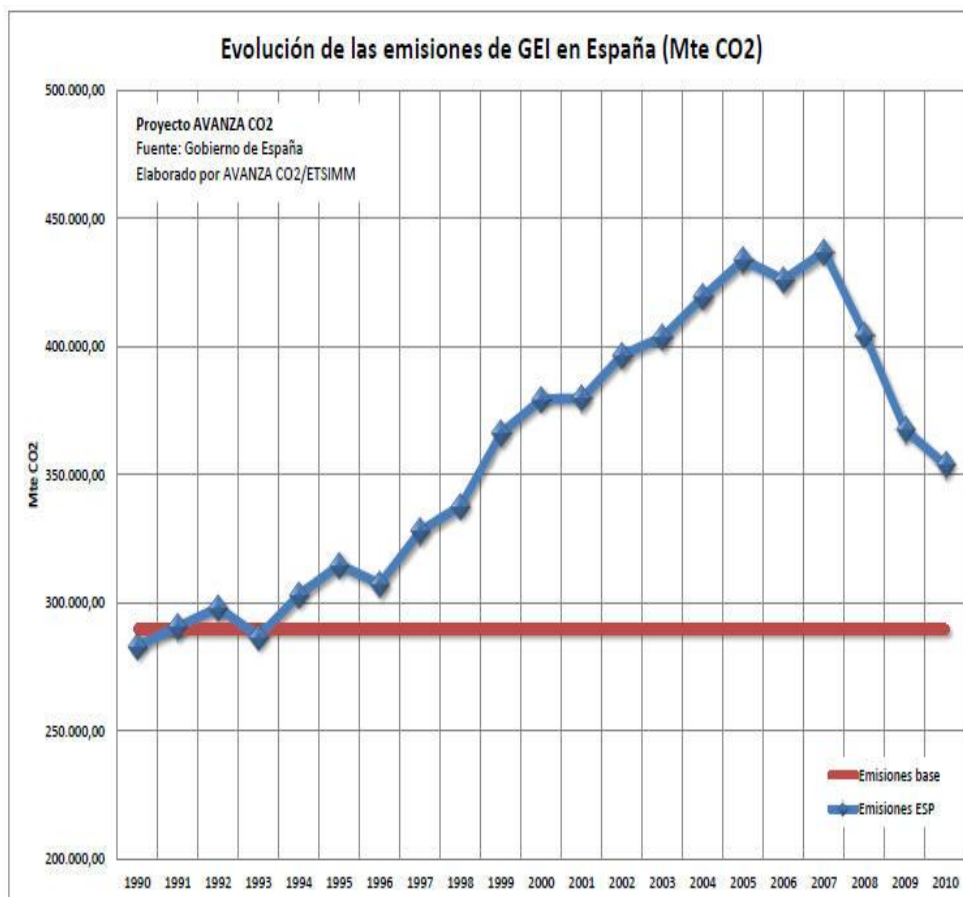
A día de hoy, no existe en la comunidad científica un consenso sobre las posibles causas que provocan este fenómeno, aunque sí un convencimiento general sobre la responsabilidad de las actividades humanas en los efectos climáticos observados.

Una de las principales causas de origen antropogénicas son las emisiones de los denominados gases de efecto invernadero (GEI) debido al uso de combustibles fósiles como el carbón, el petróleo y el gas natural para la producción de energía eléctrica, transporte o su uso a nivel industrial. El más relevante de entre los gases de efecto invernadero es el CO<sub>2</sub> [2].

Estos gases retienen parte de la energía calorífica que se recibe del Sol y permiten el paso de las radiaciones solares de onda corta calentando la superficie del planeta. A la vez, absorben parte del calor que emana de la superficie en forma de radiaciones infrarrojas, de mayor longitud de onda que la luz solar. Como consecuencia de esto, se produce lo que se conoce como calentamiento global [3]. El calentamiento global es un fenómeno íntimamente relacionado con el cambio climático que hace referencia al aumento de la temperatura global de la superficie terrestre, mares y océanos observado desde finales del siglo XIX. La principal causa de este aumento de temperatura es el aumento de las

concentraciones de GEIs antropogénicas en la atmósfera. Las emisiones mundiales de GEIs por efecto de actividades humanas han aumentado, desde la era preindustrial, en un 70% entre 1970 y 2004 [4].

En la figura 1 se muestra la evolución de las emisiones de GEIs en España desde el año 1990 hasta el año 2010, comparándolas con el valor de emisiones base. Como se puede observar, las emisiones de GEIs aumentaron notablemente entre los años 1996 y 2007 alejándose excesivamente del valor de las emisiones base. A pesar de que a partir de 2007 estas emisiones han sido reducidas, los valores se encuentran aún muy alejadas de valores sostenibles por el planeta.



**Figura 1. Evolución de las emisiones de GEIs en España [5].**

Por tanto, las emisiones antropogénicas de CO<sub>2</sub> a la atmósfera terrestre constituyen uno de los principales causantes del cambio climático y la reducción de emisiones de este tipo de gases se ha convertido en un objetivo prioritario por los gobiernos de los países que conforman el mundo industrializado.

Como se puede observar en la figura 2, las emisiones de CO<sub>2</sub> a nivel mundial alcanzan un valor de 31,3 Gt siendo China y Estados Unidos los países con mayores emisiones de CO<sub>2</sub>, 8 Gt y 4,6 Gt respectivamente en el año 2013.

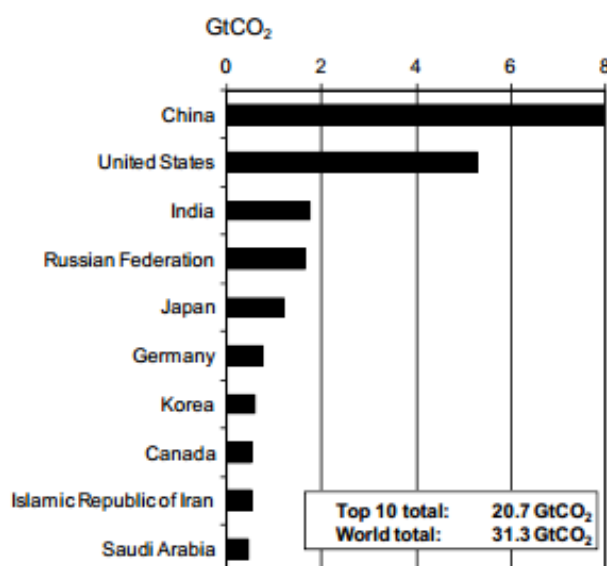


Figura 2. Países con mayores emisiones de CO<sub>2</sub> [6].

## 1.2.- Lucha contra el cambio climático. Políticas para la reducción de emisiones de GEI.

En el año 1992 tuvo lugar la Convención Marco de Naciones Unidas sobre Cambio Climático, donde se aprobó el documento Agenda 21 con la finalidad de abordar el problema de las emisiones de GEIs a la atmósfera.

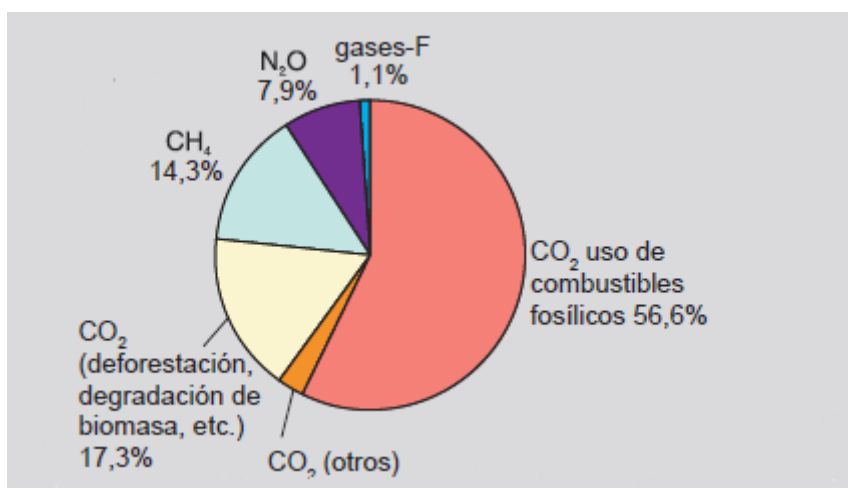
Fue en el año 1997 cuando se aprobó el Protocolo de Kyoto comprometiéndose los países industrializados a reducir estas emisiones. El Protocolo fue firmado por la UE y por España en 1998, por Rusia en

marzo de 1999 y por EEUU en noviembre de 1999. El texto señalaba la necesidad de su ratificación por al menos 55 países, cuyas emisiones igualaran al 55% de las emisiones de CO<sub>2</sub> producidas en el año 1990 para que fuera aprobado. En noviembre de 2000 no se consiguió la ratificación del Protocolo debido a las posiciones enfrentadas entre la UE y EE.UU. En enero de 2001, en el Tercer Informe del IPCC se confirmó la influencia de la actividad humana en el clima, así como los efectos del cambio climático en distintas zonas terrestres. En ese mismo año, EE.UU decidió retirarse del Protocolo de Kyoto por lo que no fue posible alcanzar el mínimo exigido. En el año 2004, 120 países apoyaron y ratificaron el protocolo de Kyoto, entre ellos Japón, la UE, Canadá y Rusia alcanzando ya el mínimo exigido. En este marco se encuentra la ratificación del Protocolo de Kyoto, en el año 2005, cuyo objetivo es reducir las emisiones de GEI a escala mundial [3].

El primer periodo del Protocolo de Kyoto tuvo lugar de 2008 a 2012 cuyos objetivos eran reducir el total de las emisiones de cada uno de los países en mínimo un 5% con respecto al nivel de 1990. Pero los compromisos contraídos en virtud del Protocolo variaban de unos países a otros. Por ejemplo, para conseguir el compromiso global del 5% de reducción, era necesario disminuir las emisiones en 8% en la UE, el 6% en Canadá y el 6% en Hungría, Japón y Polonia. Sin embargo, otros países como Rusia y Ucrania debían estabilizar sus emisiones. El Protocolo ofrecía flexibilidad para cumplir sus objetivos de forma íntegra. Por ejemplo, era posible compensar sus emisiones aumentando la cantidad de sumideros que eliminan el CO<sub>2</sub> de la atmósfera o mediante financiación de proyectos internacionales dirigidos a fomentar una reducción de los GEIs [7].

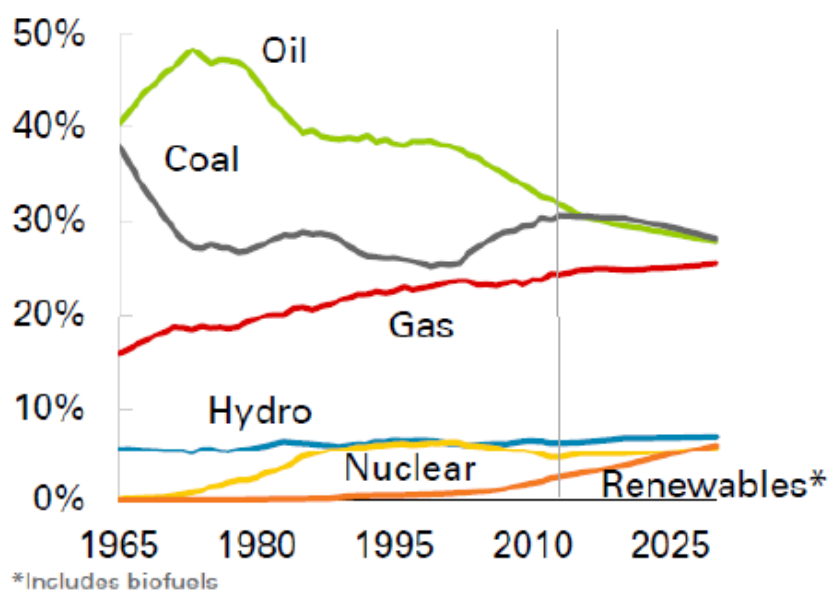
Una vez finalizado el primer periodo del Protocolo, en el 2013 se ratificó el segundo periodo que se extiende hasta el 2020, sin la conformidad y participación de algunos países como Estados Unidos, mayor emisor de GEI a nivel mundial. Al inicio de este segundo periodo, se creó una nueva lista con los gases de efecto invernadero que debía cubrir este segundo periodo, incorporando la métrica para calcular la equivalencia

en dióxido de carbono de esos gases y se añadió un nuevo gas de efecto invernadero, el trifluoruro de nitrógeno (NF<sub>3</sub>). Además, la Unión Europea ha modificado e incluido nuevas Directivas Medio Ambientales fijando el objetivo de reducir un 21% las emisiones de GEI en el año 2020, con respecto a los niveles notificados del 2005 [8]. Como se puede observar en la Figura 3, entre los gases de efecto invernadero se encuentran el CH<sub>4</sub>, el N<sub>2</sub>O, el CO<sub>2</sub> y otros gases pero las mayores emisiones de GEI provienen del CO<sub>2</sub> emitido en la utilización de combustibles fósiles. El aumento de las concentraciones de CH<sub>4</sub> se debe a la agricultura, al igual que el aumento del N<sub>2</sub>O, y también al uso de combustibles fósiles.



**Figura 3. Emisiones de GEI [4].**

A pesar de la diversidad tecnológica existente para la producción de energía eléctrica, el Panel Intergubernamental contra el Cambio Climático (IPCC) y la Agencia Internacional de la Energía (IEA) aseguran que los combustibles fósiles seguirán siendo la principal fuente de energía en las próximas décadas (Figura 4).



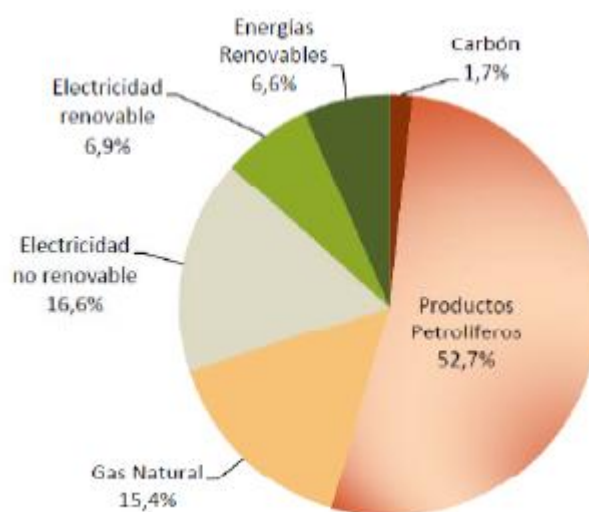
**Figura 4. Evolución uso fuentes de energía [9].**

Como puede observarse en esta figura, se estima un pequeño aumento en el uso de las energías renovables, en torno al 5%, así como una disminución del 4% en la utilización de combustibles fósiles en las próximas décadas según el informe Energy Outlook 2030 de BP emitido en 2013 [9].

La Unión Europea ha propuesto una serie de medidas para reducir la cantidad de emisiones relacionada con la producción de energía primaria, recogidas en las estimaciones indicadas en el escenario 450 y en el horizonte 2020. En el escenario 450 se pretende limitar el aumento de la temperatura a 2°C a través de la limitación de la concentración de GEIs en la atmósfera a cerca de 450 partes por millón de CO<sub>2</sub> equivalente. Este escenario concluye que cuatro quintas partes de las emisiones permitidas para 2035 ya están comprometidas por los emisores ya existentes. Calcula que antes de 2017, si no se toman medidas, se habrán comprometido todas las emisiones de CO<sub>2</sub> permitidas. El gas natural es el único combustible fósil cuya demanda aumenta en todos los escenarios. Por ello, se espera que el consumo del gas supere al del petróleo sobre 2030 [10].

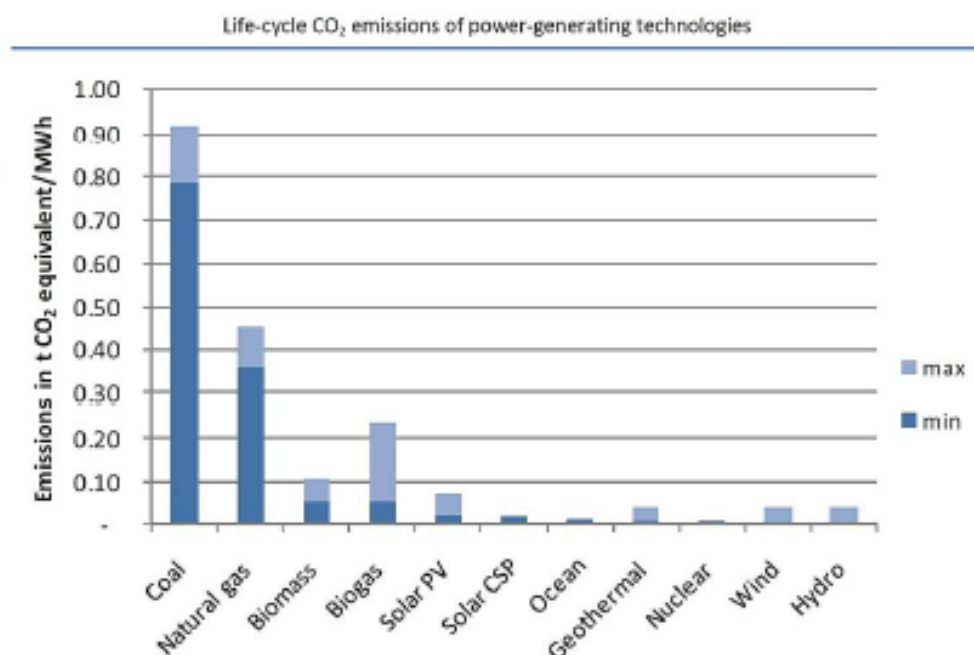
Entre estas propuestas se encuentran el uso eficiente y responsable de la energía, el fomento del uso de energías renovables como alternativa a los combustibles fósiles y la implantación de tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, que se comentarán más adelante.

