



MÁSTERES de la UAM

Facultad de Ciencias
/ 15-16

Ingeniería
Química



Campus Internacional
excelencia UAM
CSIC+



**Evaluación
de Líquidos Iónicos
como absorbentes
de acetileno**
*Rubén Santiago
Lorenzo*



MASTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2015-16

Trabajo Fin de Master

**EVALUACIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS COMO
ABSORBENTES DE ACETILENO**

Autor: Rubén Santiago Lorenzo

Directores: José Palomar Herrero

Jorge Bedia García-Matamoros

ÍNDICE

1. RESUMEN	1
2. INTRODUCCIÓN	3
2.1 Producción de acetileno	3
2.2 Tecnologías para la separación de acetileno	3
2.3 Líquidos Iónicos (LIs)	5
2.4 Líquidos Iónicos como absorbentes	6
2.6 Herramienta de investigación/simulación multiescala	7
2.7 Simulación molecular para la selección y diseño de LIs	7
2.8 Simulación de procesos. Modelización de operaciones de separación basadas en LIs....	8
3. OBJETIVOS	9
4. METODOLOGÍA	10
4.1 Simulación molecular: detalles computacionales de los cálculos COSMO-RS.....	10
4.2 Simulación de procesos:	12
4.2.1 Incorporación de los LIs en la base de datos de Aspen Plus	12
4.2.2. Modelización de la operación de absorción y desorción	13
5 RESULTADOS.....	14
5.1 Simulación molecular: Selección preliminar empleando COSMO-RS.....	14
5.1.1 Validación de las predicciones de COSMO-RS.....	14
5.1.2 Análisis COSMO-RS de los compuestos involucrados	18
5.1.3 Selección de Líquidos Iónicos para la absorción de acetileno	22
5.2 Simulación de procesos	27
5.2.1 Validación del procedimiento de cálculo.....	27
5.2.2 Estudio termodinámico de los LIs seleccionados	28
5.2.3 Estudio cinético de la operación de absorción	31
5.2.4 Diseño de columnas de absorción de acetileno	34

5.2.4	Modelización de la operación de desorción.....	36
6.	CONCLUSIONES	38
7.	BIBLIOGRAFÍA	39
	ANEXO I: Nomenclatura de cationes y aniones.....	41
	ANEXO II: Figuras regeneración con la temperatura.....	42

1. RESUMEN

En el presente trabajo se evalúan distintos Líquidos Iónicos (LIs) comerciales para la separación de acetileno mediante absorción gas-líquido. Los LIs están siendo investigados en la actualidad como disolventes alternativos en la industria debido a sus favorables propiedades: presiones de vapor muy bajas (volatilidad casi nula), alta capacidad disolvente, baja inflamabilidad, gran estabilidad térmica y química y baja corrosividad. El interés de utilizar los LIs en esta operación se asocia a las limitaciones que los disolventes orgánicos volátiles poseen como absorbentes: alto coste energético en operaciones de regeneración, pérdida de disolvente y contaminación al medio ambiente.

La evaluación realizada en este Trabajo Fin de Master se plantea como una etapa previa al estudio experimental con el objetivo de seleccionar un conjunto de LIs con propiedades adecuadas como potenciales absorbentes de acetileno. Para ello se recurrirá a herramientas de simulación molecular y de procesos que permitirán analizar las propiedades termodinámicas y cinéticas de la mezcla acetileno-LI y evaluar la viabilidad de utilizar los disolventes LIs en la separación de acetileno, comparando con el comportamiento de un absorbente industrial de referencia como la N,N-dimetilformamida (DMF). En primer lugar, el método COSMO-RS se empleará para predecir las constantes de Henry (K_H) y difusividades del acetileno en un amplio conjunto de LIs (>500) con objeto de realizar una selección fundada de LIs comerciales con favorables propiedades como absorbentes de acetileno. A continuación, se recurre a la simulación de procesos para evaluar el comportamiento de los LIs preseleccionados para la absorción de acetileno en columna de relleno comercial. Se llevará a cabo el análisis de los aspectos termodinámicos y el posible control cinético sobre la operación, que permitirá establecer si los LIs son competitivos respecto al DMF. Para completar el análisis de viabilidad técnica, se procederá al dimensionado las columnas necesarias para separar acetileno mediante LIs en condiciones de operación similares al caso de la absorción con DMF. Por último, se realiza la modelización de la etapa de desorción en una columna de destilación simple mediante una disminución de la presión y un aumento de la temperatura, llevando a cabo la evaluación de la regeneración del disolvente agotado, caudales y composiciones de la corriente gaseosa a la salida y consumos energéticos. Este análisis permitirá evaluar a priori (antes de abordar los ensayos experimentales) qué LIs comerciales presentan un mejor comportamiento como absorbentes de acetileno y evaluar la viabilidad de utilizar LIs como alternativa a disolventes orgánicos convencionales en esta separación.

Los resultados obtenidos en la parte de simulación molecular han dado lugar a las siguientes conclusiones: la selección del LI en la operación de absorción de acetileno es una etapa clave de la investigación ya que se tiene un rango de constantes de Henry muy amplio (desde 1-90 bar). Además, los aniones contribuyen en mayor medida que los cationes a la absorción de acetileno, siendo aquellos con carácter más básico los que mejor interactúan con el acetileno debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre ellos (contribución de un 80% en las interacciones), aumentando la solubilidad del gas en el líquido. Hay que indicar que, a pesar de que en términos molares los LIs presentan solubilidades de acetileno competitivas con el DMF, en términos másicos aún se encuentran lejos de las capacidades obtenidas por el absorbente empleado en la industria. Por otra parte, la evaluación de propiedades cinéticas y precio tampoco arroja claras ventajas en el uso de LIs frente a DMF. En la parte de simulación de procesos, se obtiene que el modelo COSMO-SAC representa razonablemente bien la solubilidad gas-líquido de las mezclas a estudiar. En términos termodinámicos, el único LI comercial capaz de competir con el DMF es el [bmim][MeCOO] obteniéndose relaciones L/G en términos másicos muy parecidas entre sí para alcanzar una recuperación deseada del 99%. La influencia de la cinética en la separación en el caso de emplear el LI como absorbente es mucho mayor que en el caso del DMF (especialmente a temperaturas bajas). Este hecho queda demostrado en el diseño de las columnas de absorción, no llegando a la recuperación del 99% fijada con LI y requiriendo dimensiones de columna para la misma separación (80% recuperación) mucho mayores que con el disolvente DMF. Los resultados obtenidos cuestionan el uso de LIs como alternativa al DMF en operaciones de captura de acetileno por absorción gas-líquido. Sin embargo, la modelización de la etapa de regeneración del disolvente por destilación simple pone de manifiesto potenciales ventajas en el uso de LIs como absorbentes alternativos al DMF en la separación de acetileno, como son pérdidas nulas de disolvente (en contraste con el caso del disolvente orgánico volátil) y menores consumos energéticos para la operación. Además, se alcanzan purezas y recuperaciones elevadas de acetileno cuando se utiliza LI para la operación, a diferencia con lo obtenido para el DMF. Los resultados de este trabajo indican la necesidad de abordar, en el futuro, la evaluación del proceso global de captura de acetileno basado en LIs, considerando simultáneamente las operaciones de absorción y desorción.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Producción de acetileno

El acetileno es el alquino más sencillo. A escala de laboratorio se produce mediante una reacción de agua con carburo cálcico. En cambio, industrialmente puede ser producido de distintas formas: *quenchnhn* (enfriamiento rápido de una llama de gas natural o fracciones volátiles del petróleo), craqueo de hidrocarburos y por pirolisis de plasma del carbón. La composición de acetileno sintetizado en los procesos industriales nombrados anteriormente es reducida (entre un 5 y un 30%), por tanto la separación y purificación cobra gran importancia [1]. Por otro lado, se genera una pequeña cantidad de acetileno (en torno a un 1%) en la producción de etileno (uno de los compuestos químicos esenciales en la producción de polietileno) mediante craqueo de etano, propano e hidrocarburos pesados [2]. Este acetileno ha de ser eliminado, ya que puede provocar la desactivación del catalizador durante las reacciones de polimerización a polietileno [3]. Por último, la separación de acetileno de corrientes que contienen CO₂ está siendo también un desafío, debido a sus dimensiones y puntos de ebullición tan similares [4]. El acetileno es empleado en distintos campos como pueden ser: fuente de iluminación y calor, equipos de soldadura, etc. Por tanto, la separación y purificación de acetileno de corrientes gaseosas en presencia de otros hidrocarburos es una etapa clave en la industria química

2.2 Tecnologías para la separación de acetileno

Hidrogenación catalítica. En la industria petroquímica se suele realizar la hidrogenación parcial de acetileno a etileno empleando para ello un metal noble como catalizador (paladio soportado, por ejemplo) [5]. Esta tecnología tiene los inconvenientes de tener un alto coste energético y un problema de desactivación del catalizador de Pd debido a la formación de depósitos de carbono. Además, presenta la desventaja de no conseguir la hidrogenación parcial a etileno, sino la hidrogenación completa a etano y de esa forma perder el etileno como reactivo de interés en futuras reacciones de polimerización [6].

Absorción con disolventes convencionales. La absorción, junto a la hidrogenación previamente estudiada, es el método más empleado en la industria para la separación del acetileno. Los disolventes tradicionales empleados para la captura selectiva de este gas son el N,N-dimetilformamida (DMF) y el N-metil-2-pirrolidona (NMP) [7]. Industrialmente, la operación se realiza en una columna de absorción que suele estar integrada a una planta de producción de etileno. En la columna de absorción, el acetileno y una parte del etileno se disuelven en el

absorbente. Posteriormente en la segunda columna, el etileno presente en el disolvente se elimina mediante una corriente de alimentación por cabeza de columna que se recircula hacia el compresor de gas craqueado. La corriente de cola de la columna contiene todo el acetileno absorbido. El disolvente podrá ser recuperado con la regeneración del absorbente en la tercera y última columna. Las condiciones de presión del absorbedor son próximas a las atmosféricas. Esta es la tecnología se encuentra en posesión de Linde y es la más empleada actualmente en la industria llegando a producir 100.000 Mt/año. A pesar de ser ampliamente empleada en la industria, este método posee algunas desventajas: pérdida del absorbente, contaminación del medio ambiente y la dificultad en la operación de regeneración del disolvente debido a las volatilidades de los disolventes orgánicos empleados tradicionalmente [7].

Membranas. La membrana de fibra hueca gas-líquido es una variante de los absorbedores con disolventes convencionales ampliamente empleada en la industria, que ha atraído la atención de diversos investigadores recientemente, ya que permiten que las dos fases entren en contacto directo entre ellas para la transferencia de materia de una a la otra con la ventaja de no tener dispersión de una fase en la otra. La mezcla gaseosa circula por un lado de la parte hidrofóbica microporosa de la membrana mientras que el absorbente líquido circula por el otro. Se forma por tanto, una interfase gas-líquido en los poros adyacentes al lado por el que circula el líquido absorbente cuando los poros de la membrana aún no están mojados por el líquido pero saturados del gas. Se emplean fibras huecas de polipropileno habitualmente. Las ventajas que presentan este tipo de sistemas frente a las absorciones convencionales es que poseen una gran cantidad de área interfacial por unidad de volumen, ausencia de *flooding*, la no formación de espumas, posibilidad de trabajar a bajas presiones, entre otros [8].

Adsorción: una alternativa eficiente energéticamente a los procesos de absorción e hidrogenación parcial empleados en la industria es la separación por adsorción basada en la adsorción selectiva de acetileno con materiales porosos. Debido a los similares tamaños, volatilidades y estructuras electrónicas del acetileno y el etileno, el desarrollo de nuevos materiales porosos a los ya empleados habitualmente (carbones activos, zeolitas, etc) para esta importante separación a nivel industrial, han de ser desarrollados. En este sentido, en los últimos años se han estudiado las estructuras de metal orgánicas (MOFs) en las que su estructura puede ser modulada a partir de iones de metal y enlazadores orgánicos. Actualmente, dos tipos de MOFs se emplean para la separación de acetileno/etileno: a) aquellos con ventanas de poro pequeñas como se ejemplifica en las series de MOFs mixtas y b) aquellos con sitios específicos de metal abierto [9]. El uso de estos compuestos presenta algunos inconvenientes como son las

bajas capacidades de retención de acetileno, debido a su distribución de poros tan estrecha y la pérdida de selectividad a acetileno en los casos en que esta distribución es más ancha [10].

Actualmente, se encuentran en desarrollo la modificación de algunas de las tecnologías previamente comentadas (diseño de nuevos disolventes para la operación de absorción, nuevas membranas o nuevos MOFs para la operación de adsorción). En el presente proyecto, se propone una alternativa a la absorción con compuestos orgánicos tradicionales en el que se tratan de aprovechar las ventajas de la operación de absorción eliminando las desventajas que los absorbentes convencionales poseen. Para ello, se proponen los Líquidos Iónicos (LIs) como posibles absorbentes de acetileno en futuras operaciones industriales.

2.3 Líquidos Iónicos (LIs)

Los LIs son sales orgánicas compuestas únicamente por cationes y aniones con puntos de fusión inferiores a 100 °C, cuyas propiedades termodinámicas les hacen ser considerados como nuevos disolventes en la industria química [11]. Las propiedades que hacen atractivos a los LIs para su uso como nuevos disolventes de la industria química son: presiones de vapor muy bajas lo que se traduce en una volatilidad prácticamente nula, son buenos disolventes para numerosos compuestos tanto orgánicos como inorgánicos, además de presentar una baja inflamabilidad, una gran estabilidad térmica y baja corrosividad. Tienen una densidad ligeramente superior a la del agua y, por lo general presentan una viscosidad elevada debido a las fuerzas electrostáticas, de van der Waals y los enlaces de hidrógeno [12]. Las propiedades físicas y químicas del LI dependen de la naturaleza del catión y del anión, existiendo más de 300 LI comerciales y más 10^6 combinaciones de catión-anión posibles. De esa forma, la ventaja de emplear LIs como disolventes es que se pueden diseñar LIs a la carta variando cationes y/o aniones en función de la aplicación que se les esté dando.

En cuanto a su estructura, por lo general los LIs se componen de cationes orgánicos voluminosos (imidazolios, piridinos, fosfonios,...) junto a aniones tanto de naturaleza orgánica como inorgánica ($[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{RCO}_2]^-$,...) [13]. En la **Figura 1** se muestran dos estructuras de cationes y aniones de dos LIs:

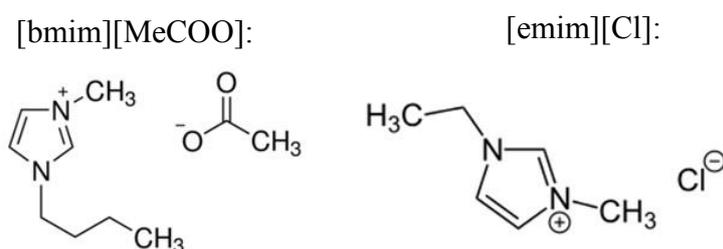


Figura 1: Estructura de LIs

2.4 Líquidos Iónicos como absorbentes

Existe un creciente interés en el estudio de los LIs como absorbentes en procesos de separación de gases. Esto es principalmente debido a las novedosas propiedades de los LIs, entre las que destacan su baja volatilidad y su alta capacidad y selectividad para la absorción de gases, eligiendo la combinación catión-anión más adecuada para el soluto gaseoso a capturar. De esta forma, está siendo ampliamente estudiada la absorción de gases CO_2 , H_2S , H_2 , SO_2 , COVs, alquenos y alquinos (entre los que se encuentra el acetileno como gas de interés en el presente proyecto) [14]. Basándose en estos ejemplos, cabe esperar que una separación selectiva de acetileno de otros hidrocarburos (etileno por ser el de mayor interés) pueda ser posible empleando LIs [15].