En la figura 5 se resume el reparto de fuentes de energía primaria en España en el año 2007. Se observa que el uso de combustibles fósiles supone el 69,8% de la energía empleada en España, mientras que el reparto asociado a las energías renovables sólo el 13,5%. En el escenario 450 se estima un crecimiento de hasta cuatro veces el valor actual para esta tecnología entre 2008 y 2035 [11].



**Figura 5. Tipos de energías empleadas en España.**

Por otro lado, en la figura 6 se recogen las emisiones de CO<sub>2</sub> procedentes de los diferentes tipos de energías, siendo los combustibles fósiles los mayores emisores de CO<sub>2</sub> a la atmósfera y, entre ellos, el carbón que emite más de 0,9 t de CO<sub>2</sub> equivalente por MWh. Sin embargo, el gas natural, siendo también un combustible fósil, emite aproximadamente la mitad de ese valor. Por este motivo la expansión del papel de las energías renovables es vital para alcanzar una vía energética sustentable.

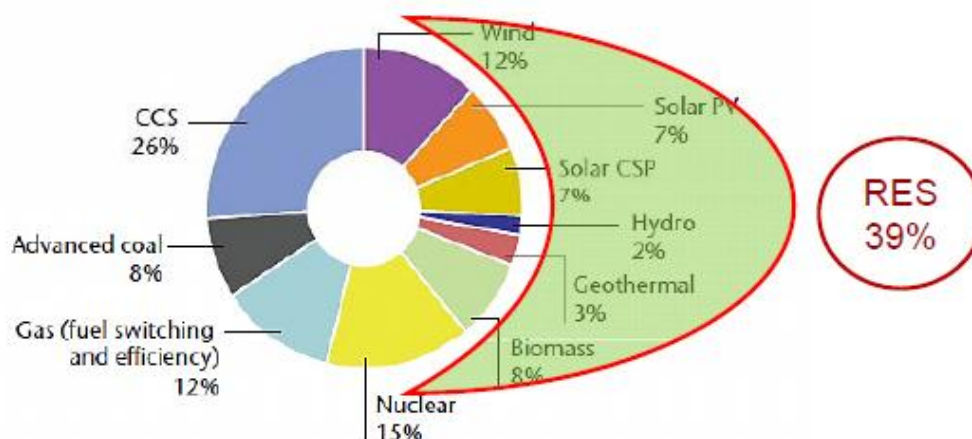


**Figura 6. Emisiones de CO<sub>2</sub> de las diferentes energías según la Agencia Internacional de Energía (IEA).**

Entre las principales alternativas para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub>, destacan el uso eficiente de la energía, la sustitución de los combustibles de origen fósil, el uso de sumideros naturales de CO<sub>2</sub> (como los bosques, suelos u océanos) y la Captura y Almacenamiento Geológico de CO<sub>2</sub> (CAC). Según el Informe del Panel Intergubernamental para el Cambio Climático de Naciones Unidas (IPCC) la Captura y Almacenamiento de CO<sub>2</sub> contribuiría entre el 15 y el 55% al esfuerzo mundial de mitigación del cambio climático acumulativo hasta el 2100.

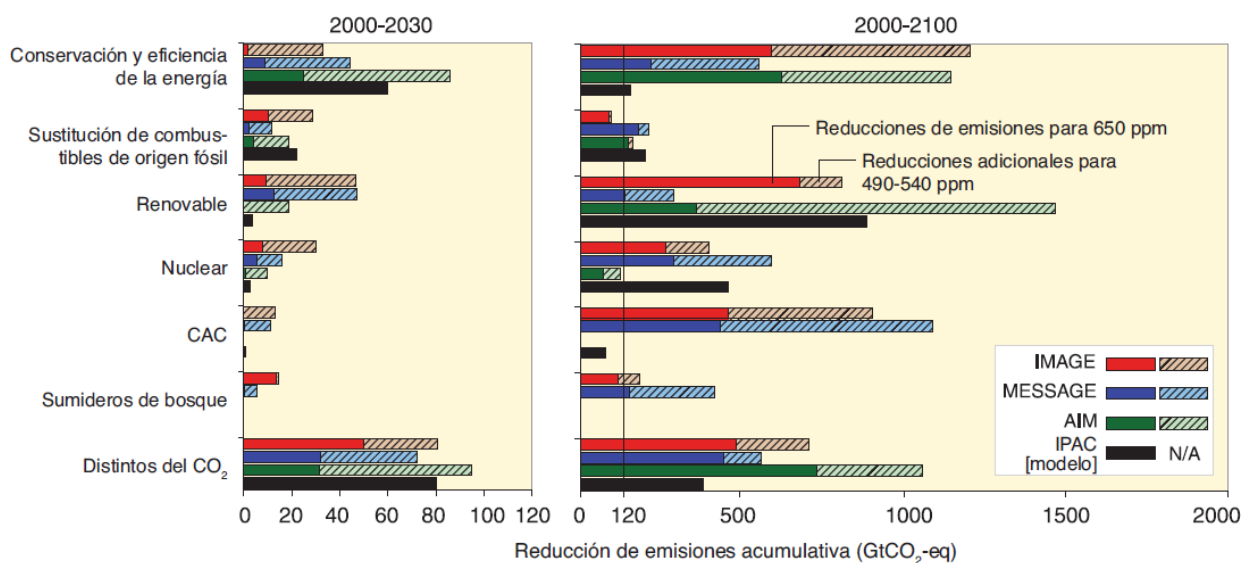
Las figuras 7 y 8 resumen las principales medidas para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera destacando, principalmente, el fomento de las energías renovables con un 30% y la implantación de tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> con un 26%.





**Figura 7. Tecnologías para reducir las emisiones de CO<sub>2</sub> según la IEA.**

En la figura 8 se describen escenarios ilustrativos correspondientes a cuatro modelos (AIM, IMAGE, IPAC y MESSAGE) endentes a la estabilización en niveles bajos (entre 490 y 540 ppm de CO<sub>2</sub>-eq) e intermedios (650 ppm de CO<sub>2</sub>-eq), respectivamente. Las barras de color oscuro denotan reducciones para un objetivo de 650 ppm de CO<sub>2</sub>-eq, mientras que las barras de color claro denotan las reducciones adicionales necesarias para conseguir el nivel de entre 490 y 540 ppm de CO<sub>2</sub>-eq. Obsérvese que algunos modelos no contemplan medidas de mitigación basadas en la potenciación de los sumideros de los bosques (AIM y IPAC) o en la CAC (AIM), y que la parte que representan las opciones de energías bajas en carbono respecto del suministro de energía total está también determinada por la inclusión de esas opciones en el escenario de referencia. El concepto de CAC abarca la captación y almacenamiento de CO<sub>2</sub> a partir de la biomasa. Los sumideros de bosque incluyen la reducción de emisiones por deforestación.



**Figura 8. Ejemplo de medidas de mitigación para conseguir reducir las emisiones de GEI según el IPCC.**

### 1.3.- Tecnologías de captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>

La captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> se basa en la separación de dióxido de carbono de fuentes de emisión estacionarias asociadas a procesos industriales y producción eléctrica, su transporte hasta un lugar de almacenamiento y su aislamiento respecto de la atmósfera durante largos períodos temporales [4].

Las tecnologías existentes para llevar a cabo el proceso de captura de CO<sub>2</sub> se pueden clasificar en tres grupos: captura de CO<sub>2</sub> en precombustión, oxycombustión o postcombustión.

#### 1.3.1.- Precombustión

La captura de CO<sub>2</sub> previa a la combustión se basa en la transformación del combustible primario en una corriente de gases compuesta fundamentalmente por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, gases que se pueden separar de forma sencilla. Esta tecnología es aplicable a todos los combustibles fósiles, gas natural, fuel y carbón, así como a la biomasa y residuos. En primer lugar tiene lugar la reacción de producción de gas de síntesis, generando una

corriente compuesta principalmente por H<sub>2</sub> y CO. Para convertir este CO en CO<sub>2</sub> se le hace reaccionar con agua y una vez formado el CO<sub>2</sub> se procede a su separación del H<sub>2</sub>. El H<sub>2</sub> obtenido en el proceso podrá ser utilizado para producir electricidad o como combustible. Esta última etapa de separación puede llevarse a cabo mediante absorción química, absorción físico-química, adsorción, membranas o criogenia.

Las tecnologías existentes dentro de este marco son el reformado con vapor de agua de gas natural o hidrocarburos ligeros, la oxidación parcial, el reformado autotérmico, que es una combinación de los dos anteriores, y la gasificación de carbón, biomasa y residuos, que consiste en la oxidación parcial del combustible empleando aire, oxígeno o vapor de agua como agente oxidante.

### **1.3.2.- Oxidación**

La captura de CO<sub>2</sub> en oxidación se basa en la modificación del comburente tradicional, aire, con el fin de utilizar una mezcla enriquecida en oxígeno. Así, el proceso de combustión produce un gas con alto contenido en CO<sub>2</sub> y se reduce el volumen de gases generados, lo que facilita notablemente la captura de CO<sub>2</sub>. En este proceso los gases de la propia combustión se recirculan con el fin de reducir la temperatura de hogar y facilitar la transferencia de calor. Con este procedimiento se consigue de forma directa una corriente que está constituida casi exclusivamente por CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O a la salida de la instalación de combustión, de la que el H<sub>2</sub>O puede ser fácilmente eliminado por condensación. En este caso el tratamiento de separación no se realiza directamente sobre los gases de combustión para capturar el CO<sub>2</sub>, como ocurre en la postcombustión, sino que debe ser efectuada previamente sobre la corriente de aire para obtener O<sub>2</sub> puro, normalmente mediante técnicas criogénicas.

En la actualidad no existe ninguna instalación industrial operando en condiciones de oxidación con el fin de capturar CO<sub>2</sub>. Todas las

actuaciones en este ámbito se encuentran en fase de investigación y desarrollo.

Como tecnologías emergentes dentro de esta alternativa destacan la que hace uso de los transportadores sólidos de O<sub>2</sub> y las membranas de conducción mixta. La primera consiste en la utilización de metales que se oxidan con el oxígeno del aire en un reactor y los óxidos formados pasan a un segundo reactor en el que ceden el O<sub>2</sub> al combustible. En cuanto a las membranas de conducción mixta conducen el óxido iónico y los electrones de forma separada en un proceso con menores requerimientos energéticos que las actuales técnicas de separación de O<sub>2</sub> [8].

La oxidación, asociada a la separación y compresión del CO<sub>2</sub> es una tecnología de emisiones próxima a cero, que puede ser potencialmente aplicada a instalaciones tanto existentes como nuevas, para cualquier tipo de combustible. Los esfuerzos en desarrollo han ido preferentemente dirigidos hacia su estudio con carbón y con gas natural, por ser los combustibles más abundantemente utilizados en la producción de energía eléctrica, que ha sido el campo pionero en la investigación de la CAC. Es evidente que se requieren algunas modificaciones de las configuraciones usuales para incorporar la separación de O<sub>2</sub>, recirculación de gases, secado de gases, separación, compresión, transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub>. Esta opción, según diversos estudios de análisis de costes, resulta más eficiente que la de combustión convencional dotada de captura en postcombustión.

### **1.3.3.- Postcombustión**

La captura de CO<sub>2</sub> en postcombustión se basa en separar el CO<sub>2</sub> tal y como se encuentra en los gases de salida al quemar un combustible fósil o biomasa con aire. Dentro de los procesos más viables para la captura posterior del CO<sub>2</sub> se encuentran el ciclo de Calcinación-Carbonatación, la absorción química con aminas, la adsorción física, la destilación criogénica y el uso de membranas. Algunos de estos procesos, como los

tres últimos, están en menor desarrollo o implican unos costos muy elevados, por lo que son menos utilizados.

El ciclo de calcinación-carbonatación se basa en la absorción química usando como sorbente la caliza. La carbonatación es una reacción exotérmica en la que los reactivos CO<sub>2</sub> y CaO reaccionan para producir CaCO<sub>3</sub>, mientras que la calcinación es el proceso inverso, produce la desorción del CO<sub>2</sub> y CaO mediante la descomposición de la caliza en presencia de calor.

La adsorción física emplea materiales como carbón activo, zeolitas o alúminas que son capaces de adsorber el CO<sub>2</sub> a altas temperaturas, para luego recuperarlo mediante procesos de cambio de presión o temperatura.

Las membranas se emplean para la captura de altas concentraciones de CO<sub>2</sub> en gas natural a alta presión. Este sistema aún no está muy desarrollado e implica un mayor gasto de energía.

La destilación criogénica consiste en una serie de etapas de compresión, enfriamiento y expansión en las cuales los componentes del gas se pueden separar en una columna de destilación. Se utiliza sobre todo para separar las impurezas de una corriente de CO<sub>2</sub> de alta pureza [12].

En cuanto a la absorción química con aminas se describirá posteriormente con un mayor grado de detalle puesto que se trata de una tecnología madura y próxima a su implementación a procesos de producción energética a medio plazo.

Este proyecto se va a centrar en la absorción química del CO<sub>2</sub> con una variante, el uso de líquidos iónicos como absorbente. El tema de los líquidos iónicos es algo que aún está en desarrollo y sobre lo que se realizarán numerosas investigaciones puesto que prometen buenos resultados.

## **2. Proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante aminas**

### **2.1.- Descripción del proceso**

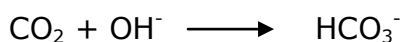
Dentro de las alternativas de captura de CO<sub>2</sub> aplicables a grandes centrales de combustión, la captura en post-combustión basada en una absorción química empleando disoluciones acuosas de aminas como líquido absorbente es considerada actualmente una tecnología madura que puede estar disponible comercialmente a medio plazo. La absorción química de CO<sub>2</sub> basada en compuestos amínicos fue descubierta en los años 30 y desarrollada para su aplicación la purificación de corrientes de H<sub>2</sub> procedentes de procesos de steam reforming [8].

Las aminas más comúnmente utilizadas son la monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), trietanolamina (TEA) y metildietanolamina (MDEA). Otros investigadores han propuesto como absorbentes lo que se denominan aminas impedidas estéricamente como 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP), Piperazina (PZ) o Aminoetilpiperazina (AEP). Estas aminas con impedimento estérico son una clase especial de aminas primarias/secundarias que presentan grupos voluminosos unidos al átomo de nitrógeno de la molécula de amina con el fin de proteger parcialmente el grupo amina de la reacción de gas ácido [14].

Existen procesos comercialmente disponibles como:

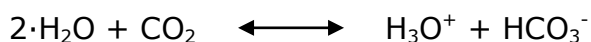
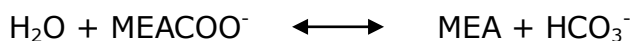
- Fluor Daniel, Econoamine FG, que utiliza MEA con una concentración del 30% en peso e incorpora un inhibidor para resistir la corrosión del acero y otros compuestos. Este proceso se utiliza en más de 20 plantas en los sectores químicos y alimentario. En una central de lignito se ha introducido una versión Plus.
- Mitsubishi Heavy Industries, que ha desarrollado absorbentes como el KS-1 y KS-2, que son aminas con impedimento estérico y presentan una serie de ventajas como mayor carga de CO<sub>2</sub>, regeneración más eficiente, menor corrosión, menor degradación y menor tasa de recirculación. Se trata de una tecnología que es interesante para bajas presiones parciales de la corriente de gas a tratar pero precisa una mínima presencia de impurezas en los gases a tratar [8].





La solución de amina cargada con el CO<sub>2</sub> es bombeada desde el fondo del absorbedor hasta la columna de regeneración o stripper previo paso por un intercambiador de placas, donde es calentada hasta unos 90°C en contracorriente con la disolución de absorbente regenerado (pobre) proveniente de la columna de regeneración.

Esta solución calentada se introduce por la parte superior de la columna de regeneración. El objetivo principal de esta columna es separar el CO<sub>2</sub> de la amina, funcionando ésta por intercambio térmico. La corriente de CO<sub>2</sub> saturada de agua abandona la columna por la parte superior pasando por un condensador donde parte del agua es recuperada y reincorporada al proceso, equilibrando el balance de agua del proceso.. La solución regenerada es extraída por la parte inferior de la columna, a una temperatura de 120-135°C. El absorbente, pobre en CO<sub>2</sub>, es retornado a la columna de absorción previo paso por el intercambiador de calor anteriormente mencionado. Agua y amina fresca son añadidas antes de ser introducidas en la columna de absorción debido a las pérdidas de éstos durante el proceso [15]. En la etapa de regeneración se invierten las reacciones que ocurren en el absorbedor, representadas por las siguientes [8]:



## 2.2.- Principales inconvenientes de esta tecnología

Uno de los principales inconvenientes para la comercialización de esta tecnología es el importante requerimiento energético existente en la desorción del CO<sub>2</sub>, que se traduce en unos costes de inversión y de operación muy elevados. Se están llevando a cabo numerosas investigaciones para elaborar propuestas alternativas tanto desde el punto de vista del desarrollo de nuevos absorbentes como modificaciones en las configuraciones convencionales de proceso. Una de



las posibles soluciones sería el empleo de líquidos iónicos como absorbentes que, como se verá posteriormente, presenta menor requerimiento energético en el proceso de desorción.

Las recuperaciones que se pueden llegar a conseguir con este proceso varían entre el 80% y el 95% de captura del CO<sub>2</sub> alimentado. Requerimientos mayores suponen un aumento considerable de la altura de la columna, no siendo viable económicamente. Por otro lado, otro de los inconvenientes de este tipo de procesos es el requerimiento de una importante energía térmica pero, por lo que es necesario la aplicación de absorbentes que se adapten a las condiciones operacionales exigidas.

Además, está presente la problemática señalada por el NILU sobre las emisiones de compuestos cancerígenos en este tipo de procesos. En este tipo de procesos existen emisiones de compuestos volátiles a la atmósfera que, por su foto-reacción da lugar a nitrosaminas y nitraminas, que son cancerígenas.

Por otro lado, otro de los principales inconvenientes radica en el elevado caudal de gases a tratar y la baja concentración de CO<sub>2</sub> de dicha corriente, siendo la presión parcial y, en definitiva, la fuerza impulsora para producir la separación de CO<sub>2</sub>, muy bajas. Todo esto deriva en la necesidad de usar varios trenes en paralelo.

En los gases de combustión están presentes partículas SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub> que generan problemas de degradación en las aminas, otro de los principales problemas de estos procesos. Debido a esto, se establecen unos niveles máximos de concentración de estas partículas y esto implica un mayor rendimiento en los equipos de depuración de gases aguas arriba de la absorción y, por lo tanto, un aumento en los consumos y costes operacionales.

En cuanto a las ventajas, además de la alta recuperación que se puede llegar a alcanzar, están los bajos costos de operación, la posibilidad de regenerar la amina, las bajas pérdidas y una concentración del CO<sub>2</sub> recuperado del 99,9% en volumen [8].

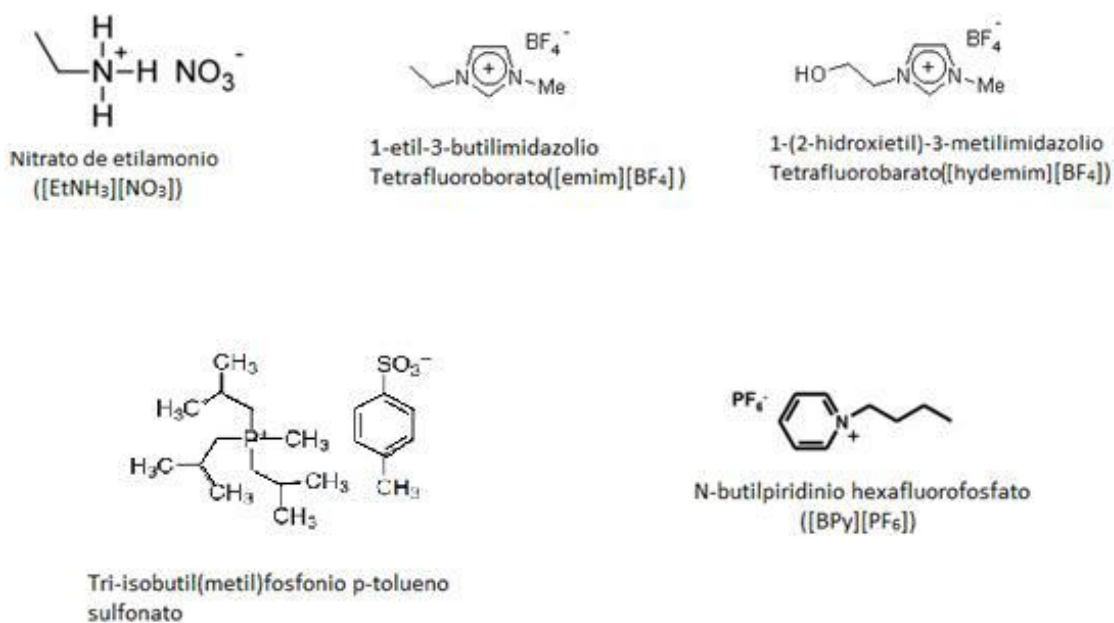
### **3. Caracterización de líquidos iónicos**

#### **3.1.- Definición**

Como se ha comentado con anterioridad, los solventes más utilizados para la captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción química son las mezclas agua-aminas pero éstos presentan una serie de desventajas, como son el alto consumo energético, la volatilidad, la corrosión, la poca selectividad, la baja captura de CO<sub>2</sub> y emisiones de nitrosaminas y nitroaminas que son cancerígenas. Por ello, en los últimos años se ha propuesto el uso de nuevos solventes denominados líquidos iónicos, mostrando un alto potencial para ser aplicados en procesos de captura de CO<sub>2</sub>, como su volatilidad, la alta estabilidad térmica y alta solubilidad del CO<sub>2</sub>, su presión de vapor despreciables, entre otras [17].

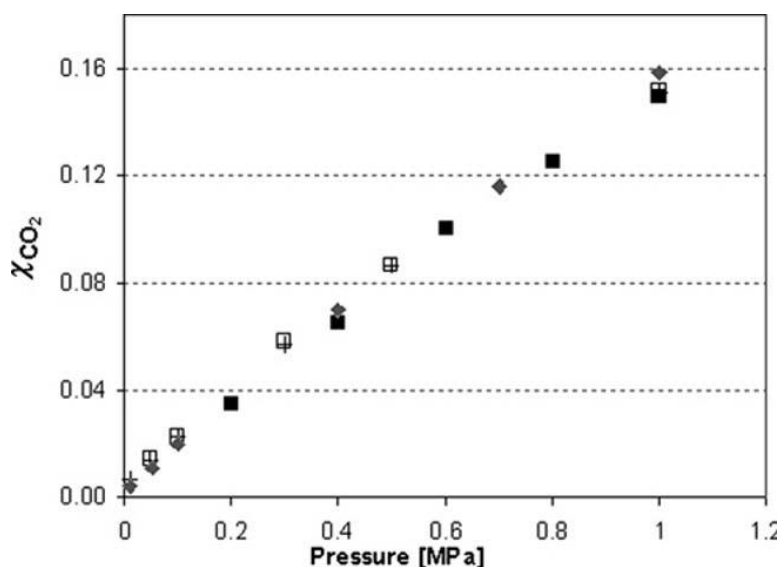
Los líquidos iónicos son sales orgánicas cuyo punto de fusión se encuentra a menudo por debajo de los 150°C, de ahí su carácter líquido incluso a temperatura ambiente [18].

Generalmente, se componen de un catión orgánico muy voluminoso y asimétrico, como puede ser imidazolio, piridinio y fosfonio, y un anión inorgánico como Cl<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> o CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, u orgánico como el RCO<sub>2</sub><sup>-</sup> [19]. Existe una relación entre las propiedades físico-químicas del líquido iónico y la estructura de los iones que lo constituyen, es decir, la naturaleza del catión y del anión elegido van a determinar las propiedades de estos líquidos. De esta manera, seleccionando el catión y el anión adecuado se puede diseñar un solvente con propiedades específicas de acuerdo a los fines a los que se destinan [18]. En la Figura 10 se recogen algunos de los líquidos iónicos propuestos en bibliografía



**Figura 10. Ejemplo de líquidos iónicos [8].**

El gran interés de los líquidos iónicos como disolventes de absorción ha derivado en la realización de numerosos estudios de investigación sobre la caracterización de estos solventes en base a su solubilidad en CO<sub>2</sub>, curvas de equilibrio (VLE) y propiedades físico-químicas. Estos estudios han demostrado que la solubilidad de los gases aumenta cuando aumenta la presión (Figura 11) y disminuye con un incremento de la temperatura [19].



**Figura 11. Solubilidad del CO<sub>2</sub> en [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> a 298K [18].**

Como se ha comentado anteriormente, la naturaleza del catión y el anión del líquido iónico presentan una gran influencia en su capacidad de absorción, siendo el tipo de anión el factor más determinante de ambos [17].

En el caso de aniones fuertes, con pK<sub>a</sub> bajo, la absorción del CO<sub>2</sub> es de tipo física, es decir, una absorción en base a la ley de Henry. Por otro lado, aniones débiles, con pK<sub>a</sub> alto, promueven procesos de absorción de tipo químico, incentivando el proceso de captura en corrientes de gases con bajas presiones parciales de CO<sub>2</sub>. Estudios realizados por Blath et al. (2012) y Wang et al. (2012), con aniones carboxílicos y aniones fenólicos en los que se demuestra que la capacidad de absorción aumenta cuando el valor de pK<sub>a</sub> aumenta. Aniones como el acetato o aniones fenólicos son ejemplo de aniones que proporcionan una alta capacidad de absorción de CO<sub>2</sub> [20].

Aunque la naturaleza del catión tiene una menor influencia se han realizado varios estudios donde se demuestra que el catión alquilimidazolio presenta mayor capacidad de absorción. Además, también se demuestra que el tamaño del grupo alquilo influye en la capacidad de absorción, favoreciendo la absorción a mayor tamaño [21].

### 3.2.- Propiedades físico-químicas

A continuación se presentan las propiedades más características de los líquidos iónicos, que hacen de ellos unos disolventes muy prometedores para los procesos de captura de CO<sub>2</sub>. Además se realizarán las comparaciones necesarias con los disolventes empleados comúnmente como la MEA.

- Densidad

El valor de la densidad de los diferentes líquidos iónicos depende de su estructura, según sea el tipo de anión y catión que lo conforme. Por lo general, la densidad de los líquidos iónicos es mayor que la del agua con valores que oscilan entre 0,8 g/cm<sup>3</sup> hasta 2,10 g/cm<sup>3</sup> [22]. También tendrán densidades mayores que la de algunos disolventes tradicionales como el metanol [18].

En cuanto a la influencia del anión y catión en el valor de la densidad, se ha observado que, manteniendo el mismo catión, la densidad aumenta al aumentar el peso molecular del anión, mientras que, manteniendo el mismo anión, la densidad disminuye al aumentar la longitud de la cadena del grupo alquilo presente en el catión [22].

Como ejemplo, cambiando el anión de [DCA] por [Meturo] el valor de la densidad varía de 1,209 g/cm<sup>3</sup> a 1,563 g/cm<sup>3</sup>. Una posible secuencia en cuanto al valor de densidad que proporcionan los diferentes aniones sería [22]: [Meturo]>[Tf<sub>2</sub>N]>[PF<sub>6</sub>]>[Triflato]>[BF<sub>4</sub>]>[DCA]

Por otro lado, estudios del anión [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] donde se modifica el tipo de catión se obtienen los siguientes valores:

Catión	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
[EMIM] <sup>+</sup>	1,39
[EEIM] <sup>+</sup>	1,33
[BMIM] <sup>+</sup>	1,29
[BEIM] <sup>+</sup>	1,27

**Tabla 1. Comparación de los valores de densidad según el tipo de catión [23].**

Otros investigadores determinaron densidades utilizando diferentes aniones y cationes [24]. Demostró que la densidad aumentaba al aumentar la voluminosidad del anión y que, manteniendo el catión constante, la densidad aumentaba en el siguiente orden: [DCA]<[SCN]<[TFA]<[TfO]<[SAC]<[Tf<sub>2</sub>N] [22].

En cuanto a los líquidos iónicos funcionalizados, que consisten en la unión mediante un enlace covalente de un grupo funcional a la cadena de líquido iónico, generalmente en la parte catiónica, estos presentan una densidad en torno a un 6% mayor que el respectivo líquido iónico no funcionalizado. En los líquidos iónicos funcionalizados como [Am-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [OH-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Am-Im]<sup>+</sup>[DCA]<sup>-</sup> las cadenas anexas al anillo imidazolio eran en promedio más cortas que las del catión [BMIM]<sup>+</sup>, de ahí el incremento de la densidad. Se demuestra así la influencia de la longitud de la cadena del catión en el valor de la densidad [18].

Al comparar la densidad del [3Am-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> con la del [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> resulta que el primero presenta una densidad un 5% mayor, debido a que el peso molecular del primero es un 30% mayor que el del segundo [18].

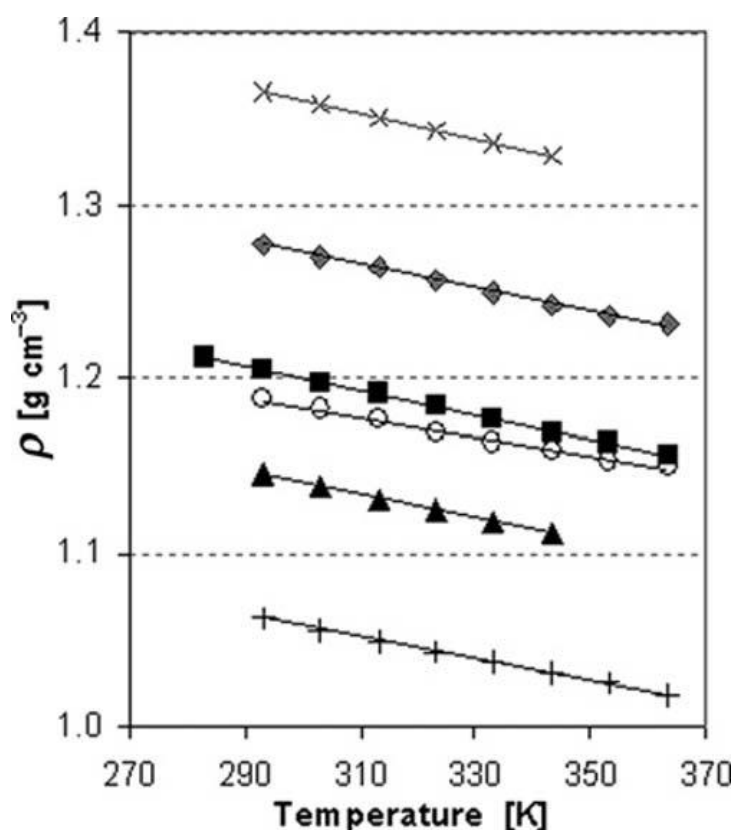
Variaciones de la densidad con la temperatura han sido realizadas [18]. La densidad de los líquidos iónicos está relacionada linealmente con la temperatura, siguiendo la ley representada por la ecuación (1):

$$\rho = \alpha \times 10^{-4}T + \beta \quad (1)$$

Se han estudiado seis líquidos iónicos para comparar sus valores de densidad. En la figura 12, se representa los valores de densidad de [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Am-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [3Am-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [OH-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [bmim]<sup>+</sup>[DCA]<sup>-</sup> y [Am-Im]<sup>+</sup>[DCA]<sup>-</sup> en función de la temperatura utilizando la relación anterior. Los valores de los coeficientes alfa y beta necesarios para la ecuación (1) se presentan en la siguiente tabla para cada uno de los líquidos iónicos:

<b>Líquido iónico</b>	<b><math>\alpha</math> (K<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\beta</math> (g cm<sup>-3</sup>)</b>	<b>Rango T (K)</b>
[bmim] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-7,0925	1,4135	283-363
[Am-Im] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-6,7935	1,4770	293-363
[3Am-Im] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-6,7933	1,3442	293-343
[OH-Im] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-7,5127	1,5862	293-343
[bmim] <sup>+</sup> [DCA] <sup>-</sup>	-6,2110	1,2438	293-363
[Am-Im] <sup>+</sup> [DCA] <sup>-</sup>	-5,5976	1,3518	293-363

**Tabla 2. Coeficientes para diferentes líquidos iónicos [18].**



**Figura 12. Densidad de líquidos iónicos en función de la temperatura [18].**

■ [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, + [bmim]p[DCA], ◆ [Am-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, ▲ [3Am-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>,  
x [OH-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, ○ [Am-Im]<sup>+</sup>[DCA]<sup>-</sup>.

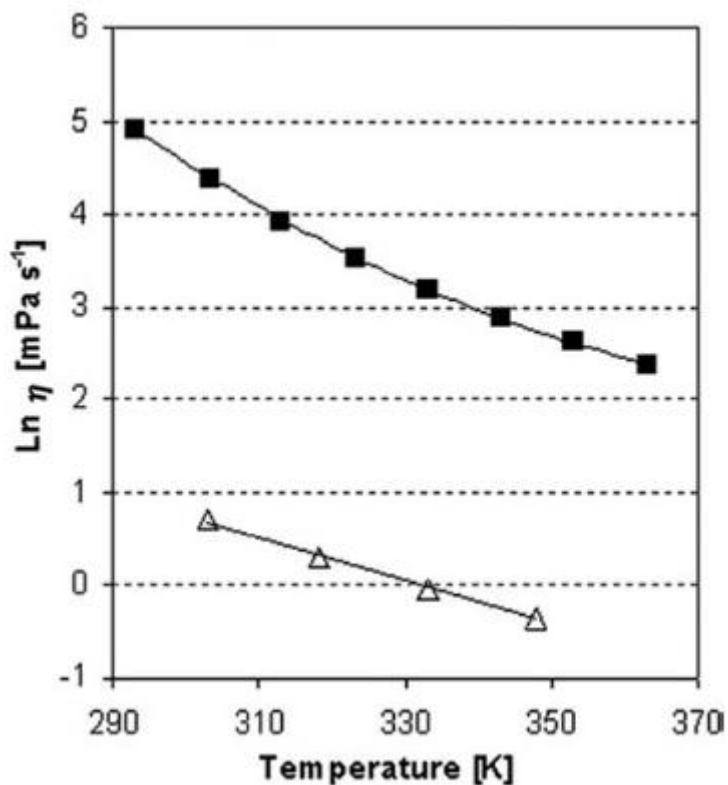
- Viscosidad

La viscosidad es uno de los parámetros físicos más importantes a la hora de evaluar el comportamiento de un absorbente en procesos de captura de CO<sub>2</sub>. El consumo de impulsión y los fenómenos de transferencia dependen principalmente de este parámetro. La viscosidad de los líquidos iónicos es bastante mayor que la de los disolventes tradicionales, como la MEA, y el agua. Por ello, este parámetro es considerado uno de los mayores inconvenientes para su empleo como absorbentes en el proceso de captura de CO<sub>2</sub>, por lo que es ampliamente estudiado.

Los valores típicos de viscosidad en líquidos iónicos rondan desde 7 hasta 1800 mPa·s en condiciones ambientales [22].



La temperatura es un factor con gran influencia en los valores de viscosidad de los líquidos iónicos. Como ocurre con los líquidos y gases, un aumento en la temperatura disminuye sustancialmente la viscosidad del líquido iónico (Figura 13).



**Figura 13. Comparación viscosidades de:** ■ [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> △ solución 30% MEA [18].

Por ejemplo, la Figura 13 muestra que la viscosidad medida a 303 K es 40 veces mayor en el líquido iónico [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> que una solución acuosa al 30%p/p de MEA a la misma temperatura, lo que supone uno de los principales problemas para su comercialización a nivel industrial. Por otro lado, se puede observar la importante influencia de la temperatura en los valores de viscosidad de los líquidos iónicos. Al incrementar la temperatura de 303K a 343K la viscosidad del líquido iónico [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> se reduce en un factor de 4,5 mientras que, para el mismo incremento de temperatura, la viscosidad de la solución acuosa de MEA se reduce en un factor de 2,7 [18].