Como se ha comentado en el apartado 2.1 de este proyecto, presenta gran interés encontrar diferentes disolventes para la separación de acetileno y etileno. En los últimos años, ha aumentado el interés en estudios de separación de acetileno y etileno tanto teóricos como experimentales indicando que los LIs son buenos absorbentes potenciales de acetileno. Se han estudiado distintas familias de LIs (imidazolios, pirrolidinos, por ejemplo) para la separación selectiva de estos dos gases y estos muestran valores de capacidad de absorción y selectividades competitivos con los disolventes orgánicos empleados tradicionalmente [15]. Además, han sido estudiados los mecanismos de interacción entre LIs y los dos gases a estudiar dando como resultado que la selectividad a acetileno se ve favorecida aumentando la basicidad de los aniones que promueven enlaces de hidrógeno acetileno-anión [16]. Por último, las capacidades de absorción de acetileno por parte de los LIs es un parámetro muy importante para su aplicación industrial pero no el único a tener en cuenta. Debido a que los estudios recientes se han centrado en los aspectos termodinámicos de la absorción, es todavía un desafío seleccionar LIs no sólo atractivos desde el punto de vista termodinámico sino también desde el punto de vista cinético, técnico y económico. En el presente proyecto se plantea la selección de LIs comerciales adecuados para la absorción de acetileno atendiendo a las propiedades termodinámicas y cinéticas y al precio del disolvente, por comparación con las que presenta un disolvente comercial como el DMF. Además, se plantea la evaluación de los LIs seleccionados en operación en columna, empleando el simulador de procesos Aspen Plus, con el objetivo de estudiar la viabilidad de la propuesta de separación de acetileno por absorción con LIs.

2.6 Herramienta de investigación/simulación multiescala

El grupo de investigación de LIs de la UAM ha desarrollado una herramienta de investigación multiescala orientada al desarrollo de sistemas de captura de gases basadas en LIs [17-19] para su potencial aplicación en procesos de menor impacto ambiental. En una primera etapa se recurre a herramientas de simulación molecular para la selección de LIs con propiedades como disolvente optimizadas para la captura del gas estudiado. El desarrollo de esta etapa permite: i) la estimación de las propiedades moleculares, termodinámicas y de transporte de los LIs y sus mezclas de interés; ii) la interpretación del comportamiento de los LIs a nivel molecular, contribuyendo al conocimiento de sus propiedades; y iii) la selección preliminar, entre una amplia base (>500) de iones, de la combinación catión-anión que confiera óptimas propiedades al LI, minimizando los largos y costosos estudios experimentales. A continuación, en una segunda etapa, se llevan a cabo ensayos experimentales de absorción de gases mediante distintos equipos de operación y análisis, que proporcionan medidas precisas de datos termodinámicos (equilibrio gas-líquido y/o químico) y cinéticos de absorción con LIs. Finalmente, en la tercera etapa, se aplican simuladores de procesos profesionales para el diseño y optimización de las operaciones de absorción de gases a escala industrial, introduciendo nuevos criterios técnicos y económicos en la selección del LI, y permitiendo realizar un análisis de viabilidad de los procesos propuestos frente a las tecnologías convencionales disponibles [17, 20, 21].

En el presente proyecto se ha llevado a cabo la estrategia de investigación multiescala modificada de tal forma que no sólo la simulación molecular permita la selección del mejor o los mejores LIs para la absorción de acetileno sino también emplear la simulación de procesos para introducir nuevos criterios técnicos o económicos en la selección del LI y evaluar la viabilidad del proceso de separación respecto al uso de disolventes convencionales como el DMF. El objetivo es elaborar hipótesis y planes de experimentos que tengan mayor garantía de éxito en el objetivo final de proponer nuevos procesos de captura de acetileno basados en LIs.

2.7 Simulación molecular para la selección y diseño de LIs

El método COSMO-RS (Conductor-like Screening Model for Real Solvents) desarrollado por Klamt y colaboradores [22] constituye un modelo basado en cálculos químico-cuánticos para la predicción de propiedades termodinámicas de mezclas de LIs empleando exclusivamente información estructural químico-cuántica de los componentes de la mezcla. De esta forma COSMO-RS se ha convertido en una buena herramienta computacional para el diseño de LIs

con propiedades específicas para operaciones de separación. De hecho, diversos estudios han demostrado una adecuada capacidad predictiva del método COSMO-RS para la solubilidad de gases en LIs en términos de constantes de Henry o isothermas de absorción [17, 21]. Además, el método COSMO-RS permite evaluar la influencia de las distintas interacciones intermoleculares (enlaces de hidrógeno, interacciones de van der Waals y electrostáticas) entre los componentes en la solubilidad del gas en el disolvente LI, contribuyendo la selección racional de LIs con características mejoradas como absorbentes, como se ha puesto de manifiesto en la absorción de CO₂, NH₃, tolueno [17, 23]. Por otro lado, el método COSMO-RS permite estimar parámetros cinéticos a partir de la predicción de propiedades como el volumen molecular o la viscosidad del fluido. De esa forma se pueden utilizar ecuaciones empíricas como la correlación de Wilke-Chang para el cálculo de coeficientes de difusión de un soluto en un líquido.

2.8 Simulación de procesos. Modelización de operaciones de separación basadas en LIs

Los simuladores de procesos comerciales, como Aspen Plus, se han empleado tanto en la industria como en estudios de investigación con el objetivo de evaluar la viabilidad técnica y económica de un proceso en desarrollo. Recientemente, el grupo de la Sección de Ingeniería Química de la UAM ha desarrollado distintos estudios sobre el uso de simuladores de proceso en el diseño de distintas operaciones con LIs como por ejemplo la absorción de tolueno [17], ciclos de refrigeración por absorción [19], separación de alifáticos y aromáticos mediante operaciones de extracción [24] y regeneración de LI por destilación [25] entre otros. Sin embargo, no se tiene constancia de ningún trabajo de simulación de procesos para la absorción de acetileno. El uso de LIs en simuladores de proceso comerciales presenta dos grandes inconvenientes. En primer lugar, dichos compuestos no aparecen en la base de datos del simulador, por lo que la creación, desarrollo e implementación en el simulador debe ser aportada por el propio usuario. En nuestra aproximación computacional, el LI se introduce como pseudo-componente utilizando las propiedades del compuesto predichas por el método COSMO-RS. Además, se debe seleccionar un modelo termodinámico que asegure una buena estimación de las propiedades termodinámicas de los componentes de la simulación. Debido a la dificultad en la recopilación de datos experimentales para la incorporación de los LIs a los simuladores empleando modelos termodinámicos clásicos, se ha utilizado el modelo COSMOSAC (implementado ya en el simulador Aspen Plus) que permite la estimación de

coeficientes de actividad de los componentes en las mezclas de interés. Este modelo ha permitido describir satisfactoriamente las mezclas con componentes LIs estudiadas.

Debido a la implementación en el simulador de la columna RadFrac, es posible evaluar tanto el efecto de la termodinámica como de la cinética en las operaciones de absorción [17]. En primer lugar, empleando el modo equilibrio únicamente se tiene en cuenta aspectos termodinámicos para la modelización de la columna de absorción, mientras que empleando el modo Rate-based y la posibilidad de incorporar rellenos comerciales, es posible modelizar la operación incluyendo efectos termodinámicos, cinéticos y fluidodinámicos del sistema.

Esta metodología COSMO ha sido ya integrada con éxito en simuladores comerciales de la *Aspen Technology* para el estudio de operaciones de separación basadas en LIs [17, 18, 24].

3. OBJETIVOS

El principal objetivo de este proyecto es la evaluación y selección de LIs con altas capacidades de absorción y adecuadas propiedades como absorbente para la separación de acetileno de corrientes gaseosas, empleando como referencia el disolvente tradicional utilizado en la industria química para esta operación (DMF). Para ello, se desarrolla una estrategia de investigación multiescala que incluye una primera etapa de simulación molecular (COSMO-RS) para la estimación de propiedades termodinámicas y cinéticas de las mezclas acetileno-LI, con el objetivo de preseleccionar un conjunto de LIs comerciales con propiedades favorables para la absorción de acetileno. En una segunda etapa se recurrirá a la simulación de procesos (Aspen Plus) para la evaluación del comportamiento de los LIs preseleccionados como absorbentes de acetileno en columnas de relleno, comparando los resultados con los obtenidos para el disolvente orgánico DMF.

Como objetivos parciales en la etapa de simulación molecular se plantean:

- a) Validación de las predicciones de COSMO-RS mediante cálculos con dos presiones de vapor y los modelos moleculares del LI de par iónico (CA) e iones independientes (C+A).
- b) Predicción de la constante de Henry de acetileno en LIs comerciales para un amplio conjunto de cationes y aniones.

- c) Análisis COSMO-RS de las propiedades del soluto acetileno y de los disolventes LIs así como de las interacciones intermoleculares entre los componentes de la mezcla que determinan la solubilidad gas-líquido.
- d) Propuesta de LIs comerciales seleccionados como absorbentes de acetileno atendiendo a criterios termodinámicos (constante de Henry), cinéticos (difusividades) y económicos, estableciendo como referencia el disolvente DMF empleado en la industria química.

Como objetivos parciales en la etapa de simulación de procesos se plantean:

- a) Validación del modelo COSMOSAC en Aspen Plus, para la predicción de datos de equilibrio líquido-gas en la mezcla acetileno-LI y acetileno-DMF.
- b) Evaluación de efectos termodinámicos en la operación de absorción de acetileno en LIs y en DMF mediante determinación del número de etapas y relaciones de caudales L/G necesarias para alcanzar una recuperación deseada para unas condiciones fijadas de presión y temperatura.
- c) Evaluación de la influencia de la cinética en la operación de absorción de acetileno en LIs y DMF utilizando una columna de relleno comercial, variando el flujo de líquido y la temperatura del absorbedor.
- d) Diseño de la operación de absorción de acetileno con LIs y DMF a escala de planta piloto incluyendo dimensionado de la columna y análisis de sensibilidad de las variables de operación, con objeto de comparar la viabilidad de la separación basada en LIs respecto al DMF.
- e) Estudio de la etapa de regeneración del disolvente agotado por destilación simple, analizado en el efecto de la presión y temperatura sobre la regeneración del disolvente, la pureza del producto acetileno recuperado y las pérdidas de disolvente, con objeto de complementar el análisis de viabilidad de la separación basada en LIs respecto al DMF.

4. METODOLOGÍA

4.1 Simulación molecular: detalles computacionales de los cálculos COSMO-RS

La geometría molecular de todos los compuestos ha sido optimizada en fase gas usando el paquete químico-cuántico Turbomole v3.1. Se han utilizado dos modelos moleculares para simular el LI: el de iones independientes (C+A, donde las estructuras del catión y el anión son optimizadas independientemente) y el de par iónicos (CA, donde el “cluster” catión-anión es optimizado como un todo). Una vez que los modelos moleculares están optimizados se emplea también *Turbomole* para generar los archivos .cosmo. Las cargas ideales de la superficie

molecular de cada componente son calculadas con el modelo continuo de solvatación COSMO usando el nivel BVP86/TZVP/DGA1. Consecuentemente, los ficheros .cosmo han sido usados como *input* en el programa COSMOthermX con el objetivo de calcular las propiedades termodinámicas (constantes de Henry, coeficientes de actividad del acetileno en los LIs y contribuciones detalladas de las entalpías de exceso en las mezclas de soluto-LI) [17]. Adicionalmente, una ventaja del método COSMO es que proporciona la distribución de carga polarizada en tres dimensiones (σ , sigma) en la superficie molecular, fácilmente visualizada en la función de histograma σ -*profile* que puede ser usada para anticipar las posibles interacciones de un compuesto (acetileno en este caso) en un fluido [26]. La versión C30-1501 de COSMOthermX y su parametrización (BP_TZVP_C30_1501) ha sido usada para realizar los cálculos de los σ -*profiles* de los componentes puros así como las propiedades termodinámicas nombradas anteriormente para las mezclas de acetileno-LIs.

El cálculo de las constantes de Henry se determina mediante los cálculos COSMO-RS empleando la ecuación semiempírica de Antoine para estimar la presión de vapor del soluto en la siguiente expresión: $K_H = \gamma^\infty \cdot P_v$.

En COSMO-RS, las entalpías en exceso de mezclas binarias son calculadas por un sumatorio algebraico de sus contribuciones asociadas con los diferentes tipos de interacción, entre las que se incluyen: electrostáticas-Misfit (MF), van der Waals (vdW) y enlaces de hidrógeno (HB) por lo que [26]:

$$H^E = H^E(MF) + H^E(HB) + H^E(vdW) \quad (1)$$

Con el objetivo de evaluar la cinética a la hora de la selección de LIs adecuados para la absorción de acetileno, se realiza el cálculo de los coeficientes de difusión empleando para ello la correlación de Wilke-Chang, usada ampliamente en la bibliografía para la predicción de los coeficientes de difusión a bajas concentraciones de soluto [27]. La expresión es una función de distintas propiedades, tanto del soluto como del disolvente:

$$D = 7,4 \cdot 10^{-8} \cdot \frac{(\phi \cdot M_{LI})^{0,5} \cdot T}{\mu_{LI} \cdot V_{acetileno}^{0,6}} \quad (2)$$

Dónde: T es la temperatura (K), μ_{LI} es la viscosidad del LI a la temperatura estudiada, $V_{acetileno}$ es el volumen molar de acetileno, M_{LI} es el peso molecular del LI y ϕ es un parámetro de asociación (con valor de 1, considerando en este caso al LI como disolvente no asociado).

En el caso de las viscosidades de los LIs, se ha recurrido a la bibliografía [28] para obtener los valores experimentales de los mismos. En los casos en los no se tienen datos de viscosidad se

recurre al simulador molecular COSMOthermX para el cálculo de las viscosidades en las condiciones estudiadas. Con el objetivo de tener valores de viscosidad fiables, se ha realizado una regresión de los valores de viscosidad experimentales conocidos con los obtenidos con COSMO-RS para de esa forma poder realizar la corrección de aquellos en los que no se tienen datos experimentales. En el caso del volumen molar se ha calculado directamente con COSMO-RS.

Por último, una vez realizado el análisis molecular, se ha empleado COSMOthermX para los cálculos de densidad (a 20 °C), temperatura normal de ebullición y volumen molecular debido a que son los datos necesarios para la introducción de los LIs en el simulador de procesos Aspen Plus v8.8.

4.2 Simulación de procesos:

4.2.1 Incorporación de los LIs en la base de datos de Aspen Plus

La simulación de las columnas de absorción de acetileno con LIs, así como la implementación de los componentes y la selección del modelo termodinámico han sido realizadas con el simulador de procesos Aspen Plus v8.8. Como se ha comentado anteriormente, el modelo termodinámico COSMOSAC viene implementado como paquete de propiedades en Aspen Plus y es el modelo que se ha empleado en el presente proyecto para el cálculo de los coeficientes de actividad de los componentes en las mezclas de interés.

Para la implementación por parte del usuario de los LIs en el simulador es necesario insertar dichos nuevos componentes como “pseudocomponentes”, por tanto se debe especificar al menos, la temperatura normal de ebullición, la densidad y el peso molecular. Estos parámetros se han obtenido mediante cálculos COSMO-RS. Adicionalmente, para completar la definición de componente, la viscosidad y su dependencia con la temperatura es especificada de acuerdo a una ecuación del tipo Arrhenius, empleada por el simulador por defecto para el cálculo de dicha propiedad. Estos parámetros han sido determinados a partir de datos experimentales seguidos de un procedimiento de refinamiento de los mismos [28]. El resto de propiedades desconocidas del “pseudocomponente” son estimadas por los métodos y modelos del propio simulador Aspen Plus. Además de las especificaciones del componente puro, COSMOSAC necesita información molecular acerca de los componentes, obtenida previamente mediante cálculos mecánico-cuánticos. En este sentido, los volúmenes moleculares y los σ -profile de cada componente han sido especificados. CSACVL es el parámetro de Aspen para denominar al volumen molecular del componente en las unidades de Å³. SGPRF1-SGPRF5 son los

parámetros de Aspen para denominar a los cinco parámetros del σ -profile; cada uno puede contener 12 puntos del σ -profile. Por tanto, todos estos parámetros a excepción de los parámetros de viscosidad han sido obtenidos mediante un cálculo COSMO-RS.

Las propiedades del soluto estudiado (acetileno) han sido cargadas de la base de datos del propio Aspen Plus, siendo éstos especificados como componentes convencionales. Además, en el caso del gas inerte empleado (N_2) éste ha sido especificado como un componente convencional con el añadido de agregar los datos de volumen molecular y σ -profile, que no se encontraban en la base de datos del simulador.

4.2.2. Modelización de la operación de absorción y desorción

Para las simulaciones de las columnas de absorción se emplea el modelo RadFrac. Este es un modelo riguroso para la simulación de cualquier operación de fraccionamiento multifase (líquido vapor). En este caso se realiza la operación de absorción en dos modos diferentes: modo de equilibrio y modo Rate-Based.

En el modo de equilibrio, el modelo RadFrac utiliza el concepto de equilibrio o de número de etapas teóricas para la resolución de la columna. Este concepto asume que la fase líquida y vapor que abandonan cada etapa se encuentran en equilibrio termodinámico. En la práctica, este equilibrio sólo se alcanza realmente en la interfase líquido-vapor/gas. Con el objetivo de conocer la desviación del equilibrio es posible utilizar los datos experimentales de eficacia del relleno (altura equivalente por piso teórico o coeficientes globales de transferencia de materia), pero son valores empíricos difícilmente disponibles y definidos para las condiciones de operación de los ensayos. Para vencer estas limitaciones, se emplea el modo Rate-Based que evita las aproximaciones realizadas en el modo equilibrio. En este caso el modelo incluye ecuaciones cinéticas de transferencia de materia, transmisión de calor y transporte de cantidad de movimiento, que completan la descripción del fenómeno de separación en el dispositivo de contacto elegido, permitiendo resolver los balances de materia y energía de forma más realista.

Para la resolución de las columnas RadFrac empleando el modo Rate-Based para una columna de relleno es necesario especificar el diámetro de la columna (o el grado de inundación del relleno), el tipo y el tamaño de relleno y la altura de la columna. Para ello se emplean las utilidades del simulador en primer lugar *Tray Sizing* o *Packing Sizing* para el cálculo del diámetro de la columna en las condiciones de operación y en segundo lugar *Tray Rating* o *Packing Rating* para obtener parámetros de capacidad de la columna, pérdida de carga por metro de relleno, altura equivalente por piso teórico, etc.

En el caso de la desorción se realiza una destilación simple empleando para ello la columna *Flash2* que simula una operación de separación líquido-vapor mediante un método riguroso. Para el cálculo del coste energético en la operación de desorción mediante la reducción de la presión se emplea un compresor a la salida del separador líquido-vapor. Por el contrario, para el caso del aumento de la temperatura se ha empleado el modelo *Heater*.

Las condiciones de operación para la simulación de las columnas de absorción han sido las siguientes:

- Caudal de gas alimentado (G) = 10 kg/h por ser un caudal típico en operaciones de planta piloto.
- Composición del gas alimentado: 98%mol de N₂ y 2%mol C₂H₂ dado que es la cantidad de acetileno más frecuente en las corrientes estudiadas.
- Temperatura del absorbedor: 313 K para asegurar la presencia del LI en fase líquida y no tener demasiadas limitaciones cinéticas.
- Presión: 1 atm para de esa forma no incurrir en gastos asociados a compresión.
- Grado de inundación máximo: se fija una capacidad máxima del relleno del 65%.
- Recuperación: 99% con el objetivo de evaluar los LIs como absorbentes alternativos al DMF y del 80% cuando se emplea la columna Rate-Based.
- Relleno: Anillos Raschig cerámicos: 15-25 mm.
- Presiones en la operación de desorción: 10⁻⁴ - 0,1 atm y temperaturas 50-150 °C.

5 RESULTADOS

5.1 Simulación molecular: Selección preliminar empleando COSMO-RS

5.1.1 Validación de las predicciones de COSMO-RS

En primer lugar se ha realizado un estudio de validación de las predicciones COSMO-RS de las constantes de Henry de acetileno en los LIs. Para ello, se ha contrastado el valor de la presión de vapor del acetileno calculado por COSMO-RS en un rango de temperaturas próximo a la temperatura ambiente con el valor determinado experimentalmente publicado en bibliografía.

Los datos experimentales han sido recopilados por Ambrose y col. [29].

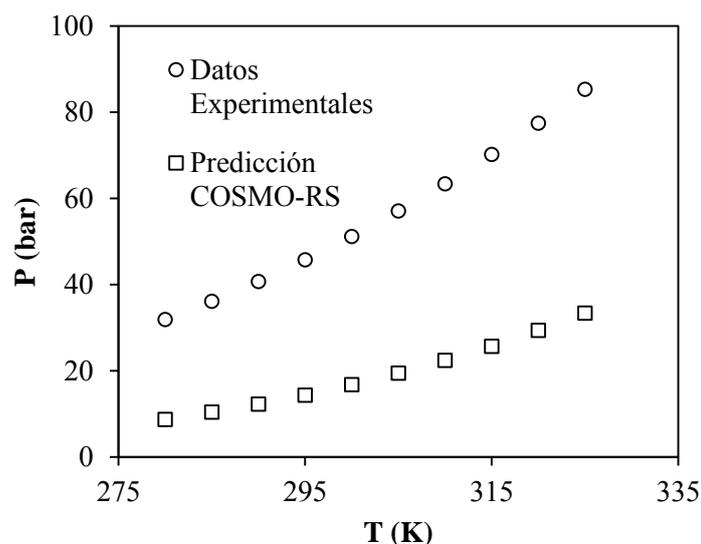


Figura 2: Presiones de vapor del acetileno

Como se puede observar en la **Figura 2** los valores de presiones de vapor predichos por COSMO-RS para el rango de temperaturas de 280-325 K se encuentran entre 20 y 25 unidades por debajo de los datos experimentales lo que directamente supondrá una desviación en la predicción de las constantes de Henry. Esto es debido a que COSMO-RS calcula las constantes de Henry de la siguiente forma:

$$K_H = \gamma^\infty \cdot P_v \quad (3)$$

Dónde: $K_H \rightarrow$ Constante de Henry; $\gamma^\infty \rightarrow$ coeficiente de actividad del soluto en una infinita en el LI; $P_v \rightarrow$ presión de vapor del soluto. Por ello, se plantea utilizar los datos de presión de vapor experimental en la predicción de constantes de Henry de acetileno en LIs.

A partir de este punto, se realizarán los cálculos de validación con las dos presiones de vapor (experimental y predicha por COSMO-RS) para los dos modelos moleculares de LI (CA y C+A) con el objetivo de saber cuál es el que mejor representa las interacciones entre el acetileno y los LIs.

La capacidad de COSMO-RS para predecir el comportamiento de la solubilidad de diferentes solutos en distintos LIs ha sido evaluada comparando los valores de constantes de Henry experimentales disponibles en bibliografía con los valores de constantes de Henry calculados por COSMO-RS para más de 50 sistemas soluto-LI entre los que se incluyen 10 solutos y más de 15 LIs con una amplia variedad de cationes y aniones. La validación incluye compuestos de distinta naturaleza como gases inertes, aromáticos, alquenos, alcanos o CO_2 que presentan un amplio rango de constantes de Henry (por ejemplo desde 0,1 bar para el sistema benceno-

[hxmim][NTf2] hasta 4500 bar para el sistema H₂-[bmim][NTf2]) a temperatura ambiente y presión atmosférica).

- Modelo CA:

En primer lugar se realiza la validación de las constantes de Henry calculadas por COSMO-RS para el modelo CA tanto para la presión de vapor predicha por COSMO como para la presión de vapor experimental. Para ello, se representan los logaritmos decimales de las constantes de Henry tanto experimentales como calculados. En la **Figura 3** se pueden observar los resultados obtenidos. En general, se observa una adecuada capacidad predictiva del método COSMO-RS para constantes de Henry de gases en LIs. En el caso de los resultados para la presión de vapor predicha por COSMO-RS (A) se puede apreciar claramente que las constantes de Henry para el gas acetileno se encuentran dentro de la tendencia lineal para el resto de solutos recopilados en bibliografía ([21]) mientras que para el caso de la presión de vapor experimental (B) las constantes de Henry del acetileno se quedan totalmente fuera de la tendencia lineal del resto de solutos. Este resultado no es el esperado, ya que como ha quedado demostrado anteriormente, COSMO-RS no consigue describir bien la presión de vapor lo que se debería traducir directamente en la constante de Henry (ecuación (3)). Como se carece de otros datos para la comparación, en este momento desconocemos si el problema es la desviación se debe a los valores experimentales publicados o a los valores calculados por COSMO-RS o hay superposición de errores.

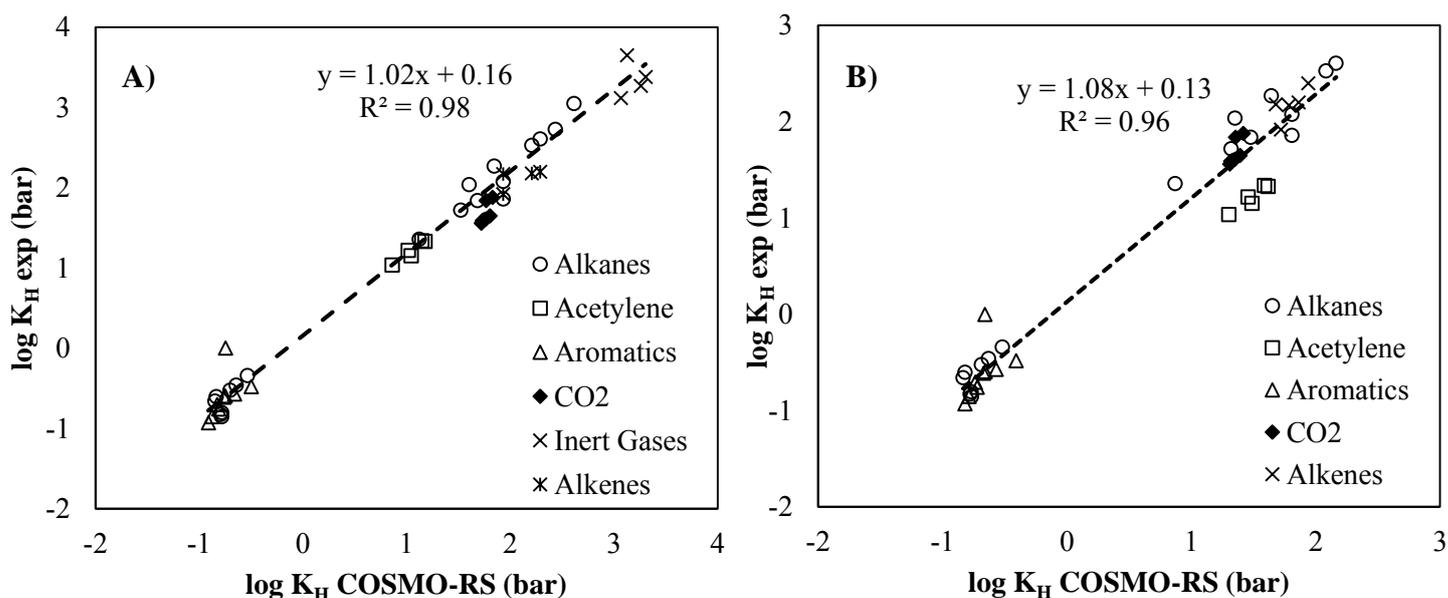


Figura 3: Constantes de Henry experimentales vs calculadas por COSMO-RS para el modelo CA de distintos solutos en LIs a temperatura ambiente y presión atmosférica usando la presión de vapor de compuestos puros A) predicha por COSMO-RS y B) experimental

Observando la **Figura 3** se puede apreciar que las pendientes de las rectas en ambos casos son prácticamente 1 y un término independiente próximo a cero, lo que significa adecuadas predicciones COSMO-RS de las constantes de Henry de gases en LIs (en mayor medida para el caso de la Figura A que en la B por lo que se ha comentado anteriormente). En definitiva, para el caso de estudio (absorción de acetileno) en el caso del modelo CA se puede concluir diciendo que en el caso de la presión de vapor predicha por COSMO-RS es el que mejor refleja el comportamiento de los LIs y el acetileno. Por tanto, queda descartado el caso del modelo CA con la presión de vapor experimental. A continuación se estudiará de igual forma el caso del modelo C+A.

- Modelo C+A:

Para este caso se realizará el mismo procedimiento realizado para el modelo CA de tal forma que se pueda llegar a la conclusión de cuál es el modelo que mejor representa lo que ocurre en el sistema acetileno-LI. Se representan, por tanto los logaritmos decimales de las constantes de Henry experimentales y los logaritmos decimales de las constantes de Henry calculadas con COSMO-RS. En la **Figura 4** se pueden observar los resultados obtenidos.