La estructura del líquido iónico influye de forma significativa en el valor de la viscosidad. Se ha observado que para el mismo tipo de anión la viscosidad aumenta al aumentar la longitud de la cadena de alquilo [22]. Este hecho puede deberse a que las interacciones de van der Waals se hacen más fuertes. Por otro lado, los cationes más asimétricos tienen una viscosidad menor y se ha observado que los líquidos iónicos formados por el catión fosfonio presentan una mayor viscosidad que los formados por el catión imidazolio, aunque es necesario indicar que el efecto del anión es mucho más importante que el efecto del catión.

En cuanto a los aniones, su simetría, su masa molar y su habilidad para formar enlaces de hidrógeno influyen en el valor de la viscosidad. Para el mismo tipo de catión, se ha observado que los aniones clorados y fluorados presentan mayor viscosidad que otros aniones, siguiendo el patrón indicado [22]:



Nuevas propuestas están siendo investigadas para evitar la elevada viscosidad de estos líquidos y potenciar el uso de este tipo de absorbentes a escala comercial. Entre ellas destaca el uso de soluciones acuosas con líquidos iónicos o la preparación de mezclas de líquidos iónicos con alguno de los disolventes orgánicos utilizados comúnmente como MEA.

- Tensión superficial

La tensión superficial de los líquidos iónicos juega un papel importante el comportamiento fluido-dinámico de los mismos durante el proceso de captura. La tensión superficial de los líquidos iónicos es menor que la del agua pero mayor que la de los disolventes orgánicos.

En la siguiente tabla se muestran medidas de tensión superficial para distintos líquidos iónicos referenciadas en la literatura especializada:

Líquido iónico	Tensión superficial (N/m)
[C <sub>8</sub> MIM][Cl]	33,8
[BMIM][I]	54,7
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	49,8

Tabla 3. Tensión superficial de diferentes líquidos iónicos [22].

Se puede observar que al aumentar el tamaño de la cadena alquilo del catión se reduce el valor de la tensión superficial. Sin embargo, el anión seguirá el siguiente orden: [I]>[PF<sub>6</sub>]>[BF<sub>4</sub>]>[Tf<sub>2</sub>N] [22].

La temperatura también es un factor importante a la hora de determinar el valor de la tensión superficial. Es conocida la disminución de la tensión superficial de los líquidos iónicos al producirse un incremento de temperatura [18].

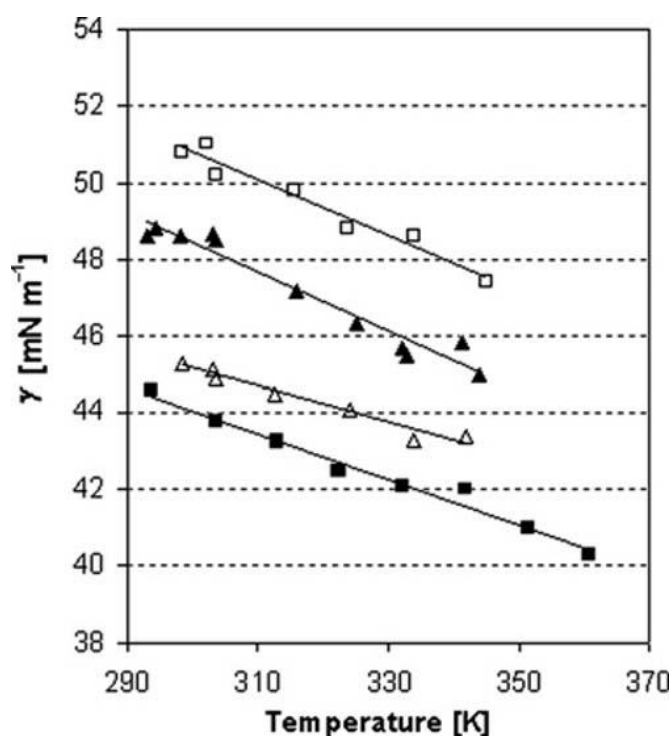


Figura 14. Comparación de la tensión superficial de diferentes líquidos iónicos en función de la temperatura: ■ [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, □ [Am-Im]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, ▲ [bmim]<sup>+</sup>[DCA]<sup>-</sup>, △ [Am-Im]<sup>+</sup>[DCA]<sup>-</sup> [18].

En la figura 14 se observa la dependencia de la tensión superficial con la temperatura. Mayores temperaturas provocan una notable disminución de la tensión superficial. Además, es posible comparar los valores de tensión superficial del [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> con [bmim]<sup>+</sup>[DCA]<sup>-</sup> y con sus respectivos líquidos iónicos funcionalizados, siendo mayor la tensión superficial del [bmim]<sup>+</sup>[DCA]<sup>-</sup> que la del [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>. Sin embargo, en cuanto a la comparación con sus respectivos líquidos iónicos funcionalizados no se podría llegar a una única conclusión puesto que en el caso del [bmim]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> la tensión superficial de su respectivo líquido iónico funcionalizado es mucho mayor pero en el caso del [bmim]<sup>+</sup>[DCA]<sup>-</sup> ocurre al contrario. Esto puede deberse a la fuerte influencia del anión DCA<sup>-</sup>.

- Punto de fusión

Los factores con mayor influencia en el punto de fusión de los líquidos iónicos son el tamaño de los iones, la simetría de éstos, la distribución de carga, los enlaces de hidrógeno y las interacciones de van der Waals.

En cuanto al tamaño y la simetría, normalmente, los líquidos iónicos con iones grandes y asimétricos presentan puntos de fusión más bajos, tanto en el caso de cationes como de aniones [22].

A modo de ejemplo, en la siguiente tabla se puede ver la influencia del tamaño del anión en el punto de fusión del líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio con diferentes aniones:

<b>Anión</b>	<b>Punto de fusión (°C)</b>
[BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	15
[Tf <sub>2</sub> N] <sup>-</sup>	-3
[C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	-20

**Tabla 4. Influencia del tamaño del anión en el punto de fusión [22].**

- Estabilidad térmica y capacidad calorífica

Tanto la estabilidad térmica como la capacidad calorífica son factores importantes a la hora de decidir la idoneidad de los diferentes líquidos iónicos en las reacciones y en los distintos procesos de separación, como es este caso.

La estabilidad térmica de los líquidos iónicos es considerable, presentando en algunos casos estabilidad hasta los 500°C. Como inconveniente es necesario indicar que solo soportan altas temperaturas durante una exposición corta. En caso de tiempos de exposición elevados es posible que el líquido iónico comience un proceso de descomposición [22].

Al igual que ocurre en las anteriores propiedades, la estructura del líquido iónico, es decir la naturaleza del catión y el anión, influye en la estabilidad térmica, siendo más influyente el anión, como ocurre en los casos anteriores.

<b>Líquido iónico</b>	<b>Temperatura de descomposición (°C)</b>
[emim] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	412
[bmim] <sup>+</sup> [BF <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	403
[bmim] <sup>+</sup> [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup>	349

**Tabla 5. Comparación estabilidad térmica [22].**

En la tabla anterior se observa como el cambio del catión [emim]<sup>+</sup> al [bmim]<sup>+</sup> provoca que la temperatura de descomposición no se vea afectada notablemente, por lo que se concluye que la longitud de la cadena de alquilo no afecta significativamente a la estabilidad térmica del líquido iónico. Por otro lado, al sustituir el anión [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> al [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> la temperatura de descomposición si se ve modificada más bruscamente, por lo que el anión tiene un efecto más pronunciado sobre la estabilidad de los líquidos iónicos.

Se ha estudiado la estabilidad térmica de diferentes líquidos iónicos con el catión [bmim] y cambiando los aniones. El orden que se sigue en cuanto a la temperatura de descomposición es la siguiente [22]:



En cuanto a la capacidad calorífica, mientras más grande es el anión mayor es la capacidad calorífica del líquido iónico. El efecto del anión en la capacidad calorífica sigue el siguiente orden [22]:  
[Br] < [Cl] < [BF<sub>4</sub>] < [DCA] < [PF<sub>6</sub>] < [TfO] < [Tf<sub>2</sub>N] < [C(Cf<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]

- Presión de vapor

Una de las ventajas de los líquidos iónicos es su baja presión de vapor incluso a altas temperaturas, por lo que son poco volátiles, lo que hace posible separarlos fácilmente de compuestos volátiles como restos de disolventes, restos de reactivos que no hayan reaccionado o productos de reacción. Además, bajos valores de volatilidad posibilitan la reutilización y el reciclado de los líquidos iónicos sin ser emitidos a la atmósfera, puesto que los líquido iónicos no se evaporan de los recipientes de reacción y equipos de separación (columna de absorción en nuestro caso) [17]. Así se consigue minimizar la problemática derivada de la contaminación atmosférica por los solventes orgánicos.

- Miscibilidad en agua

La miscibilidad del agua en líquidos iónicos está muy influenciada por su composición y, sobre todo, por la naturaleza del anión.

A temperatura ambiente, todos los líquidos iónicos del tipo [C<sub>n</sub>MIM]<sup>+</sup>[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> y [C<sub>n</sub>MIM]<sup>+</sup>[(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> son inmiscibles en agua y todos los líquidos iónicos basados en haluros, etanoato, nitrato y trifluoroacetato son completamente solubles en agua. Sin embargo, aquellos que están formados por los aniones [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> tienen una solubilidad en agua intermedia.

En cuanto a la longitud de la cadena de alquilo en el catión, cualquiera de los líquidos iónicos, por ejemplo [C<sub>2</sub>MIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> y [C<sub>4</sub>MIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, son completamente solubles en agua o forman sistemas bifásicos, que no son recomendados, como [C<sub>n</sub>MIM]<sup>+</sup>[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> con n>4 [22].

### **3.3.- Problemas ambientales derivados del uso de líquidos iónicos como absorbentes de CO<sub>2</sub>**

En base al apartado anterior, los líquidos iónicos presentan propiedades físico-químicas ventajosas para su uso como absorbentes en procesos de captura de CO<sub>2</sub>. Además, son considerados como 'disolventes verdes' debido a que no generan emisiones gaseosas a la atmósfera reduciendo, el impacto ambiental ocasionado por otros disolventes. Sin embargo, el desconocimiento pleno sobre su toxicidad y biodegradabilidad hacen que el término de 'disolventes verdes' aún no se pueda usar con total exactitud.

Actualmente, la evaluación de la toxicidad y biodegradabilidad de estos compuestos son objeto de estudios y no existen conclusiones sobre su grado de perjuicio sobre la salud y el medio ambiente. Diversos estudios han demostrado que el impacto ambiental que podrían tener estos líquidos iónicos va a depender de la naturaleza del catión y el anión, pero que aún así, es mucho menor que el de los disolventes tradicionales [22]. Estos estudios se han llevado a cabo tanto en ambientes terrestre como acuáticos.

Se han encontrado algunos líquidos iónicos usados comúnmente que presentan cierto nivel de toxicidad, sobre todo los basados en el catión imidazolio [22].

Se ha observado que tanto la biodegradabilidad como la toxicidad dependen de la naturaleza del catión y el anión, siendo muy importante la longitud de la cadena de alquilo en los efectos de toxicidad. Además, se ha comprobado que dependiendo del microorganismo empleado los efectos eran diferentes [22].

Pham et al. (2010) demostró que el anión [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N] es altamente tóxico en la naturaleza, así como los aniones perfluorados que son también peligrosos. Sin embargo, observó que al introducir un grupo funcional polar en la cadena de alquilo se reducía la toxicidad y aumentaba la biodegradabilidad hasta cierto punto. Además, descubrió que los líquidos iónicos basados en el catión piridinio tienen menores impactos ambientales que los de imidazolio.

Otros estudios han demostrado que aún existen muchas dudas sobre la toxicidad y la biodegradabilidad de los líquidos iónicos y esto impide su aplicación en condiciones reales y a nivel industrial, por lo que se deben llevar a cabo investigaciones más críticas.

Aunque hayan sido encontrados líquidos iónicos tóxicos también Ranke et al. (2007) ha descubierto algunos que no son tóxicos y podrían ser considerados totalmente como 'disolventes verdes'. La amplia gama de líquidos iónicos permite la existencia de numerosas estructuras posibles, con lo que se podría realizar un diseño estructural previo para una actividad específica y con poco impacto ambiental, de modo que se obtenga un líquido iónico optimizado para un proceso en concreto [22].

### **3.4.- Ventajas y desventajas del uso de líquidos iónicos en procesos de captura de CO<sub>2</sub>**

Los líquidos iónicos presentan una serie de ventajas que hacen que se les considere como unos disolventes prometedores en procesos de captura de CO<sub>2</sub>. A continuación se presentan sus numerosas ventajas:

- La posibilidad de sintetizarlos con millones de estructuras diferentes, esto permite diseñar el disolvente adecuado a la necesidad de un proceso específico con una precisión excepcional [22].
- Además, como se ha visto anteriormente, sus propiedades como bajo punto de fusión, baja presión de vapor, amplio rango de temperaturas y alta solubilidad con el CO<sub>2</sub> son excelentes para procesos de captura de CO<sub>2</sub> [17].



- Por otro lado, el calor de absorción para los líquidos iónicos es mucho menor que para los disolventes convencionales como la MEA. Este bajo calor de reacción hace que se requiera menor energía en la etapa de la regeneración. A continuación se compara el calor de absorción de los líquidos iónicos con el de la MEA [25]:

<b>Solvente</b>	<b>Calor de absorción (kJ/mol)</b>
[hmpy][Tf <sub>2</sub> N]	-11,1
[hmim][Tf <sub>2</sub> N]	-11,8
Solución 30% MEA	-85,4

**Tabla 6. Comparación de calor de absorción.**

A pesar de esta serie de ventajas, bastante prometedoras, los líquidos iónicos también presentan ciertas desventajas que deberán ser solucionadas:

- El coste de estos nuevos solventes es bastante más elevado que el de los disolventes tradicionales pero es posible que en un futuro próximo estudios que se están llevando a cabo los hagan económicamente más soportables [22].
- Su alta viscosidad, que les lleva a tener menores tasas de transferencia de masa. Se han propuesto mezclas de líquidos iónicos con algún solvente orgánico o agua, que será comentado más adelante [17].
- Su toxicidad y biodegradabilidad, comentados anteriormente, que aún están siendo investigados y sobre lo que aún no se tiene una conclusión clara. Pero según numerosos estudios todo apunta a que se pueden sintetizar líquidos iónicos no tóxicos y que reduzcan el impacto ambiental [22].

Las investigaciones que están llevándose a cabo están encaminadas a minimizar estos inconvenientes y potenciar el uso de los líquidos iónicos a nivel industrial.

#### 4. Mezclas de líquidos iónicos con aminas.

Las desventajas mencionadas anteriormente, alto coste y alta viscosidad, impiden que los líquidos iónicos se usen en procesos industriales. Por ello, se propone el uso de mezclas de líquidos iónicos con aminas, dado que estos compuestos pueden contrarrestar las principales desventajas detectadas en los líquidos iónicos.

Son numerosos los estudios llevados a cabo sobre el uso de estas mezclas para la captura de CO<sub>2</sub> y muchos investigadores ya han sintetizado varias mezclas posibles. Las mezclas de líquidos iónicos con aminas son muy prometedoras para ser aplicadas en procesos industriales para la captura de CO<sub>2</sub>.

A continuación, se presentan algunos de los estudios llevados a cabo por diferentes investigadores sobre las propiedades de estas nuevas soluciones.

- Capacidad de absorción

Camper et al. han investigado mezclas de líquidos iónicos con alcanolaminas, concluyendo que dicha mezcla es eficaz para la captura de CO<sub>2</sub>, puesto que aumenta la capacidad de absorción y disminuye el requerimiento energético en la desorción en comparación con los solventes tradicionales. Por ejemplo, la mezcla de líquido iónico con MEA exhibe una rápida y reversible absorción de CO<sub>2</sub> capturando 1 mol de CO<sub>2</sub> por 2 moles de amina disuelta. Además, observaron que las aminas no tienen por qué ser necesariamente solubles en todos los líquidos iónicos. Por ejemplo, la DEA resultó ser insoluble en líquidos iónicos con sustituyentes alquilo pero, sin embargo, puede ser mezclada con líquidos iónicos que contengan el anión Tf<sub>2</sub>N para conseguir una mezcla efectiva [22].

Zhang et al. sintetizaron mezclas de cuatro líquidos iónicos diferentes con MDEA para estudiar su capacidad de absorción. Estos cuatro líquidos iónicos fueron tetrametilamonioiglicinato ([N<sub>1111</sub>][Gly]), tetraetilamonioiglicinato ([N<sub>2222</sub>][Gly]), tetrametilamoniolisinato ([N<sub>1111</sub>][Lys]), tetraetilamoniolisinato ([N<sub>2222</sub>][Lys]). Se observó que al

añadir un líquido iónico basado en aminoácidos aumentaba notablemente la capacidad de absorción de la MDEA. La mezcla acuosa de 15% líquido iónico y 15% MDEA, que resultó ser la mejor de todas, tenía una gran capacidad de absorción. Además, observó que la capacidad de absorción de las mezclas con líquidos iónicos basados en el lisinato era mayor que la de los líquidos iónicos basados en el glicinato [22].

Zhao et al. estudió el comportamiento de las siguientes mezclas: aminas-líquido iónico-agua, líquido iónico-agua y amina-agua. Llegó a la conclusión de que la primera mezcla resultaba ser la mejor para la captura de CO<sub>2</sub>, puesto que la solubilidad del CO<sub>2</sub> era mayor [22].

Ahmady et al. estudió el efecto de la temperatura y la presión en la capacidad de absorción de mezclas de líquido iónico con MDEA. Observó que la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido aumentaba al aumentar la presión parcial de CO<sub>2</sub> y disminuía al incrementar la temperatura [22].

La cantidad de agua que contiene la mezcla tiene un efecto determinante sobre la cantidad de CO<sub>2</sub> que pueda ser absorbido. La adición de agua disminuye la cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido pero aumenta la tasa de absorción, puesto que disminuye la viscosidad.