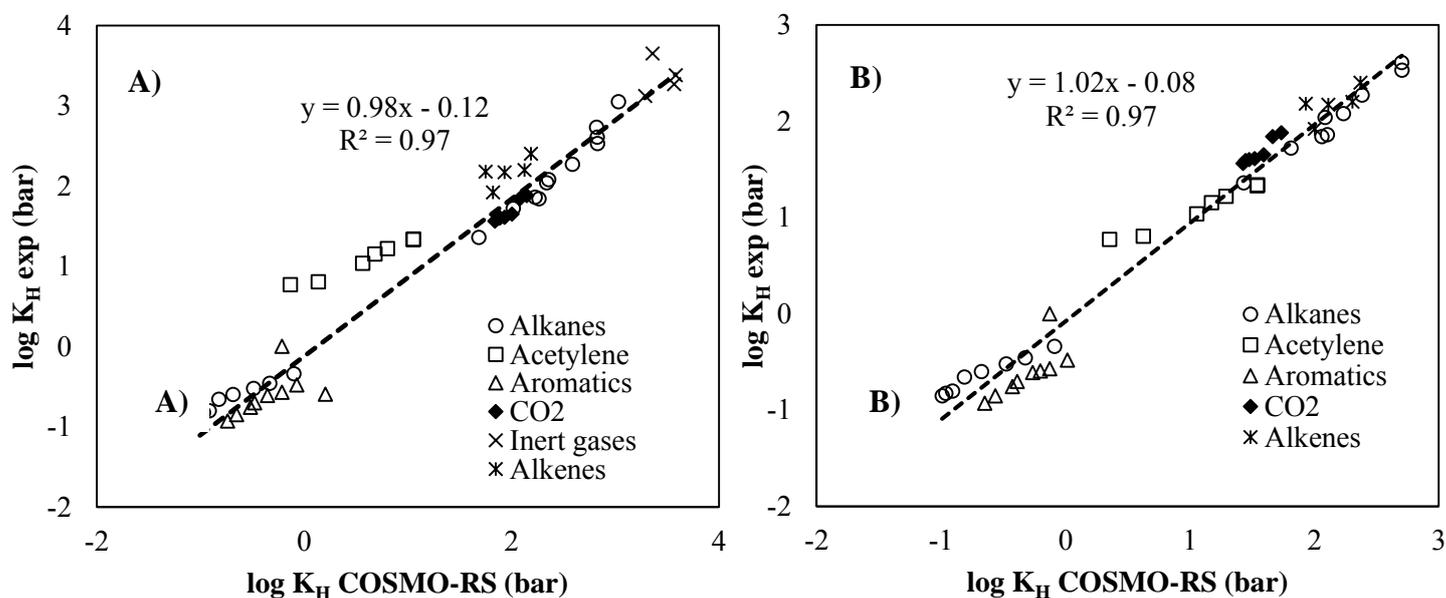


Figura 4: Constantes de Henry experimentales vs calculadas por COSMO-RS para el modelo C+A de distintos solutos en LIs a temperatura ambiente y presión atmosférica usando la presión de vapor de compuestos puros A) predicha por COSMO-RS y B) experimental

Comenzando por la **Figura 4A** se puede observar que los valores de acetileno se salen totalmente de la tendencia lineal que presentan el resto de solutos. Este hecho es el esperado ya

que la presión de vapor del acetileno que predice COSMO-RS se aleja de la experimental en 20-25 bar aproximadamente. De hecho, teniendo en cuenta la ecuación 3, la constante de Henry es directamente proporcional a la presión de vapor, sabiendo que la presión de vapor que predice COSMO-RS está por debajo de la presión de vapor experimental es esperado que la constante de Henry calculada sea menor que la experimental. Este hecho se refleja claramente para el acetileno en la **Figura 4A**. En esta línea, una infraestimación en la presión de vapor, como ha quedado demostrado en el inicio de este apartado del proyecto, refleja la baja estimación en las constantes de Henry para el caso del acetileno (por ejemplo $K_{H,COSMO-RS} = 6,33$ bar versus $K_{H,experimental} = 16,60$ bar para el acetileno en [bmim][BF₄]). Queda descartado el modelo C+A con la presión de vapor calculada por COSMO-RS para posteriores cálculos.

Estudiando la **Figura 4B** se puede comprobar como las constantes de Henry para el acetileno entran dentro de la tendencia del resto de solutos exceptuando 1 ó 2 puntos que se corresponden con el anión acetato ([MeCOO]⁻). El hecho de que los valores de las constantes de Henry entren dentro la tendencia lineal es el esperado ya que se está realizando el cálculo con la presión de vapor real del acetileno (experimental) y no la predicha por COSMO-RS.

Atendiendo ahora a los valores característicos de la recta ajustada, se puede observar que la pendiente de la misma es prácticamente 1 con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.97$, lo que quiere decir que los valores experimentales y calculados son muy parecidos entre sí lo que refleja la buena predicción de la interacción del acetileno con los LIs con el modelo C+A y la presión de vapor experimental. Observando la ordenada en el origen y realizando la potencia de 10 de la misma, se consigue un valor de aproximadamente 1 bar, lo que deja en evidencia la mínima dispersión en los datos.

Por todo lo comentado anteriormente, se ha decidido continuar con el modelo C+A y presión de vapor experimental para el resto de cálculos realizados con el simulador molecular COSMO-RS ya que es el modelo que mejor refleja los datos de solubilidad gas-líquido de la mezcla de interés (acetileno-LIs).

5.1.2 Análisis COSMO-RS de los compuestos involucrados

El método COSMO-RS calcula las propiedades termodinámicas de las mezclas empleando para ello la distribución polarizada de cargas (σ -surface) de cada uno de sus componentes mediante cálculos químico-cuánticos, los resultados se ven reflejados en los denominados σ -profile [26]. Por tanto, los σ -profile de cada compuesto incluyen la información química necesaria para predecir las posibles interacciones en la fase líquida. Además, se presenta el σ -potential como

herramienta adicional para completar el análisis de la afinidad que presenta el disolvente para interactuar con compuestos que presenten cierta densidad de carga [$\mu(\sigma)$] con la polaridad (σ). De esa forma, los σ -profile y los σ -potential pueden ser cualitativamente divididos en tres regiones principales con los siguientes valores de corte: donador de enlaces de hidrógeno ($\sigma < -0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$) y aceptor ($\sigma > 0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$) y la zona no polar ($-0.0082 < \sigma < +0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$). En la **Figura 5** se presenta el σ -profile, σ -surface y σ -potential del acetileno. En el σ -profile dominan una serie de picos en la región no polar (colores verde y amarillo en el σ -surface del acetileno). Además, el pico localizado en $-0.012 \text{ e}/\text{\AA}^2$ correspondiente a los átomos de hidrógeno de la molécula (reflejados en azul en el σ -surface de la molécula) indica la capacidad del acetileno para actuar como donador de enlaces de hidrógeno (carácter ácido). Con el fin de completar el análisis, el σ -potential (gráfica de la derecha de la figura) refleja sus fuertes interacciones repulsivas con grupos ácidos. Por el contrario, se pueden observar interacciones atractivas con grupos básicos (zona aceptora de enlaces de hidrógeno en el histograma).

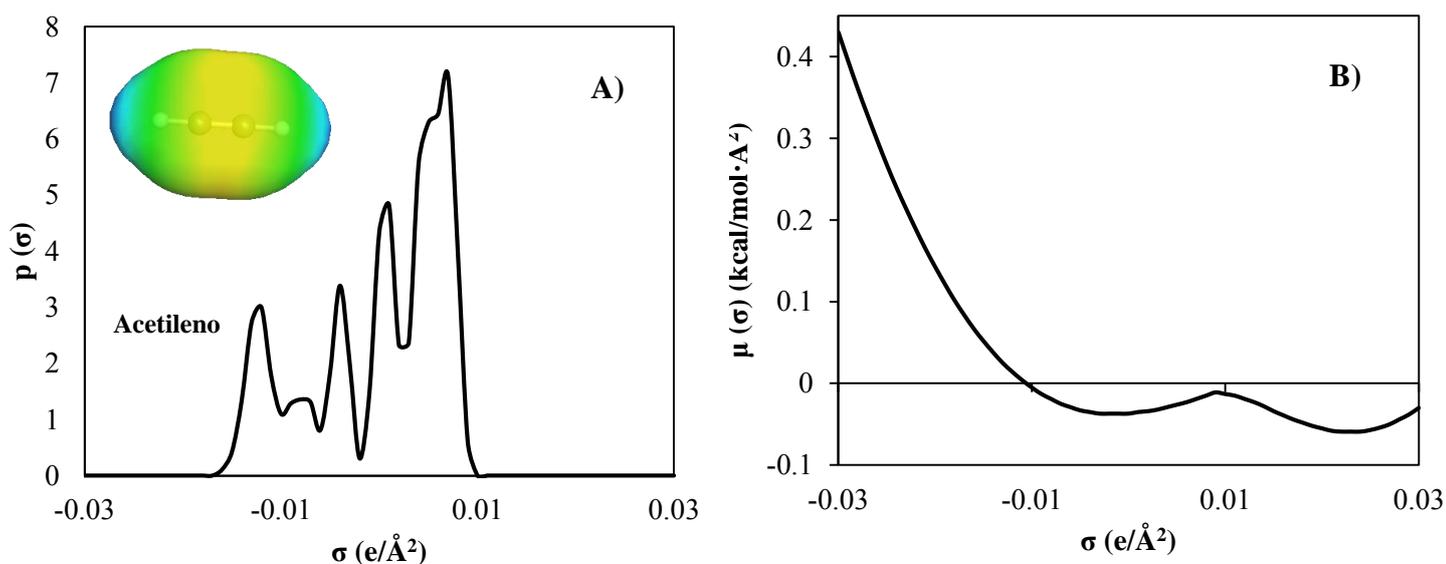


Figura 5: A) σ -profile, σ -surface y B) σ -potential del acetileno

A continuación se centrará el estudio en el análisis de las interacciones entre el LI y el acetileno. Por este motivo, se estudiarán los σ -profile de diferentes cationes y aniones con el fin de evaluar su posible empleo como absorbentes de acetileno. En la **Figura 6** se puede observar que el σ -profile de los cationes escogidos está dominado por un pico principal situado en la región no polar del histograma correspondiente a los grupos aromáticos ($[\text{bmim}]^+$) y alifáticos ($[\text{N}_{4444}]^+$ y $[\text{P}_{4444}]^+$) de las cadenas alquílicas. Adicionalmente, un pico de menor tamaño se sitúa en valores próximos al corte de $-0.0082 \text{ e}/\text{\AA}^2$ en el eje negativo. Este es referido a los átomos de hidrógeno

del anillo aromático en el caso del $[\text{bmim}]^+$ y a los átomos de hidrógeno de la cadena alquílica en el caso del $[\text{N}_{4444}]^+$ y $[\text{P}_{4444}]^+$. Una descripción similar puede ser realizada para el catión $[\text{hxpy}]^+$ en el cual se puede observar un pico menor en $-0.011 \text{ e}/\text{\AA}^2$ correspondiente a los átomos de hidrógeno del anillo aromático. Esto indica un cierto carácter ácido de los átomos de hidrógeno en los anillos de imidazolio y piridinio, más fuertes para el caso C2-H. Con el fin de completar el análisis y afirmar las evidencias mostradas en el estudio del σ -profile, se presenta el σ -potential. De los resultados extraídos del σ -potential, se puede observar que todos los cationes presentan interacciones repulsivas con grupos ácidos (como se evidencia en la endotermicidad en la zona aceptora de enlaces de hidrógeno del histograma). Además, se puede observar cierta baja exotermicidad en la zona no polar del histograma. Como ha quedado demostrado en el estudio del σ -profile, en el caso de los cationes $[\text{bmim}]^+$ y $[\text{hxpy}]^+$ se esperan interacciones atractivas con especies básicas. Por tanto, el orden creciente de acidez de los cationes elegidos es el siguiente: $[\text{bmim}]^+ > [\text{hxpy}]^+ > [\text{P}_{4444}]^+ > [\text{N}_{4444}]^+$

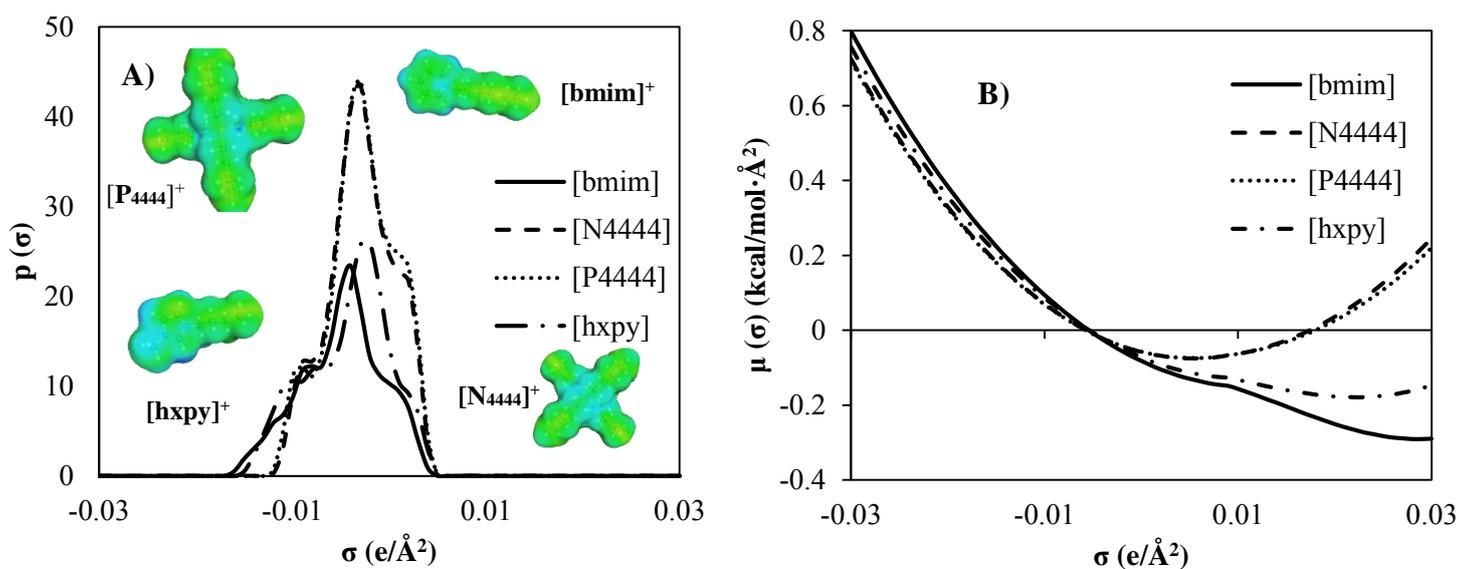


Figura 6: A) σ -profile, σ -surface y B) σ -potential de diferentes cationes obtenidos con COSMO-RS

El mismo análisis que ha sido llevado a cabo para los cationes se realiza para los aniones. Los σ -profiles y σ -potential de los aniones se pueden observar en la **Figura 7**. Comenzando por el anión $[\text{MeCOO}]^-$, su pico principal se encuentra situado en la región polar positiva ($0.021 \text{ e}/\text{\AA}^2$) lo que indica un fuerte carácter básico (aceptor de enlaces de hidrógeno) correspondiente a los dos átomos de oxígeno del grupo carboxilo del anión. Además, muestra otros picos menores en la zona no polar del histograma, referidos al grupo metilo del anión. Estas evidencias pueden ser también observadas en el σ -potential en el cual mezclas altamente exotérmicas (mezclas

fuertemente atractivas) se esperan con especies ácidas, mientras que fuerzas atractivas más débiles son esperadas con compuestos no polares. El anión $[\text{MeSO}_3]^-$ presenta un pico en $0.017 \text{ e}/\text{\AA}^2$ debido al radical $-\text{SO}_3^-$ lo cual afirma su capacidad para aceptar enlaces de hidrógeno. Una serie de pequeños picos pueden ser también observados en la zona no polar del histograma, referidos principalmente al grupo metilo del anión. Una descripción similar puede ser realizada para el anión $[\text{MeSO}_4]^-$, pero en este caso el radical $-\text{SO}_4^-$ confiere un carácter básico más bajo a la especie iónica que el caso anterior. En ambos casos, el σ -potential confirma estas evidencias mostrando mezclas más exotérmicas con compuestos ácidos que con compuestos apolares. El anión $[\text{BF}_4]^-$ posee un pico en $0.012 \text{ e}/\text{\AA}^2$ lo que indica un cierto carácter básico débil. Esto además es reflejado en el σ -potential si la curva es comparada con la de los aniones estudiados anteriormente. En último lugar, el σ -profile del anión $[\text{NTf}_2]^-$ presenta su pico principal en la zona apolar del histograma y un menor pico adicional en $0.01 \text{ e}/\text{\AA}^2$, describiendo un anión grande con carga no polarizada y bajo carácter básico. En este caso, el σ -potential permite decir que grandes mezclas exotérmicas no son esperadas con grupos ácidos. Analizando en conjunto todos los σ -potential de los aniones implicados en este estudio, se esperan interacciones repulsivas (mezclas endotérmicas) cuando haya grupos básicos implicados en la operación. Debido al carácter ácido del acetileno, se esperan interacciones más fuertes cuando se empleen LIs con aniones básicos. En este sentido, el orden de basicidad decreciente en el caso de estos aniones es el siguiente: $[\text{MeCOO}]^- > [\text{MeSO}_3]^- > [\text{MeSO}_4]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{NTf}_2]^-$. En cuanto al catión, se espera que aquellos con ausencia de grupos ácidos sean una mejor selección, de tal forma que las interacciones en los enlaces de hidrógeno catión-anión puedan evitarse, teniéndose únicamente las interacciones acetileno-anión. De esta forma, observando los σ -profiles y σ -potential de todos los cationes y aniones se puede adelantar que el anión tiene una mayor influencia en la solubilidad del acetileno por parte de los LIs.

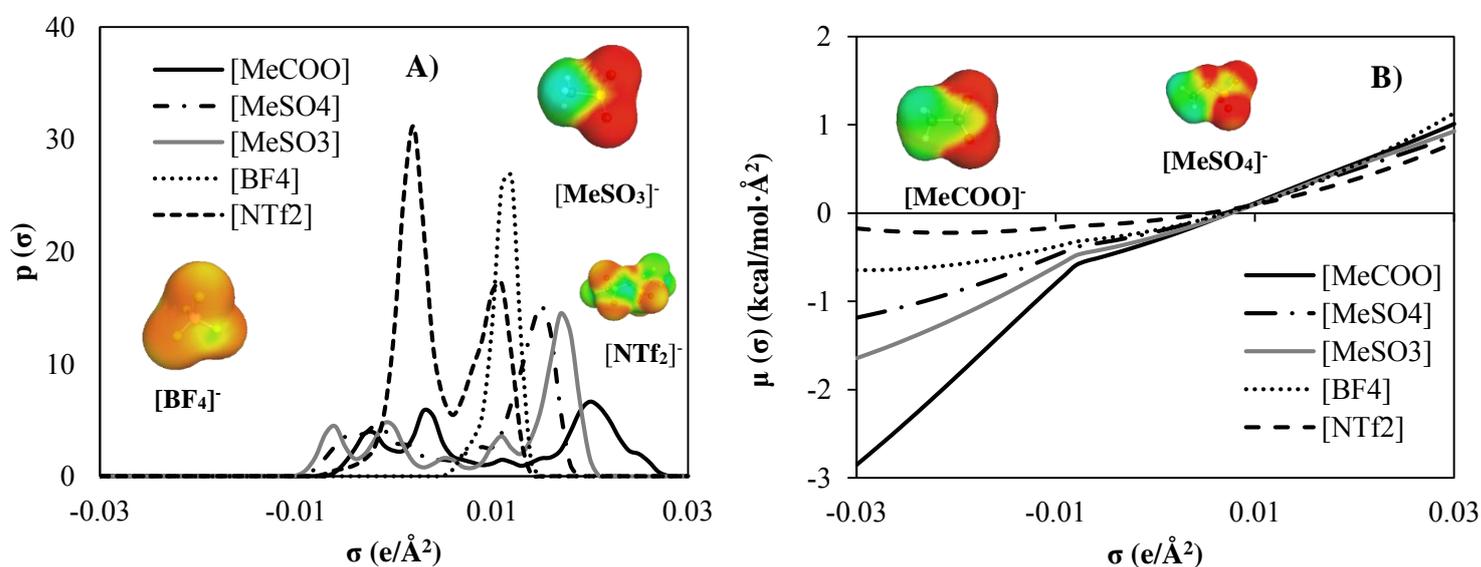


Figura 7: A) σ -profile, σ -surface y B) σ -potential de diferentes aniones obtenidos con COSMO-RS

5.1.3 Selección de Líquidos Iónicos para la absorción de acetileno

Con el fin de diseñar LIs optimizados para la absorción de acetileno, el método COSMO-RS ha sido aplicado en la predicción de constantes de Henry (K_H) para el acetileno en 306 LIs con cationes y aniones comerciales a una temperatura de 298,15 K. De esa forma, se ha desarrollado un “screening” barriendo diferentes familias de cationes presentes en la base de datos (imidazolios, piridinios, pirrolidinios, amonios y fosfonios) y aniones ($[Cl]^-$, $[MeCOO]^-$, $[MeSO_3]^-$, $[(Et)_2PO_4]^-$, $[(Me)_2PO_4]^-$, $[tolSO_3]^-$, $[MeSO_4]^-$, $[EtSO_4]^-$, $[SCN]^-$, $[TFA]^-$, $[BF_4]^-$, $[DCN]^-$, $[TfO]^-$, $[B(CN)_4]^-$, $[NTf_2]^-$, $[PF_6]^-$, $[FeCl_4]^-$ y $[FEP]^-$) [ver nomenclatura en Anexo I]. Los resultados del “screening” de constantes de Henry para el acetileno en LIs llevado a cabo con COSMO-RS son presentados en la **Figura 8**.

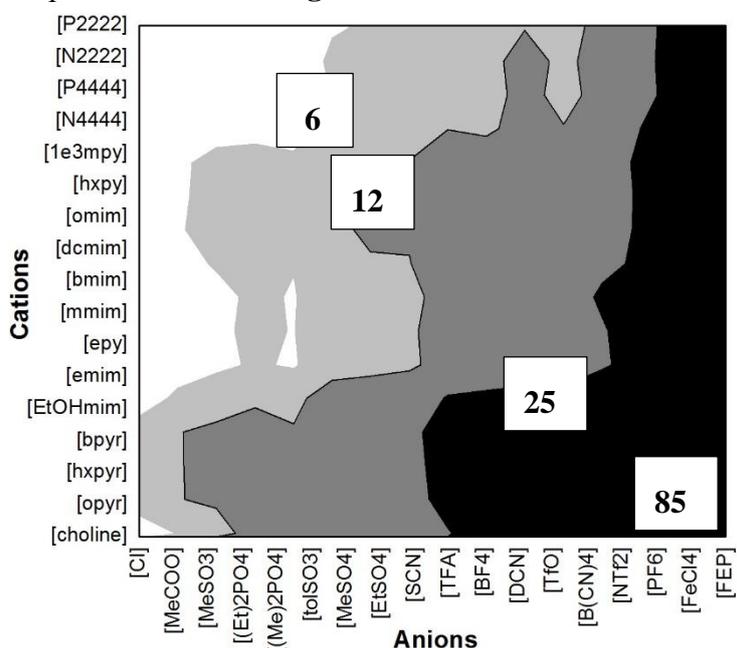


Figura 8: Screening de las constantes de Henry (bar) del acetileno en 306 LIs a $T=298,15$ K calculadas con COSMO-RS

En primer lugar, se puede decir que una adecuada selección de los LIs para la operación de absorción de acetileno juega un papel importante debido al amplio rango de K_H (1-90 bar) para los sistemas acetileno-LIs. En general, como puede observarse, la capacidad de absorción de acetileno por parte de los LIs está más determinada por el anión que por el catión, viéndose incrementada la solubilidad del gas en el LI a medida que el carácter básico del anión se ve aumentado en buen acuerdo con los resultados extraídos del σ -profile y el σ -potential de estas especies anteriormente analizados. Atendiendo al efecto de la familia del catión, los cationes tetra sustituidos de cadena larga tanto de amonio como de fosfonio parecen ser los mejores para

dicha operación, seguidos por los piridinius y los imidazolios. Es importante señalar que aquellos LIs basados en cationes funcionalizados con grupos hidroxilo como el [EtOHmim]⁺ o el [choline]⁺ son malos para la operación ya que la capacidad de absorción de acetileno de los LIs disminuye debido a las interacciones competitivas en los enlaces de hidrógeno catión-anión.

El último objetivo del estudio COSMO-RS es la selección de los LIs que posean mejores características para su uso potencial en la operación de absorción de acetileno. Para este propósito, las estimaciones de entalpías de exceso (H^E) de las mezclas de acetileno-LI junto a los valores de las constantes de Henry han sido llevadas a cabo para analizar los datos de equilibrio gas-líquido en términos de fuerzas electrostáticas-Misfit (MF), van der Waals (vdW) y enlaces de hidrógeno (HB) según la ecuación (1). En la **Figura 9** se pueden observar los resultados obtenidos. Como tendencia general, mayores solubilidades (menores valores de K_H) de acetileno en los LIs está asociada con una alta exotermicidad (valores más negativos de H^E) de la mezcla mientras que las menores solubilidades del acetileno en los LIs están directamente relacionadas con valores de entalpías próximos a cero. Este hecho ratifica las conclusiones extraídas del análisis de los σ -profile y los σ -potential, es decir mezclas exotérmicas favorecerán la solubilidad del acetileno en los LIs mientras que interacciones repulsivas acetileno-LI darán lugar a bajas solubilidades gas-líquido.

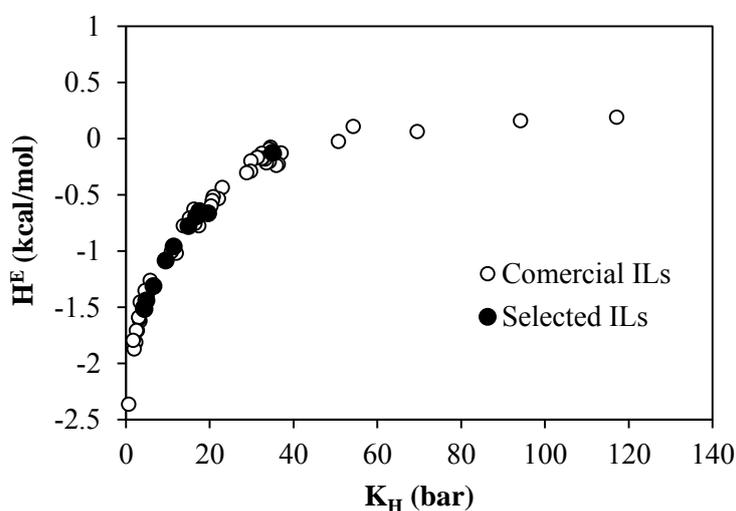


Figura 9: Entalpías de exceso molares (H^E) de la mezclas equimolares de acetileno-LIs frente a constantes de Henry (K_H) para el acetileno en 70 LIs, ambos calculados con COSMO-RS a 298,15 K

La **Figura 10** permite analizar la absorción de acetileno por parte de los LIs seleccionados en términos de la contribución de las distintas interacciones intermoleculares de los valores de H^E para las mezclas equimolares acetileno-LI. Se observa el significativo incremento en la solubilidad del acetileno por parte de los LIs basados en aniones con fuerte carácter básico, como el $[\text{MeCOO}]^-$ o el $[\text{MeSO}_3]^-$. Esto es debido a las interacciones en los enlaces de hidrógeno entre el soluto y los disolventes. También se puede señalar que fuerzas atractivas electrostáticas (MF) contribuyen a las propiedades de la mezcla, favoreciendo la solubilidad de los LIs.

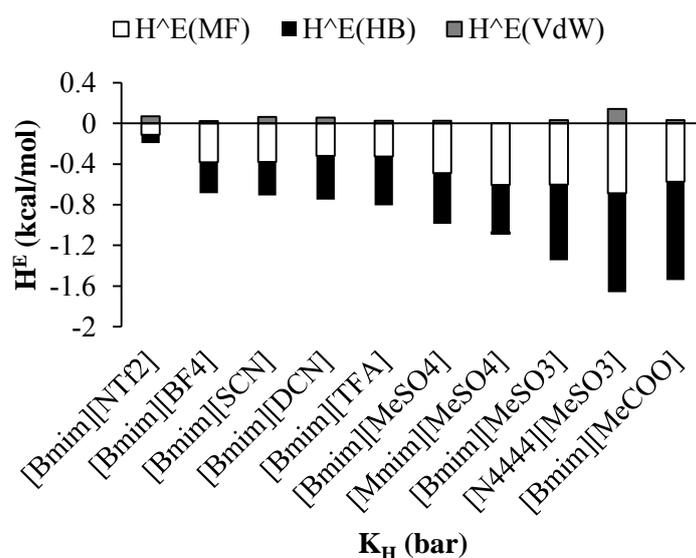


Figura 10: Descripción del efecto disolvente en las constantes de Henry del acetileno a 298,15 K empleando las contribuciones energéticas

A partir de este análisis COSMO-RS se han seleccionado los siguientes LIs con los criterios de una elevada solubilidad del gas acetileno en el LI (baja constante de Henry) y de ser productos comerciales: $[\text{bmim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$, $[\text{bmim}][\text{SCN}]$, $[\text{bmim}][\text{DCN}]$, $[\text{bmim}][\text{TFA}]$, $[\text{bmim}][\text{MeSO}_4]$, $[\text{bmim}][\text{MeSO}_3]$, $[\text{N}_{4444}][\text{MeSO}_3]$ y $[\text{bmim}][\text{MeCOO}]$ como absorbentes de acetileno para ser estudiados experimentalmente. Esta colección de absorbentes seleccionada incluye algunos LIs previamente estudiados en bibliografía como referencia y otros con bajos valores de constante de Henry predichas por COSMO-RS (región blanca de la **Figura 8** y zona de la izquierda del gráfico en la **Figura 9**).