- Viscosidad y corrosión

Akbar y Murugesan estudiaron la viscosidad de las mezclas comparándola con la de los líquidos iónicos puros. Observaron que la viscosidad de las mezclas, como era de esperar, se reducía notablemente al ser mezclado con diferentes aminas. Además, estudiaron la corrosión de dichas mezclas, al ser uno de los principales inconvenientes que presentan las aminas, concluyendo que las mezclas resultan más efectivas a la hora de controlar la corrosión [22].

Hasib-ur-Rahman et al. aplicaron un sistema de emulsión de aminas dispersas en líquidos iónicos. Combinaron la alcanolamina inmisible (DEA) con tres líquidos iónicos hidrofóbicos diferentes ([EMIM][Tf<sub>2</sub>N], [BMIM][Tf<sub>2</sub>N] y [HMIM][Tf<sub>2</sub>N]). Los estudios revelan que esta alternativa

supone un menor coste en la captura de CO<sub>2</sub>, una mayor estabilidad del proceso junto con una corrosión insignificante [22].

- Presión de vapor

Por otro lado, se han estudiado otras propiedades de estas mezclas como, por ejemplo, la presión de vapor. Se ha estudiado el valor de la presión de vapor en mezclas de MDEA con [bmim][BF<sub>4</sub>] y con [bmim][DCA] llegando a la conclusión de que la adición de líquidos iónicos reduce la presión de vapor de los solventes. Esta reducción es más pronunciada a alta temperatura, lo que supone una menor pérdida de solvente durante la etapa de regeneración. Ambos líquidos iónicos reducen considerablemente la presión de vapor pero el efecto producido por [bmim][BF<sub>4</sub>] fue mejor que el producido por [bmim][DCA], debiéndose posiblemente a que la presión de vapor de [bmim][BF<sub>4</sub>] es menor comparada con [bmim][DCA] [26].

- Tensión superficial

Otra de las propiedades que ha sido estudiado es la tensión superficial de las mezclas de líquido iónico con aminas. Las mezclas estudiadas son MEA-[bmim][BF<sub>4</sub>], MEA- [bmim][Br], DEA-[bmim][BF<sub>4</sub>] y DEA-[bmim][Br]. Se estudió el efecto de la temperatura y la fracción másica de amina y de líquido iónico sobre el valor de la tensión superficial llegando a la conclusión de que el incremento de la temperatura y la fracción másica de líquido iónico tiende a reducir la tensión superficial de las mezclas. Sin embargo, al incrementar la fracción másica de amina la tensión superficial se reduce [27].

Todos estos estudios demuestran que las mezclas de líquidos iónicos con alcanolaminas son los mejores aspirantes para la captura de CO<sub>2</sub>. Aún así, es algo que aún tiene que ser más investigado, evaluando, sobre todo, la capacidad de absorción y regeneración así como la higroscopicidad del líquido iónico [22].

## **5. Diseño de la instalación para captura de CO<sub>2</sub>**

En este apartado se desarrolla la descripción del proceso de captura de CO<sub>2</sub> y el diseño de la propia instalación. Para ello, se ha dividido el proceso en dos etapas, una primera etapa de acondicionamiento de gases y una segunda etapa que engloba el proceso de absorción y desorción.

Se realizan todos los cálculos necesarios para el diseño de la instalación y, posteriormente, se seleccionan de catálogos los diferentes equipos, instrumentos y conexiones necesarios para el montaje de la instalación.

Todo lo que detallado a continuación presenta el desarrollo de una de las posibles opciones de montaje y operación de la unidad, pudiéndose llevar a cabo numerosas modificaciones en el proceso dada la amplia versatilidad y flexibilidad de la instalación.

En este caso, no ha sido de interés la aplicación de líquidos iónicos solo, sino que se empleará para el estudio de mezclas con absorbentes de base amina. El diseño se ha realizado con una operación con MEA 30% por ser la más ampliamente usada. La idea es emplear esta unidad para evaluar el comportamiento de mezclas absorbentes con líquidos iónicos y, en una primera etapa, identificar las posibles mejoras y/o modificaciones del proceso que se adapte de forma óptima a la operación con esta clase de mezclas

### **5.1.- Acondicionamiento de gases**

#### **5.1.1.- Determinación Caudal de Gas**

Para poder seleccionar los diferentes equipos que forman parte del proceso de captura de CO<sub>2</sub> es necesario calcular, en primer lugar, el caudal de gas que entra en la columna de absorción. Este caudal permitirá seleccionar, sobre todo, los equipos e instrumentación de la parte de acondicionamiento de gases.

Los datos de los que se dispone son la relación de caudal de líquido y gas (L/G) que tiene un valor típico de 5 y el valor de la pérdida de carga

( $\Delta p/z$ ) que es aproximadamente 300 mmca. Por otro lado los valores de las densidades y viscosidad de los componentes de la corriente de líquido y la del gas se han obtenido de la bibliografía y se muestran en la siguiente tabla:

<b>Componentes</b>	<b><math>\rho</math> (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\mu</math> (Pa·s)</b>
Agua	1000 [13]	$1,102 \cdot 10^{-3}$ [28]
MEA	1016 [13]	0,0241 [13]
CO <sub>2</sub>	1,056 [28]	_____
N <sub>2</sub>	1,16 [29]	_____

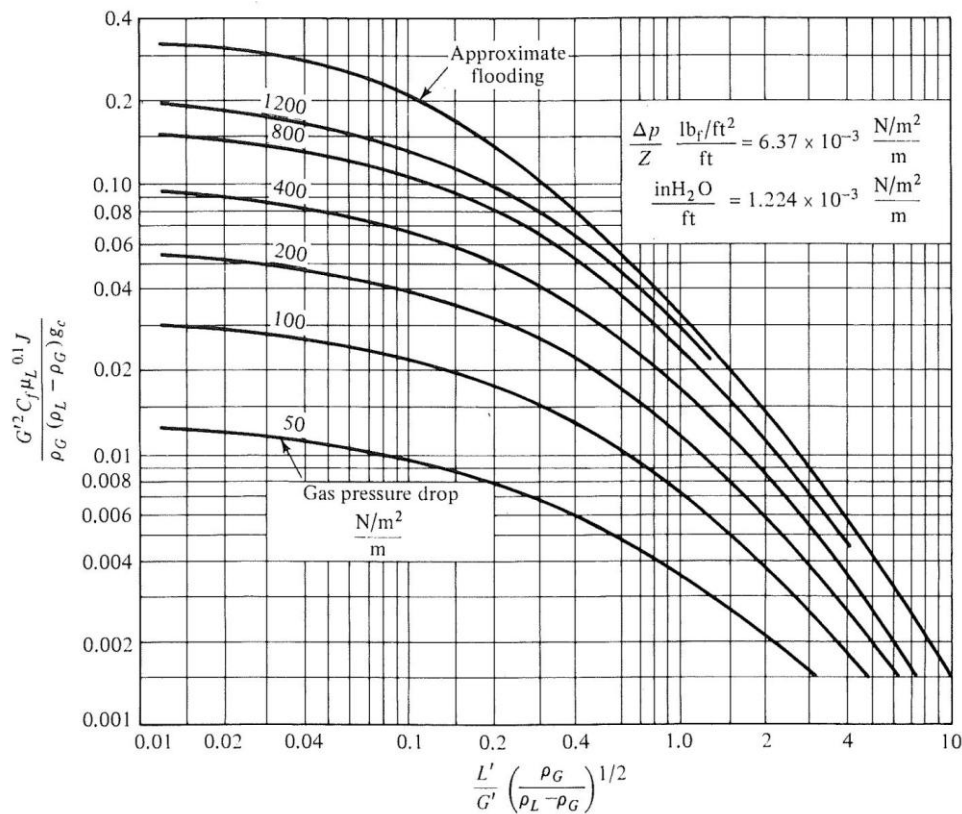
**Tabla 7. Valores de densidad y viscosidad.**

Con estos valores de densidad y viscosidad se puede calcular la densidad de la corriente líquida y gaseosa y la viscosidad de la corriente líquida teniendo en cuenta su composición.

Para la corriente líquida se ha supuesto una composición de 30% de MEA, siendo el resto agua. Así, el valor de la densidad y la viscosidad de esta corriente es 1004,8 kg/m<sup>3</sup> y 0,008 Pa·s respectivamente.

Por otro lado, en la corriente gaseosa se ha supuesto una composición típica procedente de gases de chimeneas de una caldera de carbón pulverizado. En este caso, aproximadamente un 15% de CO<sub>2</sub>, siendo el resto N<sub>2</sub>. De esta manera, la densidad de la corriente gaseosa tiene un valor de 1,145 kg/m<sup>3</sup>.

Para calcular el caudal de gas que entra en la columna de absorción se utiliza el Ábaco de Leva, que es el siguiente gráfico:



**Figure 6.34** Flooding and pressure drop in random-packed towers. For SI units  $g_c = 1$ ,  $C_f$  from Table 6.3, and use  $J = 1$ . For  $G' = \text{lb}/\text{ft}^2 \cdot \text{h}$ ,  $\rho = \text{lb}/\text{ft}^3$ ,  $\mu_L = \text{cP}$ ,  $g_c = 4.18 \times 10^8$ ,  $C_f$  from Table 6.3, and use  $J = 1.502$ . [Coordinates of Eckert [38], Chemical Process Products Division, Norton Co.]

**Figura 15. Ábaco de Leva [30].**

El objetivo es calcular el valor del parámetro  $G'$  para así poder conocer el caudal de gas que entra en la torre. Como se conoce la pérdida de carga en la columna se sabe la curva que se debe tomar. Por otro lado, el valor del término de abscisas es conocido, puesto que se tienen los valores de todos los parámetros:

$$\frac{L}{G} \left( \frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \right)^{1/2} = 0,1688$$

Con este valor y la pérdida de carga, de la figura 15 se puede obtener el valor del término del eje de ordenadas:

$$\frac{G'^2 \cdot C_f \cdot \mu_L^{0,1}}{\rho_G \cdot (\rho_L - \rho_G)} = 0,05$$



En este término anterior todo es conocido excepto  $G'$ , que es lo que se quiere calcular, y  $C_f$ , que se calcula mediante la siguiente figura:

Packing	Nominal size, mm (in)										
	6 (¼)	9.5 (⅜)	13 (½)	16 (⅝)	19 (¾)	25 (1)	32 (1¼)	38 (1½)	50 (2)	76 (3)	89 (3½)
Raschig ring											
Ceramic:											
Wall thickness, mm	0.8	1.6	2.4	2.4	2.4	3	4.8	4.8	6	9.5	
$C_f$	1600	1000	580	380	255	155	125	95	65	37	
$C_D$			909	749	457	301		181.8	135.6		
$\epsilon$	0.73	0.68	0.63	0.68	0.73	0.73	0.74	0.71	0.74	0.78	
$a_p, m^2/m^3 (ft^2/ft^3)$	787 (240)	508 (155)	364 (111)	328 (100)	262 (80)	190 (58)	148 (45)	125 (38)	92 (28)	62 (19)	
Metal:											
0.8-mm wall:											
$C_f$	700	390	300	170	155	115					
$\epsilon$	0.69		0.84		0.88	0.92					
$a_p, m^2/m^3 (ft^2/ft^3)$	774 (236)		420 (128)		274 (83.5)	206 (62.7)					
1.6-mm wall:											
$C_f$			410	290	220	137	110	83	57	32	
$C_D$			688	431	485	304		172.9	133.5		
$\epsilon$			0.73		0.78	0.85	0.87	0.90	0.92	0.95	
$a_p, m^2/m^3 (ft^2/ft^3)$			387 (118)		236 (71.8)	186 (56.7)	162 (49.3)	135 (41.2)	103 (31.4)	68 (20.6)	

Figura 16. Parámetros según tipo de relleno [30].

Se ha seleccionado anillos Rasching metálicos de 6mm de diámetro nominal como relleno a emplear en las columnas, por lo que el valor del parámetro  $C_f$  es de 700. Una vez obtenido este valor, se puede despejar del término del eje de ordenadas el valor de  $G'$ , siendo 0,133 kg/m<sup>2</sup>·s.

El caudal de gas que entra en la columna se debe calcular el área de paso:

$$A = n \cdot D^2 / 4 \quad (2)$$

Siendo el diámetro de la columna 0,03 m resulta un área de  $7,068 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>.

Por último, relacionando el valor de  $G'$  con el área mediante la ecuación 3:

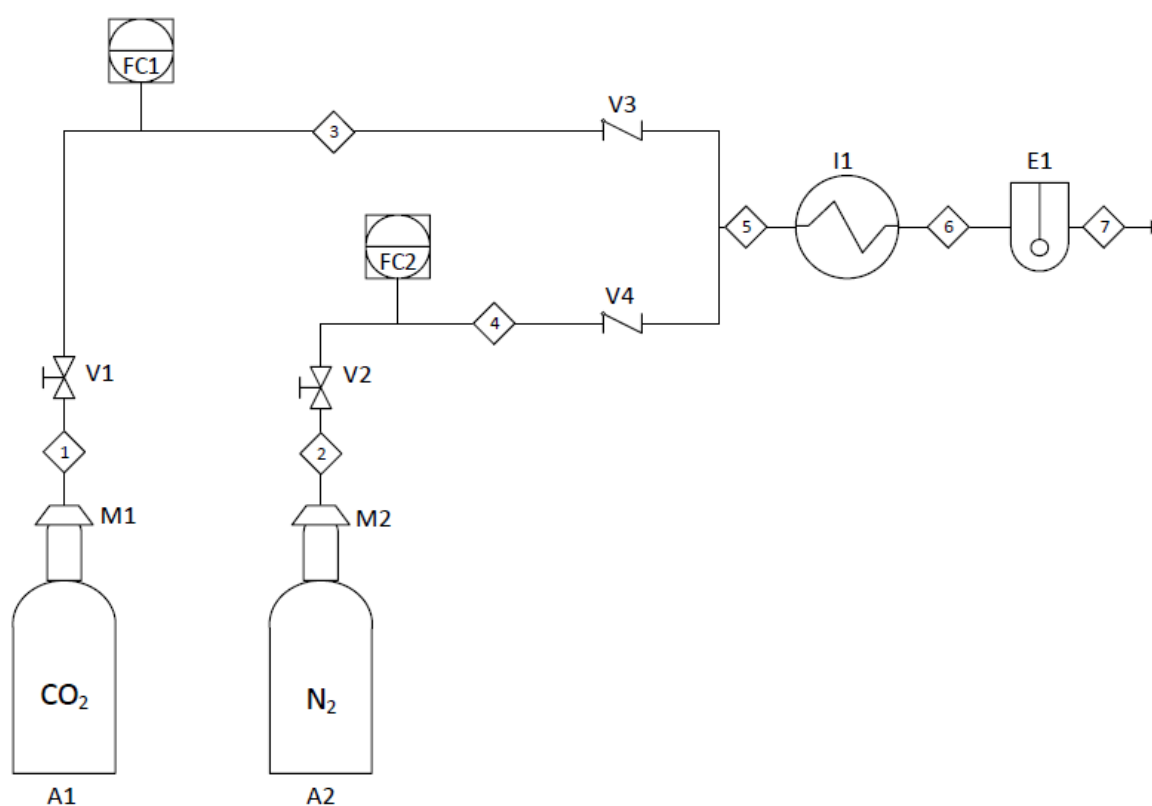
$$G' = G / A \quad (3)$$

Siendo G el caudal de gas que entra en la columna, se obtiene un valor de 4,93 l/min.

### 5.1.2.- Descripción del proceso

La primera etapa del proceso de captura de CO<sub>2</sub> es el acondicionamiento de la corriente gaseosa que, posteriormente, entra en la columna de absorción. Esta corriente está compuesta por CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, normalmente aproximadamente un 12-15% de CO<sub>2</sub>.

En la figura 17 se muestra un diagrama de la etapa de acondicionamiento de gases, donde aparecen todos los equipos e instrumentos necesarios para llevar a cabo el proceso.



**Figura 17. Diagrama del acondicionamiento de gases.**

Para obtener la corriente gaseosa se dispone de dos botellas, de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, a 200 bar. A la salida de cada una de las botellas se coloca un manorreductor, cuya función es regular la presión, y unas válvulas de corte para regular el caudal de gas.

El tubo utilizado a lo largo del proceso es de poliamida por ser el más económico y, además, ser compatible con el CO<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>.

Una vez que el gas ha salido de la botella, donde el gas se encuentra a una presión aproximadamente de 1-2 bar, se debe controlar el caudal másico, para poder ajustar la composición simulando la corriente de gases procedentes del proceso de combustión de una planta de producción de energía.

Antes de pasar al intercambiador estas dos corrientes se unen calentándose hasta unos 50°C en dicho intercambiador utilizando agua como fluido calefactor.

Por último, la corriente de gas se debe saturar con agua previamente a la entrada en la columna. Para ello, se utiliza un borboteador y se consigue que el CO<sub>2</sub> al entrar en contacto con el solvente no se lleve el agua que éste contiene.

### 5.1.3.- Lista de equipos e instrumentos

Los equipos e instrumentos necesarios para la etapa de acondicionamiento de gases se muestran en la siguiente tabla:

<b>Identificación</b>	<b>Equipo/Instrumento</b>	<b>Descripción</b>
A1	Bombona de CO <sub>2</sub>	Proporciona el caudal de alimentación de CO <sub>2</sub>
A2	Bombona de N <sub>2</sub>	Proporciona el caudal de alimentación N <sub>2</sub>
M1	Manorreductor	Regula la presión de CO <sub>2</sub> a la salida de la bombona
M2	Manorreductor	Regula la presión de N <sub>2</sub> a la salida de la bombona
V1	Válvula de bola	Alimentación de CO <sub>2</sub>
V2	Válvula de bola	Alimentación de N <sub>2</sub>

**Tabla 8. Lista de equipos e instrumentos I**

<b>Identificación</b>	<b>Equipo/Instrumento</b>	<b>Descripción</b>
FC1	Controlador de caudal	Control del caudal másico de entrada de CO <sub>2</sub> , permite ajustar la composición de la mezcla
FC2	Controlador de caudal	Control del caudal másico de entrada de N <sub>2</sub> , permite ajustar la composición de la mezcla
V3	Válvula antirretorno	Impide el paso de CO <sub>2</sub> en dirección opuesta a la que circula
V4	Válvula antirretorno	Impide el paso de N <sub>2</sub> en dirección opuesta a la que circula
I1	Intercambiador de calor	Calentar los gases hasta la temperatura de absorción
E1	Borboteador	Saturar con agua el gas

**Tabla 8. Lista de equipos e instrumentos II**

Además de los equipos e instrumentos que aparecen en la tabla 8 existen otra serie de conexiones, necesarias para el montaje de la instalación, que no son visibles en el diagrama. En la tabla 9 se listan estas conexiones adicionales.