Además de atender a criterios termodinámicos en la selección de los LIs se decide atender a criterios cinéticos. De esa forma, se recurre al cálculo de coeficientes de difusión mediante la ecuación de Wilke-Chang. En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos:

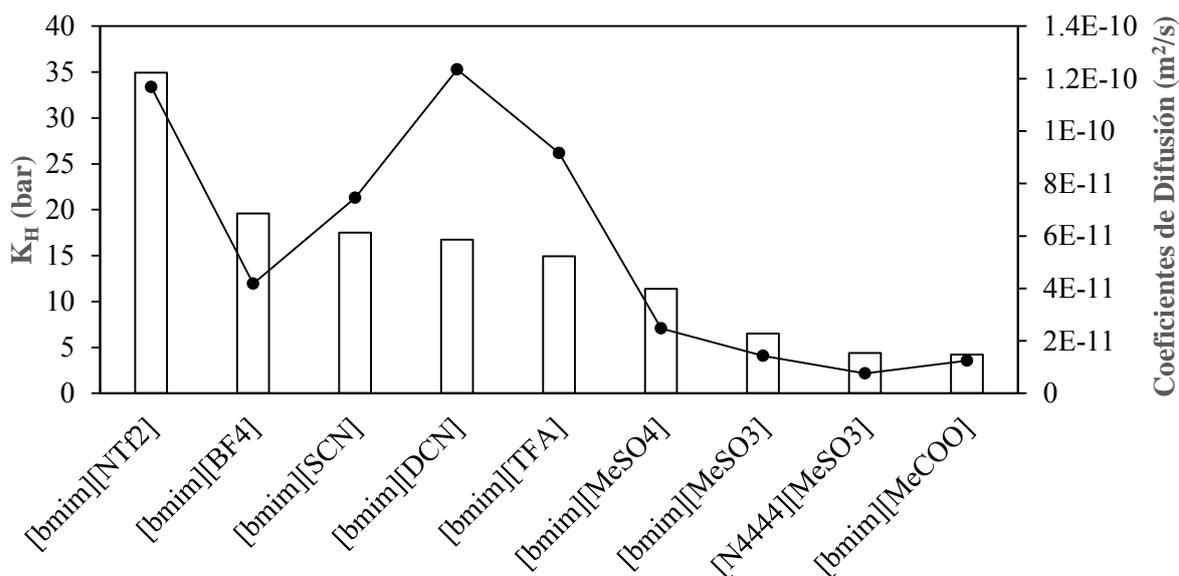


Figura 11: Constantes de Henry y coeficientes de difusión de los LIs seleccionados

En la **Figura 11** se muestran los LIs seleccionados en orden decreciente de valores de constantes de Henry, es decir los LIs que se encuentran a la derecha del gráfico son aquellos con mejores propiedades termodinámicas para la absorción de acetileno. Si bien se puede observar que aquellos con valores de constante de Henry más bajos son también los que presentan valores de coeficiente de difusión más bajo. Es importante señalar que la cinética de transferencia de materia puede limitar el alcance de las operaciones de separación basada en LIs debido a sus altos valores de viscosidad. Por ello, se han elegido tres LIs como son el [bmim][SCN], [bmim][DCN] y [bmim][TFA] que a pesar de ofrecer posibles solubilidades de acetileno más bajas presentan mejores propiedades de transporte. De tal forma que en la etapa de simulación de procesos se podrán comparar los resultados de LIs que presenten buenas propiedades termodinámicas para la absorción de acetileno, con aquellos que presenten unas buenas propiedades de transporte a pesar de no tener tan altas solubilidades.

Con el objetivo de comparar los disolventes seleccionados con el disolvente orgánico tradicional empleado en la industria se muestra la siguiente tabla:

Tabla 1: Propiedades termodinámicas, cinéticas y precio de los disolventes

	MW (g/mol)	K _H (bar) 298,15 K	Fracción másica 298,15K, 1 atm	μ (cP) 313 K	D (m ² /s) 313 K	Precio** (€/100mL)	Precio*** (€/ton)
[bmim][NTf ₂]	419,4	34,9	0,002	28,2 [28]	1,2·10 ⁻¹⁰	130	23.400
[bmim][BF ₄]	226,0	19,6	0,006	57,9 [28]	4,2·10 ⁻¹¹	72	12.960
[bmim][SCN]	197,3	17,51	0,008	30,3 [28]	7,4·10 ⁻¹¹	446	80.280
[bmim][DCN]	205,3	16,8	0,008	18,7 [28]	1,2·10 ⁻¹⁰	240	43.200
[bmim][TFA]	252,2	14,9	0,007	27,9 [30]	9,1·10 ⁻¹¹	119	21.420
[bmim][MeSO ₄]	250,3	11,4	0,010	102,6 [28]	2,5·10 ⁻¹¹	104	18.720
[bmim][MeSO ₃]	234,3	6,5	0,020	171,9*	1,4·10 ⁻¹¹	132	23.760
[N ₄₄₄₄][MeSO ₃]	337,6	4,4	0,022	391,8*	7,5·10 ⁻¹²	59	10.620
[bmim][MeCOO]	198,3	4,2	0,039	182,4 [28]	1,2·10 ⁻¹¹	110	19.800
DMF	73,1	4,5	0,091	0,7 [NIST]	2,0·10 ⁻⁹	5	900

*Los valores de viscosidad han sido calculados como corrección de los calculados con COSMO-RS debido a la ausencia de datos experimentales.

** Precios a escala de laboratorio recopilados de la página web de Sigma-Aldrich.

*** El precio por tonelada de los LIs se ha calculado conociendo el valor del DMF tanto de 100 mL como de 1 tonelada y realizando la relación de precios para una posible estimación del posible precio de los LIs en una futura producción a escala industrial.

Como se puede observar en la **Tabla 1**, al comparar las constantes de Henry de los LIs con las del DMF se puede observar que hay 3 LIs que pueden ser competitivos desde el punto de vista termodinámico con el DMF. A pesar de ello, si se calculan las solubilidades en términos másicos los resultados muestran que todos los LIs se encuentran bastante lejos del DMF desde el punto de vista termodinámico. Además, si se comparan los coeficientes de difusión de los LIs seleccionados con el del DMF para las mismas condiciones, se puede observar que su valor es uno o dos órdenes de magnitud más pequeño (dependiendo de cada caso) lo que quiere decir que en el plano cinético los LIs presentan aún una clara desventaja con respecto al disolvente orgánico tradicional empleado actualmente, debido a las elevadas viscosidades de los LIs, como se observa en la **Tabla 1**. Por último, analizando los precios de los LIs se puede observar que aquel [bmim][MeCOO] con mejores propiedades termodinámicas para la absorción de acetileno es uno de los LIs más caros actualmente. Además, es posible comprobar que el hecho de que el disolvente orgánico tradicional como el DMF sea un disolvente producido a escala industrial hace que los precios de los LIs aún no sean competitivos.

5.2 Simulación de procesos

5.2.1 Validación del procedimiento de cálculo

Se ha realizado un estudio comparativo entre los datos experimentales y los obtenidos mediante el procedimiento de cálculo del modelo COSMOSAC para los LIs de los que se tienen datos experimentales en bibliografía y para el disolvente tradicional de referencia empleado (DMF). Se compararon las isothermas de absorción acetileno-LI medidas experimentalmente y publicadas en bibliografía con las calculadas mediante el modelo COSMOSAC del simulador Aspen Plus. En todos los casos se ha realizado la validación del modelo COSMOSAC para los tres códigos que el simulador presenta. El primero de ellos (número 1) fue desarrollado por Lin y Sandler en el año 2002. El segundo de ellos es el modelo COSMO-RS desarrollado por Klamt en el año 1995 [31]. Por último el tercer código es una modificación del primer código llevada a cabo por P. M. Mathias. Con el fin de valorar la calidad del cálculo, se comprobó el error mediante la siguiente ecuación:

$$Error = \frac{100}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{|x_i^{calc} - x_i^{exp}|}{x_i^{exp}} \quad (4)$$

En la siguiente tabla se presentan los resultados en los cálculos de solubilidad:

Tabla 2: Errores en las solubilidades calculadas (COSMOSAC) y experimentales

Líquido Iónico	Rangos de presión (kPa)	Modelo COSMOSAC	Error (%)	Referencia
[bmim][TFA]	12-70	1	320	[15]
		2	4	
		3	17	
[bmim][BF ₄]	13-70	1	350	[15]
		2	5	
		3	12	
[bmim][NTf ₂]	13-80	1	250	[15]
		2	8	
		3	15	
[bmim][MeCOO]	9-60	1	300	[7, 15]
		2	6	
		3	15	
DMF	13-101,3	1	85	[32]
		2	2	
		3	3	

Lo que más llama la atención observando la **Tabla 2** es el alto error en el cálculo cuando se emplea el primer código del modelo llegando a errores notablemente superiores al 100%. En el caso de los códigos 2 y 3 se tienen errores más razonables que en ningún caso superan el 20%

siendo el modelo 2 el que mejor predice las solubilidades estudiadas. Por tanto, se ha decidido realizar los cálculos empleando el paquete COSMOSAC con el código 2 ya que es el que menores errores presenta.

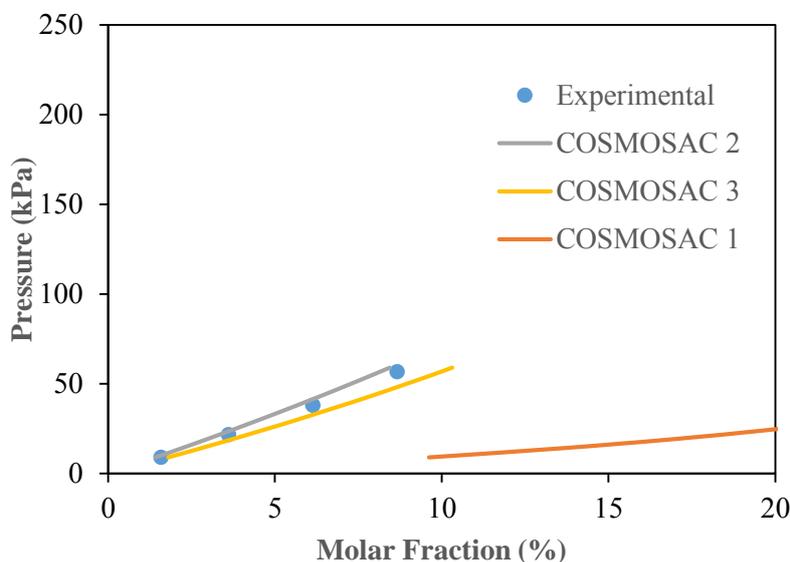


Figura 12: Comparación datos solubilidad experimentales y calculados con los tres modelos de COSMOSAC para el [bmim][MeCOO]

En la **Figura 12** se pueden ver las solubilidades a distintas presiones parciales de acetileno para el LI [bmim][acetato] como se puede observar el modelo COSMOSAC 1 no representa bien la solubilidad determinada experimentalmente, mientras que los modelos 2 y 3 la representan razonablemente bien para el rango de presiones estudiado experimentalmente. Por ello, como se confirmó con los errores se ha decidido emplear el modelo COSMOSAC 2 para el resto de cálculos del proyecto.

5.2.2 Estudio termodinámico de los LIs seleccionados

En primer lugar en la parte de simulación de procesos se ha realizado un estudio termodinámico de los LIs que han sido seleccionados en los apartados anteriores de este proyecto. Para ello, se ha simulado una columna de absorción RadFrac en el simulador comercial Aspen Plus en modo equilibrio y en las condiciones de operación comentadas anteriormente. De esta forma se pretenden comparar las recuperaciones obtenidas para cada LI con las obtenidas en el caso del disolvente tradicional (DMF) barriendo distintos caudales de líquido.

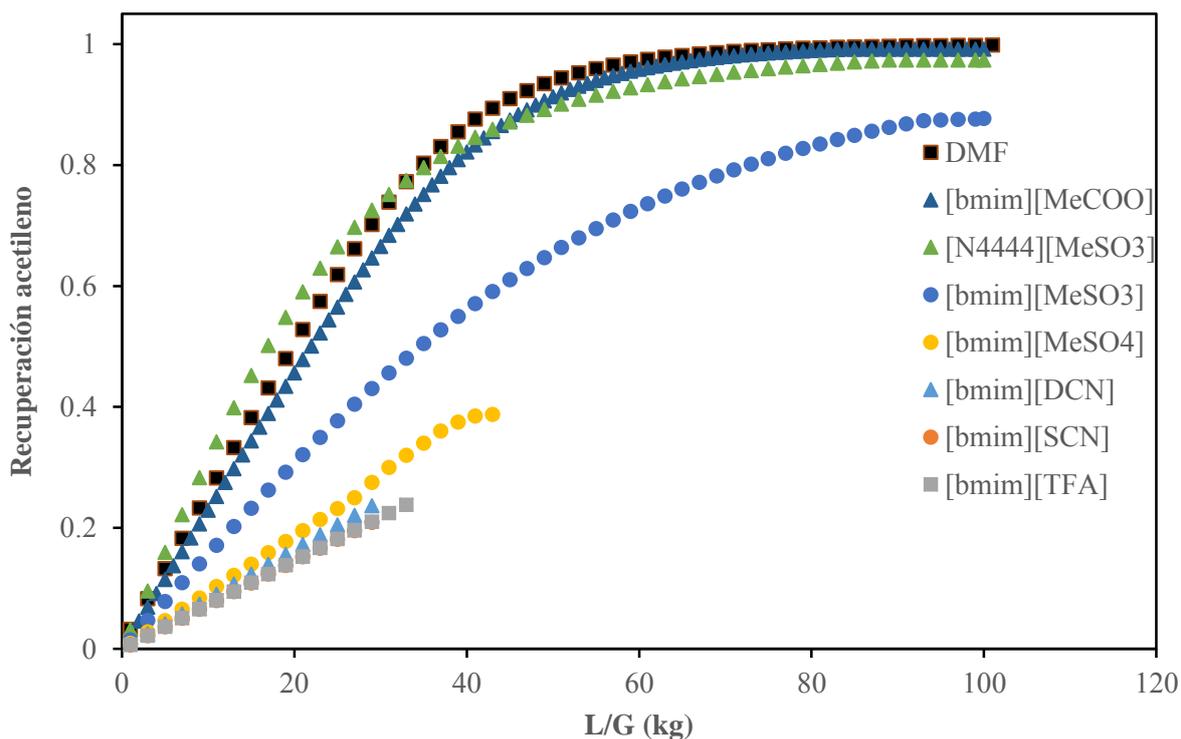


Figura 13: Recuperación de acetileno frente a L/G en unidades másicas para los LIs seleccionados y DMF

En la **Figura 13** muestra la representación de las recuperaciones obtenidas para todos los LIs para cada caudal de líquido empleado en unidades másicas. Llama la atención que en la mayor parte de los casos no se consiguen recuperaciones competitivas con el DMF. Comenzando con los LIs que arrojan peores resultados se puede observar que en el mejor de los casos empleando un anión del tipo “sulfato” se consiguen recuperaciones de hasta un 40%, bastante alejado de los valores del 99% de recuperación que se consiguen en la operación de absorción con DMF en la industria química. Además, es notable destacar que no se han conseguido barrer todos los caudales de líquido como en el resto de casos debido a que el propio simulador detecta potenciales problemas fluidodinámicos debido a los elevados L/G. A continuación, siguiendo con los aniones “sulfonato” se puede observar que empleando el catión “imidazolio” se llegan a recuperaciones del 87%, notablemente mayores que las obtenidas en el resto de casos anteriores. En el caso de emplear el catión “amonio” con el mismo anión se llegan a recuperaciones del 97%, valor muy cercano al alcanzado con el DMF. Por último, estudiando el caso del [bmim][MeCOO] se puede observar que se alcanzan recuperaciones de hasta el 99,8%, igual que en el caso del DMF lo que quiere decir que puede ser catalogado como un LI competitivo en términos termodinámicos para la absorción de acetileno. Merece la pena

destacar que los resultados para los aniones $[\text{NTf}_2]^-$ y $[\text{BF}_4]^-$ no han sido mostrados en la figura debido a que se obtienen recuperaciones muy inferiores a las obtenidas para el resto de casos.

Debido a que en la operación industrial de absorción de acetileno empleando DMF se alcanzan recuperaciones de prácticamente el 100% (tecnología de recuperación de acetileno *Linde*), los únicos LIs que podrían ser competitivo para la operación desde el punto de vista termodinámico son el $[\text{bmim}][\text{MeCOO}]$ y el $[\text{N}_{4444}][\text{MeSO}_3]$ quedando el resto de LIs lejos del grado de separación deseado.

Además, con el objetivo de elegir el número de etapas necesario para la separación deseada en el diseño de la columna de absorción se han determinado el número de etapas necesarias para lograr recuperaciones del 99% y del 80% para las distintas relaciones L/G con los absorbentes $[\text{bmim}][\text{MeCOO}]$, $[\text{N}_{4444}][\text{MeSO}_3]$ y DMF en modo equilibrio.

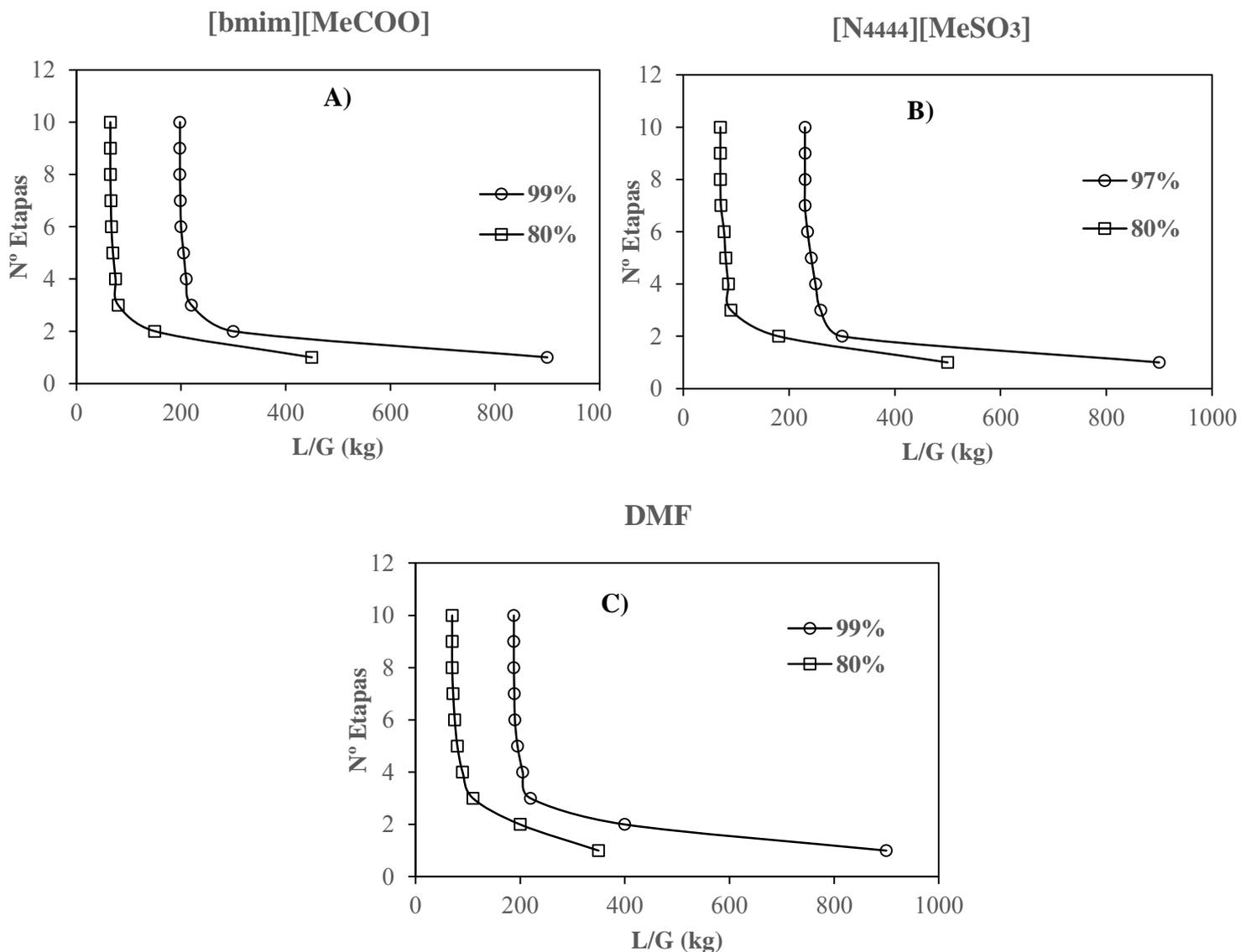


Figura 14: Número de etapas necesarias frente a relación L/G para A) $[\text{bmim}][\text{MeCOO}]$ B) $[\text{N}_{4444}][\text{MeSO}_3]$ y C) DMF

Como se puede observar en la **Figura 14**, desde el punto de vista termodinámico la cantidad de líquido necesaria para alcanzar una recuperación del 99% es muy próxima entre el LI [bmim][MeCOO] y el DMF aunque ligeramente inferiores en el caso de emplear DMF. Lo que indica que termodinámicamente este LI puede ser competitivo con el absorbente tradicional. Además se incluye la curva del 80% de recuperación debido a las limitaciones cinéticas que se esperan en el caso de emplear LI para la operación. Para el caso del [N₄₄₄₄][MeSO₃], se ha analizado el número de etapas y caudales necesarios para alcanzar una recuperación del 97% (máxima capacidad del LI como se ha visto en el apartado anterior). En el caso del 80%, los caudales necesarios para llevar a cabo la separación son ligeramente superiores a los necesarios para los otros dos casos.

5.2.3 Estudio cinético de la operación de absorción

Con los LIs seleccionados del apartado anterior se ha realizado una evaluación del posible control cinético de la operación de absorción de acetileno en columna de relleno comercial utilizando LIs y DMF como disolventes. Para ello, se han realizado dos estudios: en primer lugar se ha realizado un barrido de las relaciones L/G tanto en modo equilibrio como en modo Rate-Based para poder ser comparado entre sí las recuperaciones obtenidas y en segundo lugar se ha realizado un barrido de distintas temperaturas en la columna de absorción obteniendo las recuperaciones de acetileno para los dos modos de operación de igual forma que en el caso anterior. En todos los casos se ha empleado como referencia 1 etapa de equilibrio y 1 metro de altura de relleno.

Comenzando por la primera parte en la cual se ha un estudio de sensibilidad variando distintos caudales de líquido para todo el rango de recuperaciones. A la vista de los resultados arrojados por la **Figura 15** y comparando las tres figuras, se puede observar que en el caso del LI [bmim][MeCOO], la cinética influye en la operación de absorción (aunque no en gran medida) cuando se introducen a la columna altos caudales de líquido, si bien en el caso del disolvente tradicional DMF apenas se tiene un control cinético en la operación. En el caso del [N₄₄₄₄][MeSO₃], la operación de absorción parece presentar aún mayores limitaciones cinéticas que en el caso del [bmim][MeCOO]. Estos resultados son los esperados después del estudio de la **Tabla 1** en el apartado 5.1 del proyecto en el cual debido a las diferencias en los valores de viscosidad (y por consiguiente los valores de difusividad) entre los LIs y el DMF se esperaba una influencia de la cinética en la operación de absorción.

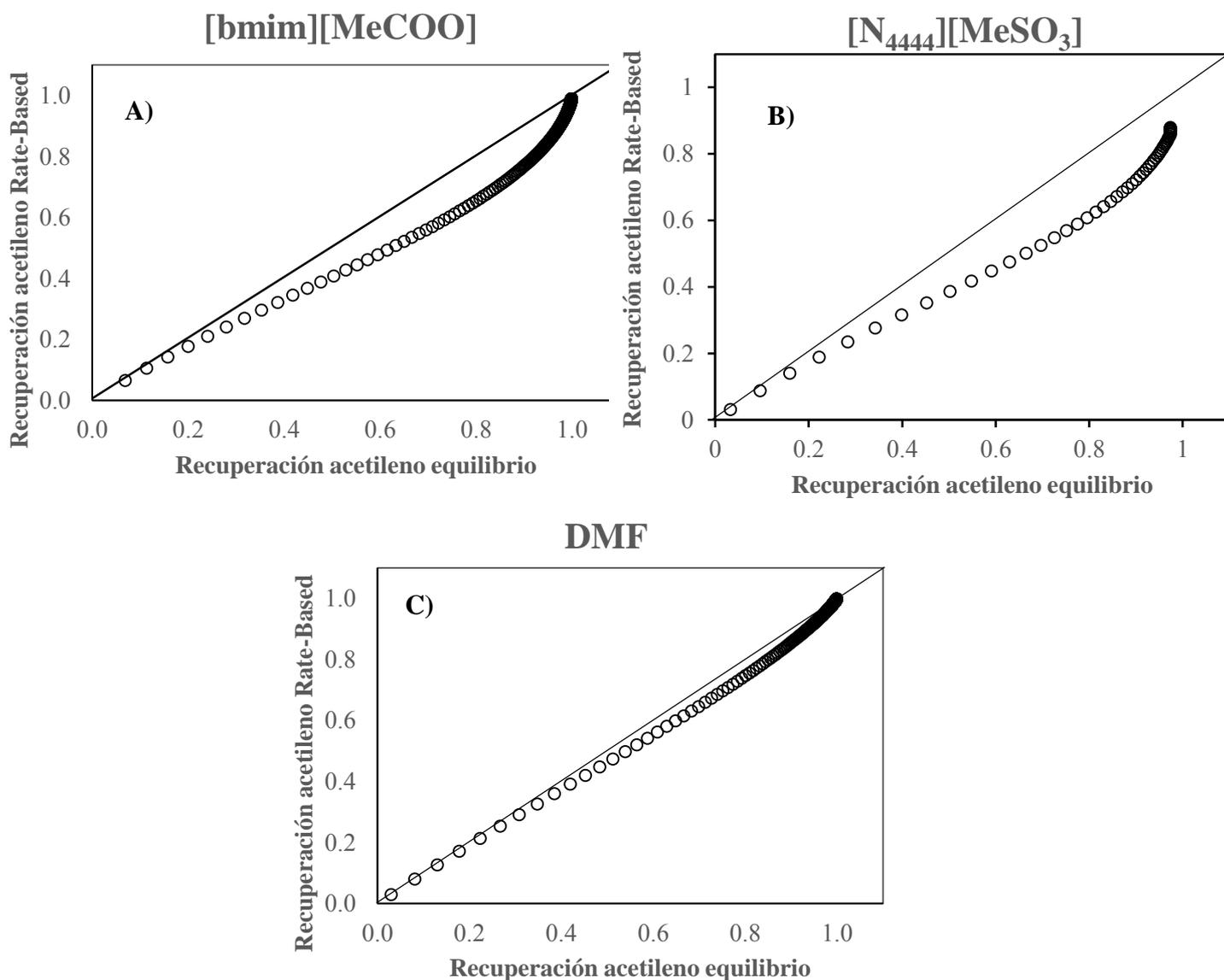


Figura 15: Recuperaciones en modo equilibrio vs rate-based para A) [bmim][MeCOO], B) DMF y C) [N₄₄₄₄][MeSO₃]

Con motivo de analizar la influencia de la temperatura tanto en la cinética como en la termodinámica del proceso se ha realizado un análisis de sensibilidad variando temperaturas desde 10 °C hasta 90 °C para asegurar que no se produce la descomposición del mismo (a altas temperaturas).

En la **Figura 16** se corroboran los resultados de cinética esperados. En el caso de los LIs a temperaturas bajas existe un importante control cinético de la operación de absorción (hasta los 60 °C) y a medida que la temperatura se aumenta se comienzan a alcanzar recuperaciones más próximas a las del equilibrio. Observando la figura se puede ver que la tendencia de las recuperaciones tenderá a igualarse a temperaturas más altas. A pesar de ello, el motivo por el cual no se han estudiado temperaturas mayores a 90 °C es que los LIs estudiados pueden sufrir

descomposición térmica a temperaturas superiores a 90 °C [33]. En el caso del DMF se corrobora lo comentado anteriormente, la influencia de la cinética en la operación es mucho menor que en el caso del LI obteniéndose recuperaciones muy próximas a las del equilibrio especialmente a altas temperaturas.

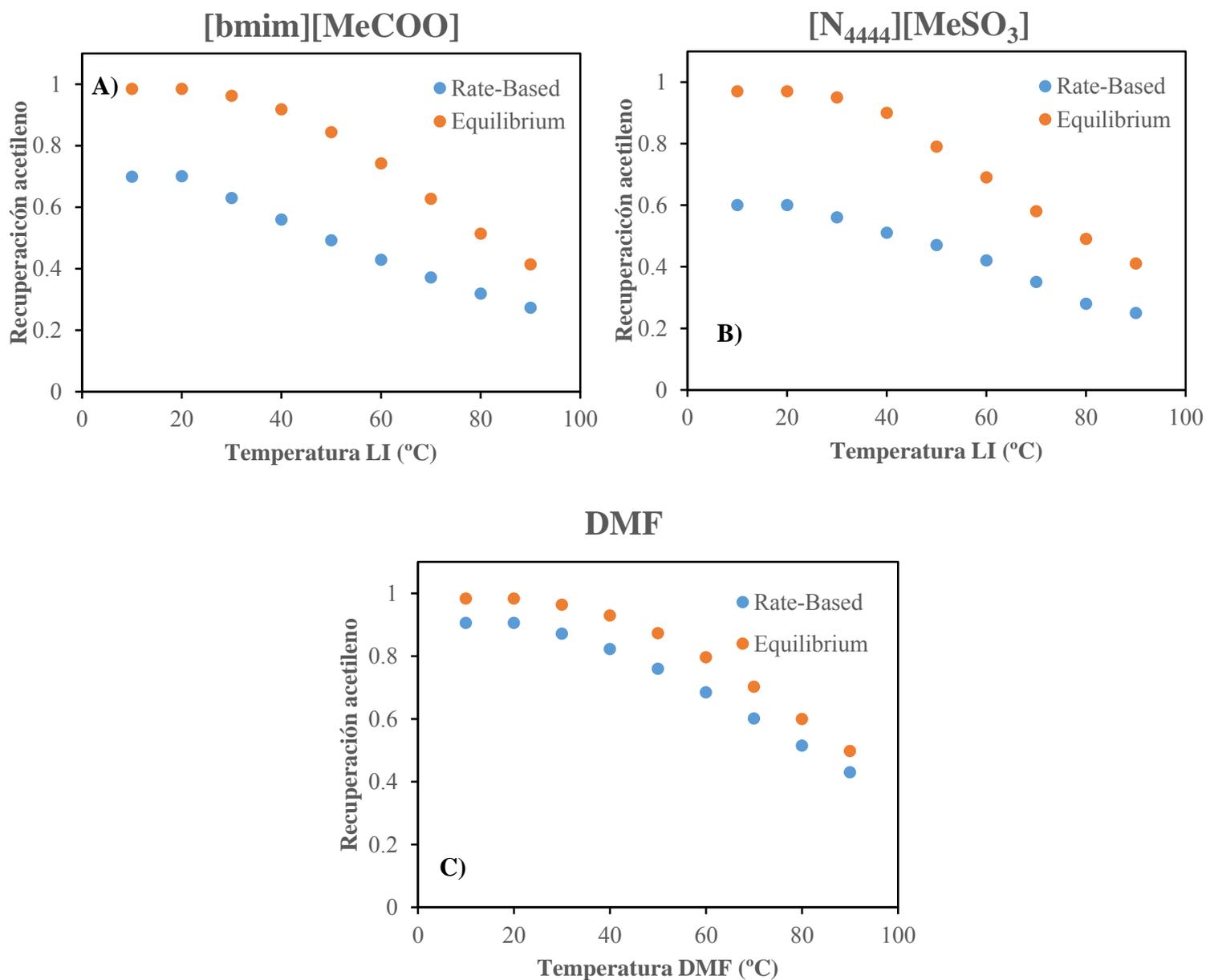


Figura 16: Recuperación de acetileno frente a temperatura de operación para **A)** [bmim][MeCOO] y **B)** [N₄₄₄₄][MeSO₃] y **C)** DMF

Además, este hecho se puede comprobar atendiendo a las alturas equivalentes por piso teórico (HETP) estimadas fijando la capacidad de la columna en un 65% y un caudal de líquido de 800 kg/h para los dos casos:

Tabla 3: HETP para los dos absorbentes estudiados a dos temperaturas

Temperatura (°C)	HETP [bmim][MeCOO] (m)	HETP [N4444][MeSO ₃] (m)	HETP DMF (m)
30	0,72	0,85	0,17
90	0,39	0,45	0,13

De los datos extraídos de la **Tabla 3** se puede corroborar lo comentado anteriormente, es decir la cinética de transferencia de materia tiene menor influencia empleando el DMF (menores valores de HETP). Comparando los dos LIs se puede observar que en el caso del [N4444][MeSO₃] las HETPs son mayores lo que quiere decir que la eficiencia de la separación es más baja por una menor eficacia del relleno en las condiciones de operación. Esto es debido principalmente a la diferencia de viscosidades tanto entre los dos LIs como con el DMF. Pasando a comparar las temperaturas, cuando estas son bajas los valores de HETP son mayores (la eficiencia de cada etapa es menor) mientras que a temperaturas más altas los valores de HETP son menores (mejor eficiencia de separación).