<b>Conexión</b>	<b>Descripción</b>	<b>Unidades</b>
Tubing	Tubo de poliamida por donde circulan los gases	----
Racores para manorreductor	Racores que permiten la conexión de la salida del manorreductor con el tubing	2
Conexión en 'T'	Conexión en forma de T que permite unir la corriente de CO <sub>2</sub> y la de N <sub>2</sub>	1
Racores para válvulas	Racores que permiten la conexión de los dos extremos de cada válvula con el tubing	8
Tubo de silicona	Permite conectar la salida del borboteador al proceso	1

**Tabla 9. Lista de conexiones.**

#### **5.1.4.- Selección de equipos e instrumentos**

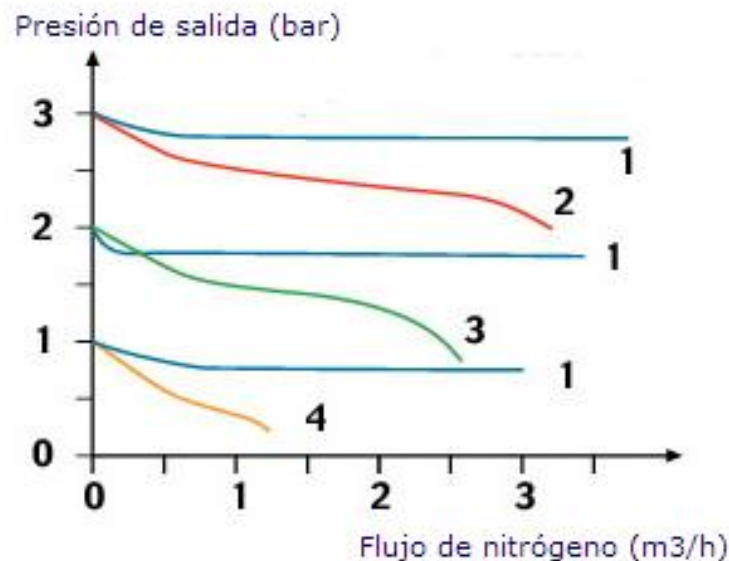
En este apartado se van a seleccionar de diferentes catálogos los equipos, instrumentos y conexiones mencionados anteriormente. Una vez seleccionados todos los equipos se podrá proceder al montaje de la instalación.

- Manorreductor (M1 y M2)

Permite reducir la presión de la corriente de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>, desde 200 bar, presión a la que se encuentran los gases en las botellas, a 1-2 bar. Se selecciona en función de la presión de salida deseada así como del caudal de gas con el que se vaya a trabajar.

El manorreductor seleccionado es el reductor para botellas de Air Liquide de latón cromado, puesto que es más económico, y con membrana de acero inoxidable. El modelo seleccionado es el HD 240-3-1 que proporciona presiones dentro del rango requerido y opera adecuadamente en el rango de caudal estimado.

En la figura 18 se presenta la curva característica de este regulador de presión. En este caso, se necesitan 2 unidades de este instrumento, uno por cada botella.



**Figura 18. Curva característica del manorreductor seleccionado donde la presión de entrada es: 1=200 bar 2=7 bar 3=5 bar 4=3 bar.**

- Racores para manorreductor

Estas piezas permiten conectar la salida del manorreductor con el tubing del proceso. Al disponer de dos manorreductores, se necesitan dos racores para completar la conexión a proceso.

Las conexiones de los manorreductores son del tipo rosca hembra 3/8" por lo que se ha elegido el racor recto con rosca macho 3/8" del catálogo Suministros Industriales del Aljarafe.

- Tubing

El tubo utilizado para conducir los gases a través del proceso es de Legris, fabricado con poliamida, puesto que es el más económico y es compatible tanto con el CO<sub>2</sub> como con el N<sub>2</sub>. Se escogerán diferentes diámetros exteriores, 6, 8 y 10 mm, para diferentes necesidades del proceso.

- Válvulas (V1 y V2)

Se han seleccionado válvulas de bola para alimentar la corriente de CO<sub>2</sub> y de N<sub>2</sub>, por lo que se necesitarán dos unidades.

Las válvulas disponibles se encuentran enterizas o requieren el acoplamiento de racores para su instalación, necesitando adquirir piezas adicionales. En este caso se ha escogido una válvula por partes.

Se ha seleccionado la válvula de bola con rosca hembra 1/4" de Suministros Industriales del Aljarafe.

- Racores para válvulas

Estas piezas son necesarias para poder conectar el tubing a los dos extremos de la válvula, por lo que dos racores por válvula son requeridos. Al disponer de cuatro válvulas, dos de corte y dos anti-retorno, son necesarios ocho racores.

Del catálogo Suministros Industriales del Aljarafe se ha elegido el racor recto rosca macho 1/4", puesto que la válvula es de rosca hembra 1/4". Se pueden escoger para diferentes diámetros de tubing, 6, 8 y 10 mm son los diámetros con los que se trabajará en esta instalación.

- Controladores de caudal

Se necesitan dos controladores de caudal, uno para el aporte de CO<sub>2</sub> y otro para el N<sub>2</sub>. Estos controladores permiten ajustar la composición de la corriente de gas. Estos instrumentos se seleccionan en función del caudal de gas y del tipo de gas.

En este caso, se ha escogido el controlador de caudal másico Porter modelo MPC05 del catálogo Parker. Este controlador es compatible tanto con el CO<sub>2</sub> como con el N<sub>2</sub> y proporciona un caudal máximo de 20 l/min. Las conexiones de este instrumento son del tipo 1/8" FNPT.

- Racores para controladores

Estas piezas permiten conectar la entrada y salida del controlador al proceso. Se necesitan dos por controlador por lo que hacen falta cuatro en total.

Como los controladores tienen conexiones del tipo 1/8" FNPT, se ha seleccionado el racor recto con rosca macho NPT del catálogo Legris.

- Válvulas antirretorno (V3 y V4)

La función de estas válvulas es impedir que se inunden los controladores de caudal másico impidiendo el paso del fluido en la dirección contraria a la que circula. Se necesitan dos válvulas anti-retorno, una en la línea del CO<sub>2</sub> y otra en la del N<sub>2</sub>.

Se ha escogido el antirretorno metálico de Suministros Industriales del Aljarafe con rosca 1/4".

- Conexión en 'T'

Esta pieza permite mezclar la corriente de CO<sub>2</sub> y la de N<sub>2</sub>. Para ello dispone de dos entradas y una salida, en forma de T.

Se ha seleccionado el empalme 'T' de plástico de Suministros Industriales del Aljarafe por ser el más económico. En cuanto al diámetro del tubing, al igual que anteriormente, se pueden escoger diferentes diámetros.



- Intercambiador de calor

El intercambiador de calor empleado en esta etapa del proceso consiste en un baño térmico, con agua calentada mediante una resistencia, donde el gas se calienta mediante un enrollamiento sumergido de la propia conducción. Para mantener la temperatura en torno a los 50°C, se utiliza un termostato de inmersión.

El baño térmico seleccionado del catálogo Selecta modelo Precistern tiene una capacidad de 20 litros y está construido en doble cuerpo, cubeta interior de acero inoxidable AISI 310 y exterior en acero inoxidable AISI 304.

El termostato de inmersión se ha escogido de la marca Selecta, el modelo Tectron Bio-100, que permite regular la temperatura desde temperatura ambiente hasta 100°C.

- Borboteador

Su función es saturar con agua el gas para evitar que el CO<sub>2</sub> se lleve el agua de las soluciones acuosas de amina y líquido iónico al entrar en la columna de absorción. Al formarse burbujas se favorece el contacto.

Se coloca dentro del baño térmico y se ha escogido el borboteador (impinger) completo de Vidra Foc con esmerilado 45/40 y capacidad de 500 ml.

- Tubo de silicona

Se coloca en la oliva a la salida del borboteador para poder conectarlo al proceso y realizar un sellado con estas conexiones para evitar fugas.

## **5.2.- Absorción y desorción**

### **5.2.1.- Determinación del caudal de líquido**

A partir del caudal de gas calculado en el apartado anterior, se determina el caudal de líquido de diseño a alimentar en la columna, dado que es necesario a la hora de seleccionar algunos de los instrumentos y/o elementos requeridos en la instalación, como se verá posteriormente.

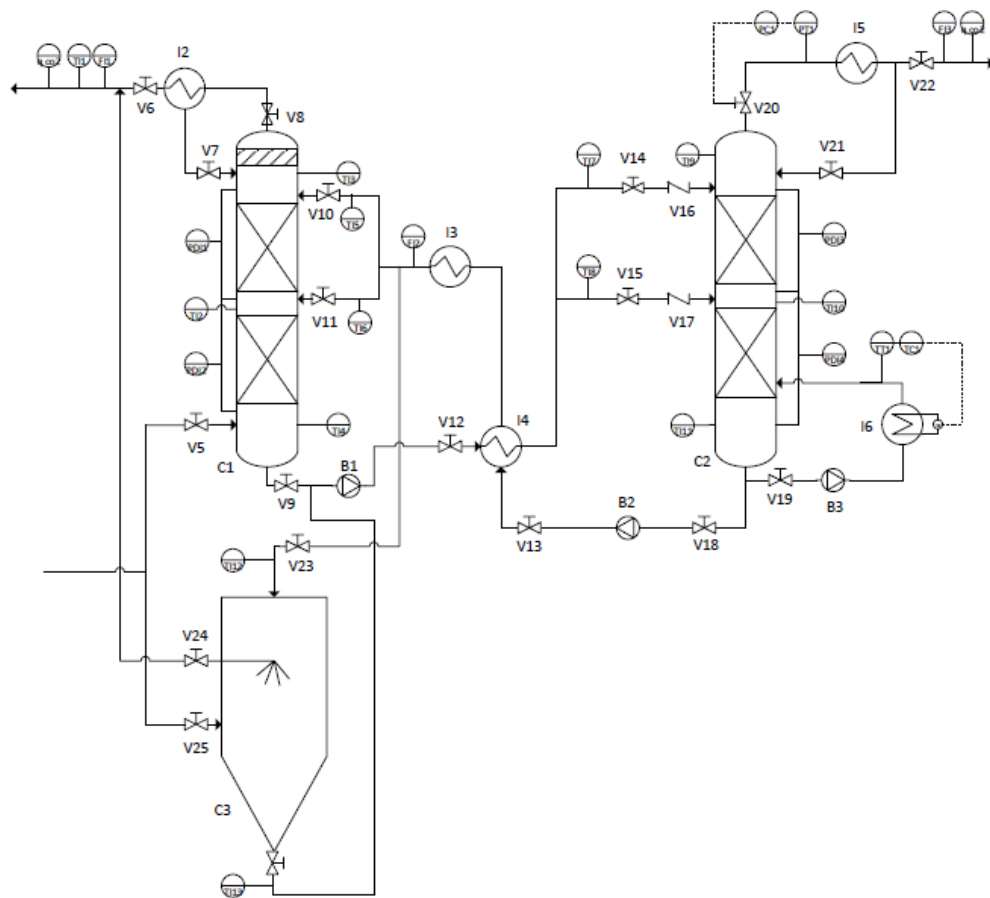
Para calcular este caudal, se utiliza el valor de la relación L/G de diseño con la que trabajará la columna y el valor del caudal de gas alimentado. Una vez obtenidos estos dos parámetros es posible determinar el caudal de líquido.

El caudal de gas con el que se trabaja, determinado en el apartado 5.1.1, es de 4,93 l/min y el valor máximo de la relación L/G con la que se trabajará es de 5 l/m<sup>3</sup>. A este valor de L/G se le aplica un coeficiente de seguridad de 2, para poder trabajar en un amplio rango de caudal, obteniéndose así una relación L/G de 10 l/m<sup>3</sup>.

Con todos estos datos se puede despejar el caudal de líquido máximo que entra en la columna, resultando un caudal de 49,3 ml/min.

### **5.2.2.- Descripción del proceso**

La segunda y última etapa del proceso engloba la absorción y la desorción de CO<sub>2</sub>, conformando el corazón del proceso. En la figura 19 se muestra el diagrama de este proceso donde se incluyen todos los equipos e instrumentos necesarios para llevarse a cabo.



**Figura 19. Diagrama de la etapa de absorción y desorción.**

La absorción se realiza mediante un contacto gas-líquido en columnas de relleno (C1) a presión atmosférica y una temperatura aproximadamente de 50°C, condiciones típicas del gas a la salida de un proceso de desulfuración húmeda [8]. Como alternativa a esta columna, se propone el uso de una torre de pulverización (C3) que se coloca en paralelo con la columna anterior.

La columna C1 está compuesta por dos lechos y por un demister, situado en la parte superior, que elimina el posible arrastre de gotas. Se dispone de varias entradas para la entrada de líquido según las necesidades del proceso. Se empleará tanto MEA 30%p/p (caso base) como mezclas MEA y líquidos iónicos como, por ejemplo  $[bmim]^+[DCA]^-$ ,  $[bmim]^+[BF_4]^-$  o  $[bmim]^+[Tf_2N]^-$ . Previamente a la entrada del líquido en la columna, se dispone de un intercambiador de calor (I3) que enfría

dicha corriente, para asegurar que la temperatura es la adecuada, y de dos medidores de temperatura (TI5 y TI6). A lo largo de la columna se tomarán medidas de temperatura (TI2, TI3 y TI4) y presión diferencial (PD1 y PDI2).

El gas limpio sale por la parte superior de la columna recuperándose previamente los condensados (I2). En esta corriente de gas se realizan medidas de temperatura (TI1), caudal (FI1) y se analiza el contenido de CO<sub>2</sub> ( $q$  CO<sub>2</sub>).

Por la parte inferior de la columna, el líquido cargado con CO<sub>2</sub> es impulsado por una bomba (B1) a la columna de desorción calentándose en un intercambiador de calor (I4) con la corriente de líquido regenerada hasta unos 90°C previo a ser introducido a la columna de desorción. Aunque esta temperatura puede ser mayor, alcanzando los 120°C en el caso de la MEA.

Al igual que la columna C1, la columna de desorción C2 está compuesta por dos lechos rellenos de anillos rashing y dispone de varias entradas de líquido, cada una de ellas con una medida de temperatura (TI7 y TI8). También disponen de las mismas medidas de temperatura (TI9, TI10 y TI11) y presión diferencial (PID3 y PID4) que la columna C1.

En la parte superior de la columna se dispone de un sistema de recuperación de condensados (I5) y un control estricto de la presión (PT1 y PC1), que controla la presión de trabajo de la columna que es aproximadamente 2 bar. Además se mide el caudal (FI3) y se analiza el CO<sub>2</sub> ( $q$  CO<sub>2</sub>) que sale por esta corriente.

El líquido regenerado que sale por la parte inferior de la columna puede tomar dos vías. En una de ellas el líquido es recirculado a la torre, siendo impulsado por la bomba B3 y pasando por el hervidor I6, donde se utiliza una resistencia para calentar la solución y se lleva a cabo un control estricto de la temperatura (TT1 y TC1). Por la otra vía el líquido regenerado es impulsado por la bomba B2 a la columna de absorción, enfriándose previamente con la corriente de líquido que sale de la columna de absorción en el intercambiador I4.

### 5.2.3.- Lista de equipos e instrumentos.

A continuación se listan todos los equipos e instrumentos necesarios para llevar a cabo el proceso de absorción y desorción y que aparecen en la figura 18.

<b>Identificación</b>	<b>Equipo</b>	<b>Descripción</b>
C1	Columna de absorción	Columna de relleno con dos lechos donde se lleva a cabo la absorción del CO <sub>2</sub>
C3	Columna de pulverización	Se dispone en paralelo con la columna C1 para utilizarla como alternativa
I2	Condensador	Condensa el gas que sale de la columna de absorción
B1	Bomba	Bomba peristáltica que impulsa el líquido rico en CO <sub>2</sub> a la columna de desorción
I3	Intercambiador de calor	Enfría la corriente líquida que entra en la columna C1 hasta la temperatura de absorción
I4	Intercambiador de calor	El líquido regenerado y el líquido rico en CO <sub>2</sub> se enfrían y calientan, respectivamente, hasta la temperatura de trabajo de cada columna.
R1	Resistencia eléctrica	Va intriducida en el hervidor y permite calentar el líquido.

**Tabla 10. Lista de equipos del proceso de absorción y desorción I.**

<b>Identificación</b>	<b>Equipo/Instrumento</b>	<b>Descripción</b>
C2	Columna de desorción	Columna donde tiene lugar la regeneración del líquido rico en CO <sub>2</sub>
B2	Bomba	Bomba peristáltica que impulsa el líquido regenerado a la columna C1
B3	Bomba	Bomba peristáltica que impulsa el líquido regenerado a la columna C2
I6	Hervidor	Su función es suplir el requerimiento energético del proceso de desorción
I5	Condensador	Condensa la corriente de gas que sale por la parte superior de la columna C2

**Tabla 10. Lista de equipos del proceso de absorción y desorción II.**

<b>Válvula</b>	<b>Tipo</b>	<b>Descripción</b>
V5	Válvula de bola	Alimentación de gas a la columna C1
V6	Válvula de bola	Salida del gas limpio a la atmósfera
V7	Válvula de bola	Retorno de condensados a la columna C1
V8	Válvula de bola	Salida de la corriente gaseosa de la columna C1
V9	Válvula de bola	Salida del líquido cargado con CO <sub>2</sub> de la columna C1
V10	Válvula de bola	Alimentación de líquido en la columna C1
V11	Válvula de bola	Alimentación de líquido en la columna C1
V12	Válvula de bola	Entrada de líquido rico en CO <sub>2</sub> al I4

**Tabla 11. Lista de válvulas necesarias en el proceso de absorción y desorción I**

<b>Válvula</b>	<b>Tipo</b>	<b>Descripción</b>
V13	Válvula de bola	Entrada de líquido regenerado al intercambiador I4
V14	Válvula de bola	Alimentación de líquido rico en CO <sub>2</sub> a la columna C2
V15	Válvula de bola	Alimentación de líquido rico en CO <sub>2</sub> a la columna C2
V16	Válvula anti-retorno	Impide el paso del líquido en dirección opuesta a la que circula
V17	Válvula anti-retorno	Impide el paso del líquido en dirección opuesta a la que circula
V18	Válvula de bola	Salida del líquido regenerado que será impulsado a la columna C1
V19	Válvula de bola	Salida del líquido regenerado que será impulsado, de nuevo, a la columna C2
V20	Electroválvula	Salida de la corriente gaseosa de la columna C2, permite controlar la presión de regeneración
V21	Válvula de bola	Retorno de los condensados a la columna C2
V22	Válvula de bola	Salida de CO <sub>2</sub>
V23	Válvula de bola	Alimentación de líquido a la columna C3
V24	Válvula de bola	Salida del gas limpio de la columna C3
V25	Válvula de bola	Alimentación de gas a la columna C3
V26	Válvula de bola	Salida de líquido rico en CO <sub>2</sub> de la columna C3

**Tabla 11. Lista de válvulas necesarias en el proceso de absorción y desorción II**

<b>Identificación</b>	<b>Instrumento</b>	<b>Descripción</b>
TI1	PT100	Mide la temperatura a la que salen los gases de la columna C1
FI1	Rotámetro	Mide el caudal de gases que sale de la columna C1
q CO <sub>2</sub>	Analizador de CO <sub>2</sub>	Analiza la cantidad de CO <sub>2</sub> presente en las corrientes de gases que salen de las columnas
TI2	PT100	Mide la temperatura en la parte central de la columna C1
TI3	PT100	Mide la temperatura en la parte superior de la columna C1
TI4	PT100	Mide la temperatura en la parte inferior de la columna C1
PDI1	Tubo en U	Mide la presión diferencial en el lecho superior de la columna C1
PDI2	Tubo en U	Mide la presión diferencial en el lecho inferior de la columna C1
TI5	PT100	Mide la temperatura del líquido antes de entrar en la columna C1
TI6	PT100	Mide la temperatura del líquido antes de entrar en la columna C1
FI2	Medidor de caudal	Mide el caudal de líquido que entra en la columna C1
TI7	PT100	Mide la temperatura del líquido a la entrada de la columna C2

**Tabla 12. Lista de instrumentos necesarios en el proceso de absorción y desorción I**



<b>Identificación</b>	<b>Instrumento</b>	<b>Descripción</b>
TI8	PT100	Mide la temperatura del líquido a la entrada de la columna C2
TI9	PT100	Mide la temperatura en la parte superior de la columna C2
TI10	PT100	Mide la temperatura en la parte central de la columna C2
TI11	PT100	Mide la temperatura en la parte inferior de la columna C2
PDI3	Tubo en U	Mide la presión diferencial en el lecho superior de la comuna C2
PDI4	Tubo en U	Mide la presión diferencial en el lecho superior de la comuna C2
TI12	PT100	Mide la temperatura del líquido a la entrada de la columna C3
TI13	PT100	Mide la temperatura del líquido a la salida de la columna C3
TT1	PT100	Transmisor de la temperatura en el hervidor
TC1	Controlador	Controla la temperatura en el hervidor
PT1	Manómetro	Mide la presión de salida de los gases de la columna C2
PC1	Presostato	Controla la presión de trabajo en la columna C2
FI3	Rotámetro	Mide el caudal de gases que sale de la columna C2

**Tabla 12. Lista de instrumentos necesarios en el proceso de absorción y desorción**

**II**

#### **5.2.4.- Selección de equipos e instrumentos**

Al igual que en el apartado 5.1.4, se seleccionan los equipos, instrumentos y conexiones necesarios para el montaje del proceso de absorción y desorción, comentando todas sus características y utilidad.

- Válvulas

Todas las válvulas utilizadas en el proceso, excepto las válvulas V16, V17 y V20, son válvulas de bola que permiten o impiden el paso del fluido correspondiente. En total se necesitan 19 válvulas de este tipo.

Se ha seleccionado la válvula de bola con rosca hembra ¼" de Suministros Industriales del Aljarafe, que necesita su correspondiente racor en cada uno de los extremos. Estas válvulas son de acero inoxidable debido a la alta corrosividad de los líquidos empleados.

- Válvulas anti-retorno

Las válvulas V16 y V17 son válvulas anti-retorno colocadas a la entrada del líquido en la columna de desorción, por lo que se necesitan dos unidades.

Se ha elegido el anti-retorno con rosca hembra ¼" de Suministros Industriales del Aljarafe, que al igual que ocurre con las válvulas de bola se necesitan los racores correspondientes para conectar las válvulas al proceso.

- Racores para válvulas

Se necesitan dos racores por válvula, tanto para las válvulas de bola como los anti-retorno, lo que hace un total de 42 racores.

Como la rosca de las válvulas de bola y del anti-retorno es del tipo hembra ¼" se ha elegido el racor recto con rosca macho ¼" de Suministros Industriales del Aljarafe pudiendo conectar así todas las válvulas al proceso.

- Tubing

El tubing utilizado en este proceso es de teflón. No se puede utilizar el mismo que en la etapa de acondicionamiento de gases porque los

líquidos empleados son corrosivos y no son compatibles con la poliamida.

- Columna de absorción (C1)

Para el montaje de la columna de absorción se colocan dos columnas lisas en serie, siendo necesarias unas piezas especiales llamadas adaptadores para unir ambas columnas y para disponer de las entradas de líquido y gas a la columna.

El hecho de utilizar dos columnas permite trabajar con diferentes superficies de contacto, según se necesite.

La columna elegida es la columna lisa de Vidra-Foc con esmerilado macho 29/32 y esmerilado hembra 29/32. El diámetro de esta columna es de 30 mm, puesto que es lo que se encuentra disponible en catálogos, y la longitud es 500mm.

Además esta columna incluye una pieza en su interior, en la parte inferior, que sirve como soporte del relleno.

- Adaptadores

Como se ha comentado anteriormente, se necesitan unas piezas especiales tanto para poder unir ambas columnas como para disponer de las diferentes entradas y salidas de líquido y gas, puesto que la columna lisa no dispone de ninguna entrada ni salida.

Se necesitan, por tanto, tres piezas como estas, una para la parte superior de la columna, otra para la parte inferior y otra para la unión de ambas columnas.

Se ha seleccionado la pieza intermedia de Vidra-Foc con esmerilado macho 29/32 y esmerilado hembra 29/32, para que encaje con la columna de absorción, y referencia 369/1.

- Condensador (I2 e I5)

El condensador I2 se coloca en la parte superior de la columna de absorción y su función es condensar la corriente de gas limpio por si ha arrastrado algo de líquido.

El condensador I5 está situado en la parte superior de la columna de desorción y se encarga de condensar la corriente de CO<sub>2</sub>, retornando el líquido condensado de nuevo a la columna.

En ambos casos se ha elegido el refrigerante, como lo llaman en el catálogo, Dimroth de la marca Vidra-Foc con esmerilado macho 29/32 y esmerilado hembra 29/32 de longitud 400 mm, que encaja con las conexiones de los adaptadores.

- Intercambiador de calor (I3)

Este intercambiador de calor es el mismo que el intercambiador I1 empleado en la etapa de acondicionamiento de gases. Consiste en un baño térmico con agua y un termostato que controla la temperatura del fluido.

El líquido regenerado, antes de entrar en la columna de absorción, pasa por un enrollamiento de la conducción dentro del baño térmico. De esta forma se aprovecha el calor de la solución regenerada para calentar el baño térmico y bajar el consumo de energía de la resistencia eléctrica que mantiene la temperatura. Así, se consigue que la temperatura sea la adecuada para trabajar en la columna de absorción, aproximadamente 50°C.

- Bomba (B1)

La bomba empleada para impulsar el líquido rico en CO<sub>2</sub> a la columna de desorción es una bomba peristáltica. Para seleccionar la bomba adecuada se deben tener en cuenta dos parámetros. El primer parámetro, y el más importante, es la presión que debe vencer dicha bomba, puesto que la columna de absorción trabaja a presión atmosférica mientras que la columna de desorción puede llegar a trabajar incluso a 5 bar. El segundo parámetro es el caudal de líquido máximo con el que trabaja, que ha sido calculado en el apartado 5.2.1, siendo éste 49,3 ml/min.

Una vez tenidos en cuenta estos parámetros la bomba seleccionada es la bomba de proceso con cabezal 520REM de Watson-Marlow, que

proporciona un caudal de hasta 1500 ml/min a una presión máxima de 4 bar.

- Intercambiador de calor (I4)

Como intercambiador de calor entre corrientes líquidas de salida de ambas columnas se utiliza algo similar a un condensador. Por el tubo interior circula la corriente líquida regenerada y por el exterior la corriente líquida rica en CO<sub>2</sub>.

El intercambiador de calor seleccionado es el tubo refrigerante Dimroth de Vidra-Foc con esmerilado macho 29/32 y esmerilado hembra 29/32 y longitud 400 mm. Este tubo, al igual que ocurría en la columna, necesita unas piezas adaptadoras que permitan la entrada y salida de las corrientes. Dichas piezas adaptadoras son las mismas que las empleadas en la columna, por lo que hacen falta dos unidades más, una para la parte superior del tubo y otra para la inferior.

- Bombas (B2 y B3)

En este caso las bombas también son de tipo peristálticas pero el parámetro más influyente para su selección es el caudal de líquido, puesto que operan a presión atmosférica. Esto es así porque la bomba B2 que impulsa el líquido regenerado a la columna de absorción pasa de una presión de hasta 5 bar a tan sólo 1 bar y la bomba B3 impulsa el líquido regenerado de nuevo a la columna C2 por lo que no hay ninguna diferencia de presión.

Por lo tanto, se debe seleccionar una bomba que permita trabajar con un caudal de 49,3 ml/min. Se ha seleccionado la bomba de proceso de Watson-Marlow con cabezal 520R que proporciona un caudal de hasta 2,4 l/min, tanto para la bomba B2 como para la bomba B3.

- Medidor de caudal (FI2)

Este medidor de caudal se emplea para medir el caudal de líquido que entra en la columna de absorción. Como el caudal con el que se trabaja es muy pequeño se debe seleccionar un medidor que se ajuste a estas características.

Se ha elegido el medidor de caudal mini CORI-FLOW de la marca Bronkhorst con rosca hembra ¼", por lo que son necesarios dos racores para conectar la entrada y la salida del medidor al proceso.

Para los racores se ha seleccionado el racor recto rosca macho ¼" de Suministros Industriales del Aljarafe.

- Rotámetros (FI1 y FI3)

Para medir el caudal de gases que sale de ambas columnas se emplean rotámetros de acero inoxidable. Se ha elegido este tipo de instrumento porque resultan más económicos.

Se necesitan dos rotámetros, uno para la salida de la columna de absorción y otro para la salida de la columna de desorción. Se ha seleccionado el rotámetro serie 60M1 de Tecfluid con conexiones roscadas hembra ¼" tipo NPT.

Para poder conectar estos rotámetros con las líneas de gases son necesarios dos racores para cada rotámetro, lo que hace un total de cuatro racores. Se ha elegido el racor recto rosca macho tipo NPT del catálogo Legris.

- Tubo en U

Para medir la presión diferencial entre el fondo y la cabeza de la columna se utilizan tubos en U. Este instrumento se ha fabricado en el laboratorio sin coste alguno asociado al mismo.

- Medidores de temperatura (TI1-TI13)

Para medir la temperatura tanto a lo largo de las columnas como en las corrientes de líquido y gas se emplean sondas de temperatura PT100, que son más económicas. Como se aprecia en la figura 19, se necesitan 13 medidores de este tipo.

Se ha seleccionado la sonda PT100 de 3 hilos del catálogo TC Direct con un diámetro de 3 mm y una longitud de 100 mm. Para su empleo en las diferentes corrientes es necesario una conexión con el proceso. Para ello, se utiliza una simple T con dos entradas y una salida donde se coloca la

sonda de temperatura. Se ha elegido el empalme 'T' de plástico de Suministros Industriales del Aljarafe por ser el más económico.

- Tarjeta de adquisición de datos

Para poder leer las diferentes medidas de temperatura que recogen los sensores anteriores es necesaria una tarjeta de adquisición de datos. Este aparato permite procesar en un ordenador las señales recogidas por los sensores.

Se ha seleccionado la tarjeta de adquisición de datos PicoLog 1000 multicanal de la marca Pico Technology que dispone de 16 entradas para sensores PT100, suficientes para nuestro proceso puesto que se dispone de 13 sondas PT100 en total. El software que usa para adquirir datos es el PicoScope 6 para Windows y usa conexión usb.

Por otro lado, para poder leer las medidas recogidas por el controlador mini cori-flow se ha seleccionado el Flow-Bus de Bronkhorst con conexión RS2.

- Controlador de temperatura (TT1 y TC1)

Para asegurar, en la columna de desorción, que la temperatura de trabajo es la adecuada se realiza un control estricto de temperatura en la parte del hervidor. Este control consiste en medir la temperatura en la corriente que sale del hervidor (TT1) y controlar el calor aportado por la resistencia eléctrica situada en el hervidor (TC1).

Para ello, en primer lugar, es necesario un sensor de temperatura. Se utiliza el mismo tipo de sonda y conexión en T que en el caso del resto de medidores de temperatura. Para el controlador de temperatura se ha elegido el controlador de temperatura ¼ DIN con entrada configurable para sondas PT100 del catálogo TC Direct.

Para que el controlador pueda actuar sobre la resistencia eléctrica, que se ha seleccionado del catálogo Salvador Escoda, del hervidor es necesario un relé de estado sólido seleccionado del catálogo Relequick.

- Controlador de presión (PT1 y PC1)

Es necesario controlar la presión a la que opera la columna de desorción. Este control consiste en medir la presión a la salida de gases de la columna (PT1), si esta presión es mayor que la requerida el controlador (PC1) actúa sobre la válvula abriéndola.

Para ello, es necesario disponer de una electroválvula, sobre la que actúa el controlador, un manómetro para medir la presión y un presostato.

La electroválvula seleccionada es de acero inoxidable Parker Lucifer del catálogo Elion con conexiones hembra 1/2", por lo que se necesitarán dos racores rectos macho 1/2", uno para cada extremo. Estos racores se han elegido del catálogo Suministros Industriales del Aljarafe.

El manómetro elegido también es de acero inoxidable, el modelo es PGT23.063 de la marca Wika. Este manómetro dispone de conexiones macho 1/4" por lo que necesita un racor recto con rosca hembra 1/4" del catálogo Suministros Industriales del Aljarafe.

Como presostato se ha seleccionado el presostato con visualizador digital serie ISE30A de la marca SMC.

- Analizador de CO<sub>2</sub> (q CO<sub>2</sub>)

Se va a utilizar el analizador de CO<sub>2</sub> TESTO 350 para medir la cantidad de CO<sub>2</sub> presente en las corrientes de salida de gas de ambas columnas.

Este analizador se compone de dos unidades. Una unidad de control con pantalla gráfica de fácil lectura que controlará la medición de emisiones. El manejo de este aparato es muy sencillo. La caja analizadora es necesaria para la medición de emisiones, pues contiene todos los sensores y la electrónica. La caja analizadora se puede controlar con la Unidad de Control y se puede manejar en conexión directa con un PC mediante USB.

Este analizador permite realizar mediciones ilimitadas incluso con altas concentraciones de gas y presenta una tecnología de medición muy precisa.

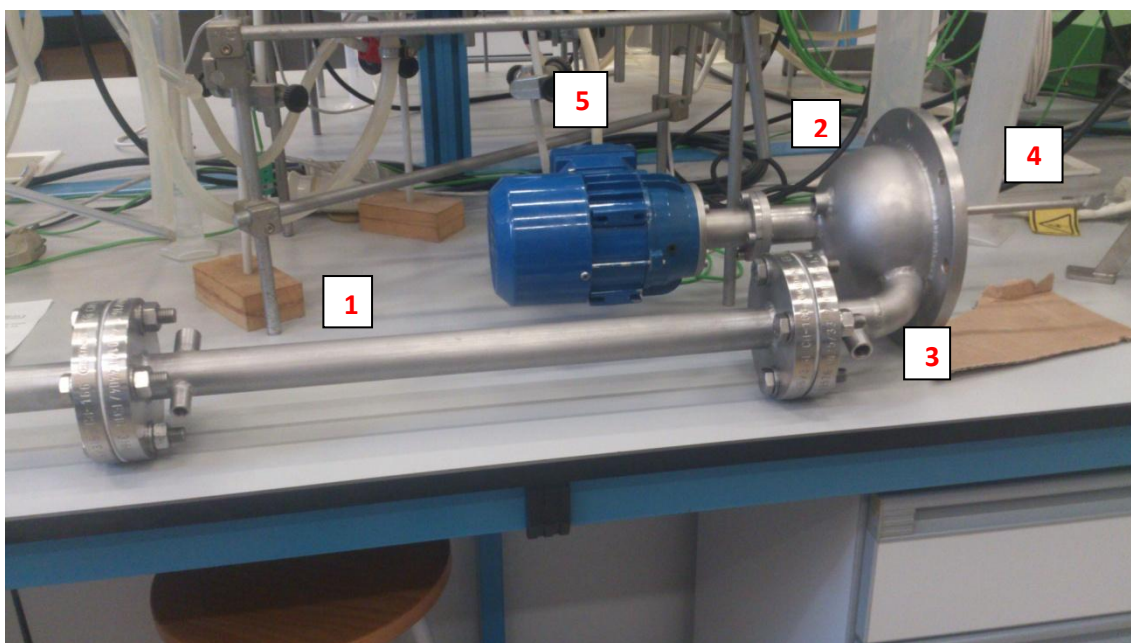


- Columna de desorción y hervidor

En los laboratorios del Departamento de Química están disponibles los equipos que se van a utilizar como columna de desorción y hervidor.

La columna de desorción está compuesta por dos columnas de acero inoxidable de 46,2 cm de largo y 3 cm de diámetro. Estas dos columnas se encuentran unidas mediante una brida de unión con cuatro pernos. El diámetro de esta brida de unión es de 11,5 cm y están normalizadas según la norma ASME B16.5. La columna de desorción dispone de dos entradas/salidas de líquido o gas. Una representación detallada de esta columna de desorción se muestra en el plano número 2 del Anexo I.

En la figura 20 la columna de desorción corresponde al número 1, representado únicamente una sección de la misma.



**Figura 20. Columna de desorción acoplada a la tapa del hervidor.**

Como hervidor se emplea un tanque de acero inoxidable de 13,3 cm de diámetro. En el plano número 1 del Anexo I se muestra una representación detallada del tanque.

Este tanque dispone de las correspondientes conexiones con rosca 3/8" que permiten medir la temperatura en el interior del tanque con sondas

PT100. Para calentar el líquido que se encuentra en el interior del tanque se emplea una resistencia eléctrica, manteniendo así la temperatura de regeneración.

Este tanque va conectado a la parte inferior de la columna de desorción. Para ello se une, mediante una brida de unión, el hervidor a una tapadera semicircular (número 2 de la figura 20) y esta tapadera mediante un codo (número 3 de la figura 20) está unida a la columna de desorción.

El hervidor (Figura 21) está acoplado a un agitador, accionado mediante un motor eléctrico, que evita la formación de sólidos, favorece el contacto gas-líquido y evita deposiciones en el stripper. Tanto el agitador como el motor se muestran en la figura 20, correspondiendo con los número 4 y 5 respectivamente.



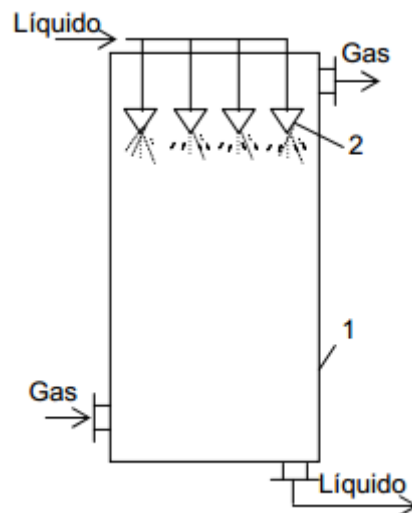
**Figura 21. Tanque hervidor.**

### 5.3.- Torre de pulverización

Como se ha comentado anteriormente, una de las posibilidades de montaje de la instalación es disponer de una columna de pulverización en paralelo con la columna de relleno empleada para la absorción del CO<sub>2</sub>. Esta disposición permite trabajar con una u otra columna según las necesidades del proceso.

En las torres de pulverización la superficie de contacto entre el gas y el líquido se crea por la pulverización del líquido en la masa del gas en forma de gotas pequeñas.

En la figura 22 se muestra una torre de pulverización, donde puede observarse el cuerpo de la torre (1) y los inyectores de líquido (2) situados en la parte superior.



**Figura 22. Torre de pulverización.**

Este tipo de torres presenta una serie de desventajas como son, principalmente, unos elevados gastos operacionales debido al consumo elevado de energía en la pulverización del líquido y un contacto gas-líquido relativamente pequeño, por lo que suelen resultar poco eficaces. Por este motivo se debe estudiar si es viable la instalación de esta torre en este tipo de procesos.

En caso de instalar una columna de pulverización, se dispone en los laboratorios del Departamento de Química una columna de vidrio que puede ser empleada para tal fin. En este apartado se determina el caudal de gas que se necesitaría para trabajar con la columna de la que se dispone.

El área de la columna viene dada por la ecuación:

$$A=Q/v$$

siendo el caudal y la velocidad, ambos, el del gas.

Como el diámetro de la columna disponible en el laboratorio es de 16 cm se puede calcular el área mediante:

$$A=\pi \cdot D^2/4$$

Resultando un área de 0,02 m<sup>2</sup>.

Para este tipo de columna se sabe que la velocidad de diseño del gas está comprendida estar entre 1,2 y 1,5 m/s. En este caso se han realizado los cálculos con la velocidad más desfavorable, que es la de 1,5 m/s.

Con todos estos valores, el caudal de gas necesario a la entrada de la torre es de 1800 l/min.

Comparando este valor con el caudal de gas con el que se va a trabajar en la instalación empleando columnas de relleno, 4,93 l/min, se considera un valor muy elevado. Ello implica que para poder trabajar con un caudal tan elevado de gas sería necesario ampliar la instalación propuesta, con una inversión mucho mayor, al requerir equipos dimensionalmente mayores.

Desde el otro punto de vista, es decir, analizando el diámetro de columna que sería necesario para poder trabajar con el caudal de gas que se manipula en esta instalación, 4,93 l/min, también resulta inviable. Esto es debido a que el diámetro resultante es demasiado pequeño, 8,35 mm.

Se ha decidido no abordar inicialmente el diseño de la columna de pulverización al no ser posible trabajar con los caudales disponibles en la instalación de columnas de relleno.

## 6. Presupuesto

Una vez que se conocen todos los equipos e instrumentos que integran el proceso se procede a calcular un presupuesto del montaje de la instalación completa. Para ello, se ha consultado a los diferentes fabricantes el precio de cada uno de los equipos comentados en el capítulo 5.

Cuando se tenga el coste total de la instalación se podrá proceder a la compra de todos los equipos necesarios y, por último, su montaje.

Así, la instalación estará lista para realizar todo tipo de pruebas y experimentos.

A continuación, en la tabla 13 se muestran los precios por unidad de cada uno de los equipos e instrumento así como el coste total de la instalación.

<b>Equipo/Instrumento</b>	<b>Unidades</b>	<b>€/ud.</b>	<b>€</b>
Manorreductor	2	285	570
Válvulas de bola	17	6,10	103,7
Controladores de caudal másico	2	1439,9	2879,8
Antirretorno	4	11,07	44,28
Baño con termostato de inmersión	1	1500	1500
Borboteador	1	29,86	29,86
Columna lisa	2	85,60	171,2
Condensador	3	157,6	472,8
Bomba 520REM	1	2210	2210
Bomba 520R	2	2015,8	4031,6

**Tabla 13. Presupuesto de la instalación I.**

<b>Equipo/Instrumento</b>	<b>Unidades</b>	<b>€/ud.</b>	<b>€</b>
Mini CORI-Flow	1	4510,8	4510,8
Rotámetros	2	498,6	997,2
Tubo en U	2	25	50
Sonda PT100	12	20,90	250,8
Flow-Bus	1	200	200
Tarjeta adquisición de datos	1	192,39	192,39
Controlador de temperatura	1	206	206
Relé de estado sólido	1	78,9	78,9
Electroválvula	1	316,6	316,6
Manómetro	1	12,80	12,80
Presostato	1	198,8	198,8
Analizador de CO <sub>2</sub>	1	1521	1521
Racor recto rosca macho 3/8"	2	3,19	6,38
Racor recto rosca macho 1/4"	44	2,47	108,68
Racor recto rosca macho NPT	8	1,66	13,28
Racor rectos rosca macho 1/2"	2	6,25	12,50
Racor recto rosca hembra 1/4"	1	3,69	3,69
Empalme 'T'	7	1,88	13,16
Adaptadores	5	156,60	783
Tubing	15 m	0,87 €/m	13,05
Resistencia eléctrica	1	78,8	78,8
<b>TOTAL</b>			<b>21581,07</b>

**Tabla 13. Presupuesto de la instalación II.**

Como se puede apreciar en la tabla 13 el número de unidades de válvulas de bola ha disminuido en 4 y de racores rectos rosca macho ¼” en 8, así como las sondas PT100 han disminuido en 2 y los empalmes ‘T’ en 2. Esto se debe a que, finalmente, se ha decidido no instalar la torre de pulverización por lo que los equipos e instrumentos relacionados con esa etapa del proceso se eliminan.

El precio final de la instalación resulta en 21581,07 €, un precio bastante razonable. Los equipos más caros, con diferencia, son las bombas y los controladores de caudal másico, así como el mini cori-flow. Este presupuesto se podría reducir algo buscando bombas o controladores más económicos pero, en este caso, se ha considerado que los equipos seleccionados son los más adecuados para esta instalación.



## **7. Procedimiento de operación**

En este apartado se describe detalladamente el manual de operación de la planta descrita anteriormente, así como su parada y arranque.

Durante el tiempo que duran las pruebas se toman muestras de líquido y gas de diferentes puntos de la instalación. Para determinar la cantidad de CO<sub>2</sub> de las corrientes gaseosas se empleará el analizador de CO<sub>2</sub> TESTO descrito anteriormente.

### **7.1.- Preparación de equipos**

En primer lugar, es necesario que los equipos funcionen y estén calibrados correctamente. De esta forma son necesarias las curvas de calibrado de las bombas de líquido y la comprobación de que termostato, resistencia, medidores de temperatura, presostato, caudalímetros y rotámetros no tengan problemas durante su uso.

Antes de comenzar a operar en la planta es necesario preparar los equipos. Para ello, se seguirán los siguientes pasos:

1. Cargar el baño térmico con agua y encender el termostato para calentar el agua hasta los 50°C, que es la temperatura de absorción. Además, se debe introducir el borboteador en el interior del baño para saturar el gas.
2. Encender el analizador de gases.
3. Abrir la refrigeración de los condensadores de las columnas de absorción y desorción.
4. Preparación de la solución absorbente. Para ello es necesario un agitador que permita homogeneizar todo el líquido.

### **7.2.- Arranque**

Una vez que los equipos están preparados se procede al arranque de la planta, haciendo circular, en primer lugar, el gas por la instalación para después introducir el líquido. Los pasos a seguir para el arranque de la planta son los siguientes:

1. En primer lugar se hace circular el gas por toda la instalación para arrastrar fuera el gas que ocupaban antes las conducciones. Para ello es necesario abrir las válvulas V1 y V2. La cantidad de gas introducida se regula mediante los controladores de caudal FC1 y FC2, estará definida por las condiciones de ensayo, concentración de CO<sub>2</sub> y relación L/G.
2. Comenzar a medir la concentración de CO<sub>2</sub> con el analizador TESTO.
3. Encender la alimentación de la bomba B1 y preparar la tarjeta de adquisición de datos para poder leer en el ordenador las mediciones de temperatura a lo largo de la columna.
4. Se alimenta el líquido a la columna. Para ello, es necesario encender la bomba B2 y regular el caudal de líquido que entra en el columna mediante el controlador de caudal FI2.
5. El líquido irá llenando la columna C1, cuando se alcance una altura suficiente en el fondo de la columna, se enciende la bomba B1 para que pueda pasar a la columna de regeneración C2.
6. Cuando el líquido lleva unos 10 minutos circulando es el momento de comenzar la regeneración, hay que dar corriente a la resistencia del hervidor mediante el interruptor y encender el agitador del hervidor. En este momento el analizador de CO<sub>2</sub> marca la concentración mínima durante el ensayo.
7. La corriente de gas que sale de la columna C1 pasa por el analizador pudiendo observar su concentración de CO<sub>2</sub>.

### **7.3 Desarrollo de pruebas a realizar**

Para que las pruebas se lleven a cabo correctamente, es necesario controlar una serie de parámetros. Fundamentalmente, estos parámetros son las temperaturas de las dos columnas, la temperatura del baño térmico, la alimentación de líquido a C1, la temperatura de regeneración y la presión en la columna C2, que se regula mediante el presostato.

Además, durante el desarrollo de las pruebas pueden producirse pérdidas de agua en el baño térmico por evaporación, ya que se encuentra a 50°C. Estas pérdidas se deben reponer cuando sea necesario, el termostato dispone de una alarma de nivel bajo que avisa de esta situación.

También se debe controlar la diferencia de presiones en las dos columnas con los dos tubos en U de los que se dispone. Esta diferencia no debe pasar de unos milímetros de columna de agua. Si la diferencia de presiones se dispara es que no hay una buena circulación de fluidos dentro de las columnas.

Con los rotámetros FI1 y FI3 se debe controlar que el caudal de gas que llega al analizador es constante.

Por otro lado, durante las pruebas que se realizan se toman muestras de líquido, de solución regenerada y de solución cargada.

En cuanto al plan de pruebas, son numerosas las pruebas que se pueden llevar a cabo en esta instalación en función de las variables manipulables del proceso. Estas variables son las siguientes:

- Relación L/G. Para variar esta relación se puede regular el caudal de líquido que entra en la columna C1 mediante FI2.
- Temperatura de desorción.
- Presión de desorción, que puede alcanzar incluso hasta 5 bar.
- Utilizar diferentes mezclas.

Según todo lo comentado en los apartados anteriores se propone realizar pruebas con las siguientes mezclas de líquidos iónicos y aminas:

- 15% tetraetilamonio lisinato ([N<sub>2222</sub>][Lys]), 15% MDEA
- DEA con [BMIM][Tf<sub>2</sub>N]
- MDEA con [bmim][BF<sub>4</sub>]
- MEA con [bmim][BF<sub>4</sub>]
- MEA con [bmim][DCA]

En el caso de los cuatro últimos, se trabajarán con diferentes concentraciones para poder estudiar cuál resulta mas adecuado.

## 7.4 Parada

Por último, una vez que se han realizado todas las pruebas necesarias se procede a la parada de la instalación. Para ello, se deben seguir las siguientes pautas:

1. Apagar termostato del baño térmico.
2. Apagar resistencia eléctrica del hervidor.
3. Parar todas las bombas.
4. Limpiar la instalación con gas inerte, N<sub>2</sub>.
5. Apagar bomba.
6. Cerrar las válvulas de agua de refrigeración.
7. Partiendo de los manómetros completamente cerrados, cerrar también la válvula principal de la bombona. Desmontar el conducto de salida de gas (separar tubing conectado a V1 y V2) y abrir manorreductor hasta que marque cero de presión en el manómetro de la bombona.
8. Apagar todas las bombas y el agitador, así como el termostato y todos los controladores.
9. Vaciar todo el líquido de la instalación. Para ello, se debe esperar a que el fluido se haya enfriado.
10. Vaciar el agua del borboteador de CO<sub>2</sub> que está dentro del baño térmico.

## 8. Bibliografía

- [1] Global Climate Change. NASA.
- [2] *Cambio climático, calentamiento global y efecto invernadero*. Obtenido de <http://cambioclimaticoglobal.com/>
- [3] Instituto geológico y minero de España. *Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub> en estructuras geológicas*.
- [4] IPCC. (2007). *Cambio climático, Informe de síntesis*.
- [5] Gobierno de España . *Proyecto Avanza CO<sub>2</sub>*.
- [6] IEA. (2013). *CO<sub>2</sub> emissions from fuel combustion*.
- [7] Jano Navarro. *Cambio climático*. Obtenido de <http://www.cambioclimatico.org/content/resumen-del-protocolo-de-kyoto>
- [8] Grupo de trabajo Conama 10. *Captura y almacenamiento de CO<sub>2</sub>*.
- [9] BP. (2013). *Energy outlook 2030*.
- [10] IEA. *World energy outlook*.
- [11] Tanaka, N. El papel de la energía renovable. *ADN*.
- [12] (2008). *Tecnologías de captura y secuestro de CO<sub>2</sub>*.
- [13] Kohl and Nielsen (1997). *Gas purification*.
- [14] Worley Parsons. *Carbon capture overview*.
- [15] IPCC. *Carbon dioxide capture and storage*.
- [16] Boletín IIE Artículos técnicos. *Estudio técnico del proceso de captura de CO<sub>2</sub> con MEA para una planta termoeléctrica*.
- [17] Universidad de Aveiro(2012). *Síntesis de líquidos iónicos específicos para la captura de CO<sub>2</sub>*.
- [18] Galán, L. (2007). Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO<sub>2</sub> absorption. *Chemical Engineering*.

- [19] Galán, L. (2001). Kinetics of absorption of CO<sub>2</sub> in amino-functionalized ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*.
- [20] Blath & Wang. (2012). *Chemical Engineering Journal*.
- [21] Hasib-ur-Rahman. (2010). Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture-development and progress. *Chemical Engineering Journal*.
- [22] Kumar, S. (2014). Ionic liquid-amine blends and CO<sub>2</sub> BOLs: Prospective solvents for natural gas sweetening and CO<sub>2</sub> capture technology. *Chemical Engineering Journal*.
- [23] Mantz & Trulove (2003). Viscosity and density of ionic liquids. *Chemical Engineering Journal*.
- [24] Kulkarni. (2007). Comparison of physicochemical properties of new ionic liquids based on imidazolium quaternary ammonium and guanidinium cations. *A European journal*.
- [25] EPRI. (2006). Assessment of post-combustion capture technology developments.
- [26] Ahmady, A. (2014). Vapor pressure of aqueous methyldiethanolamine mixed with ionic liquids. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*.
- [27] Zhang, P. (2014). Experiment and model for the surface tension of amine-ionic liquids aqueous solutions. *J. Chem. Thermodynamics*.
- [28] Dpto. Ingeniería Energética y Mecánica de Fluidos, Grupo de Termotecnia. (2005). *Colección de tablas, gráficos y ecuaciones de transmisión de calor*.
- [29] *Cryoinfra*. Obtenido de <http://www.cryoinfra.com>
- [30] Perry, R. H. *Manual del Ingeniero Químico 6ª edición Tomo II*.