Se ha decidido descartar el LI [N4444][MeSO₃] para las etapas posteriores ya que tanto termodinámica como cinéticamente presenta peores propiedades que los otros dos absorbentes estudiados.

5.2.4 Diseño de columnas de absorción de acetileno

Para el diseño de las columnas de absorción de acetileno se emplearán como referencia los caudales de líquido extraídos del estudio termodinámico de la operación (apartado 5.2.2 del proyecto). En primer lugar, es importante destacar que empleando el modo Rate-Based no es posible alcanzar recuperaciones del 99% con caudales de líquido moderados que no sequen la columna de gas para el caso del LI.

Por tanto, se ha fijado una recuperación del 80% (que también ha sido estudiada en el apartado termodinámico) de acetileno para el diseño de la columna. La estrategia de investigación ha sido evaluar el efecto de la relación L/G sobre: i) Cálculo del diámetro de columna necesario para que con el caudal de líquido alimentado a la columna no se obtengan grados de inundación de más del 65%; y ii) Cálculo de la altura de la columna necesaria para alcanzar la separación del 80%. En la siguiente figura se muestran los resultados obtenidos tanto para el LI como para el DMF:

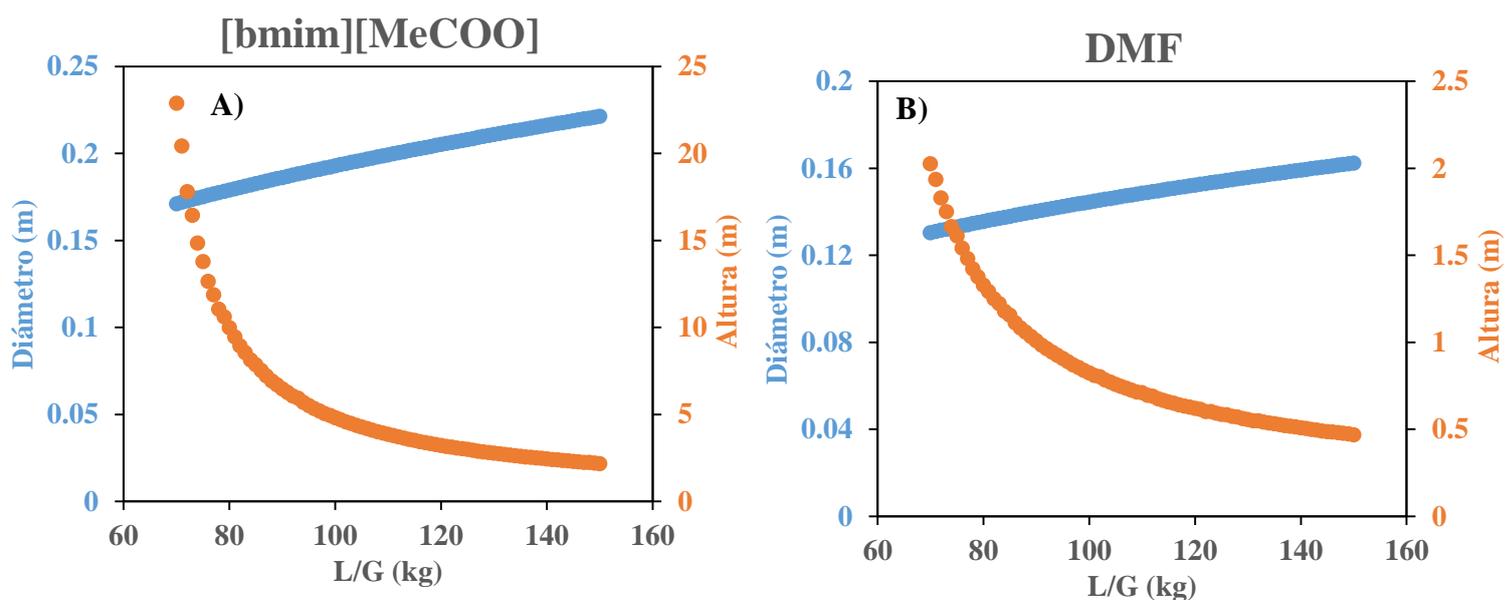


Figura 17: Diseño de columnas de absorción para A) [bmim][MeCOO] y B) DMF

Analizando la **Figura 17**, en primer lugar se puede observar que los se han estudiado los mismos caudales de líquido para los dos casos. Comenzando con el diámetro, se puede observar que en el caso del LI se obtienen diámetros desde 17 a 22 cm, mientras que en el caso del DMF se tienen diámetros desde 13 a 17 cm. A pesar de que las diferencias no son muy grandes, se pueden atribuir al mayor valor de viscosidad que el LI posee con respecto al DMF y de esa forma necesitar una columna más ancha para no superar el valor del 65% de capacidad del relleno fijado. De esa forma, se podido calcular la pérdida de carga por metro de relleno, teniéndose valores de entre 0,8 y 1,2 mbar/m, valores que entran dentro de los valores típicos de la industria (0,2-6 mbar/m) [34]. Además merece la pena destacar que para la selección del tamaño de relleno en cada columna se ha recurrido a bibliografía [34] y se ha establecido la relación $D_{\text{columna}}/D_{\text{relleno}} \approx 10$ en todos los casos, variando el tamaño de relleno de 15 a 25 mm. En el caso de las alturas, las diferencias son aún mayores. Con el LI se obtienen alturas desde 2 a 22 metros, mientras que en el caso del DMF desde 0,5 a 2 metros de altura. Se puede notar que se tienen un orden de magnitud de diferencia entre los dos disolventes para alcanzar el mismo grado de separación. Estas diferencias se atribuyen directamente a las limitaciones cinéticas que el LI posee con respecto al DMF ya que en el caso de trabajar en modo equilibrio se obtienen recuperaciones de acetileno muy similares en los dos casos.

Por último, con el objetivo de conocer si las dimensiones de las columnas diseñadas entran dentro de los valores típicos de la industria se recurre a bibliografía [34] para conocer que en columnas de absorción las relaciones altura/radio están entre 1 y 30. De esa forma se puede

concluir que para el caso del LI las columnas que entran dentro del rango industrial son las que se encuentra en el rango de relaciones L/G de: $120 < L/G < 150$, mientras que para el caso del DMF: $71 < L/G < 150$.

Los resultados obtenidos en el estudio de la operación de absorción de acetileno indican que los LIs no presentan claras ventajas para la separación de acetileno respecto al disolvente convencional DMF. Sin embargo, el análisis de la corriente de gas tratado indica pérdidas de un 0,2% del disolvente orgánico volátil, mientras que éstas son nulas para el LI, que presenta una despreciable volatilidad.

5.2.4 Modelización de la operación de desorción

En primer lugar, la estrategia a seguir ha sido regenerar el absorbente agotado mediante una operación de destilación flash a 313 K, evaluando un rango de presiones de 10^{-4} - 0,1 atm, con objeto de estudiar las composiciones de los componentes a la salida (productos), así como recuperaciones de los mismos y costes energéticos asociados.

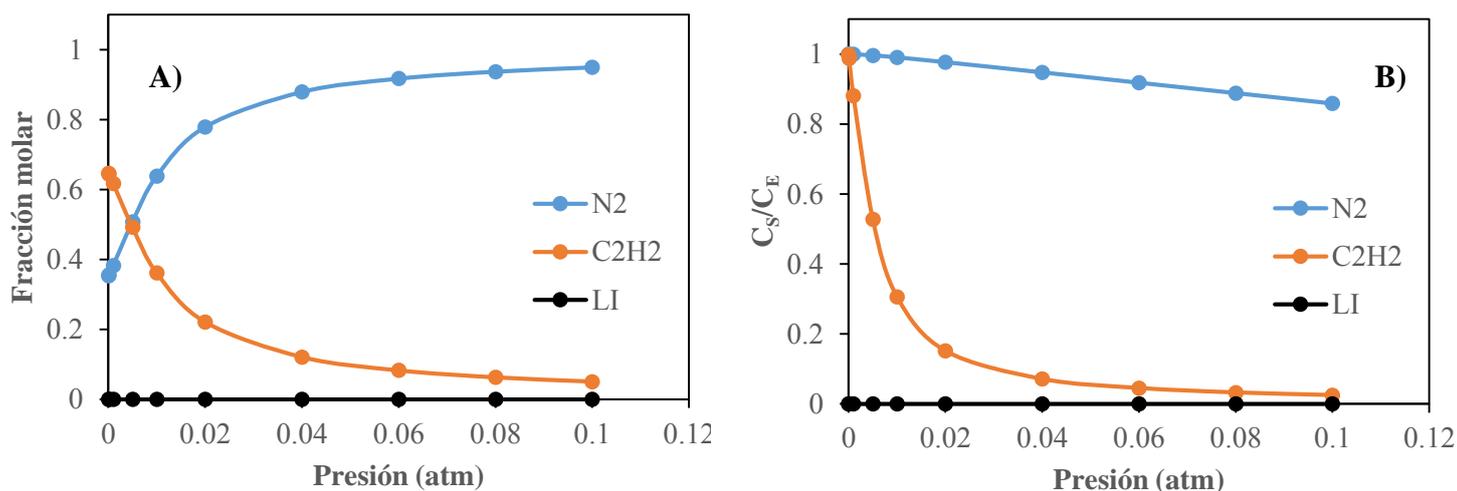


Figura 18: A) Composiciones en la corriente de salida y B) relación de caudales de los componentes entre la salida y la entrada en función de la presión para el LI [bmim][MeCOO] a 313K

Observando la **Figura 18** y comenzando analizando el componente acetileno, se puede observar en la figura A) que a medida que se disminuye la presión en el regenerador se alcanza una mayor composición de acetileno en la corriente de salida coincidiendo el máximo en un 62% a una presión de 10^{-4} atm que coincide con una relación de caudales del 100% como puede observarse en la figura B), lo que quiere decir que todo el acetileno absorbido se está recuperando por esa corriente. Además, fijándose en las composiciones de LI (0%) en todos los casos se puede decir que no se tiene pérdida de disolvente y que la composición de la corriente restante se corresponde al N₂ como puede observarse en ambas gráficas.

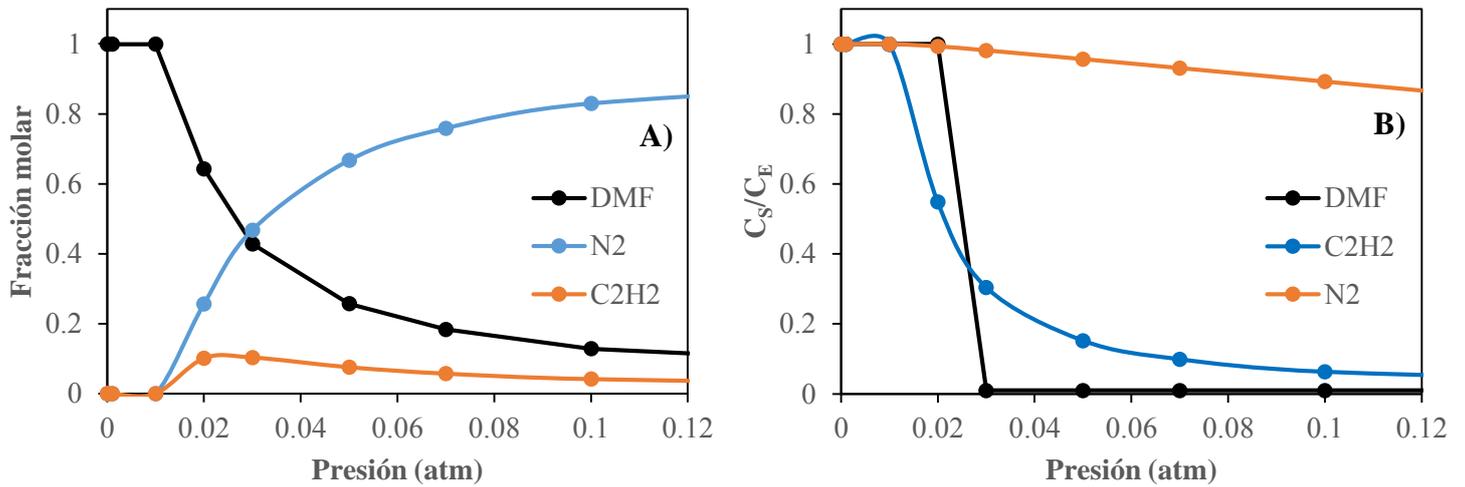


Figura 19: A) Composiciones en la corriente de salida y **B)** relación de caudales de los componentes entre la salida y la entrada en función de la presión para el DMF a 313K

Por el contrario, observando la **Figura 19** y analizándola de la misma forma se puede observar que una disminución de la presión no conlleva un aumento de la pureza de acetileno en la corriente de salida. De hecho, una disminución de la presión favorece la evaporación del disolvente DMF junto al acetileno y el N₂ que lleva absorbido, hasta una presión de 0,02 atm la evaporación es parcial pero si se reduce aún más la presión el disolvente DMF se evapora en su totalidad teniendo una pérdida del disolvente del 100% por la corriente producto, lo que se traduce directamente en la imposibilidad de recircular el disolvente regenerado a la columna de absorción. A continuación se ha analizado la regeneración en términos de potencia eléctrica necesaria en la operación de vacío en la columna de destilación simple.

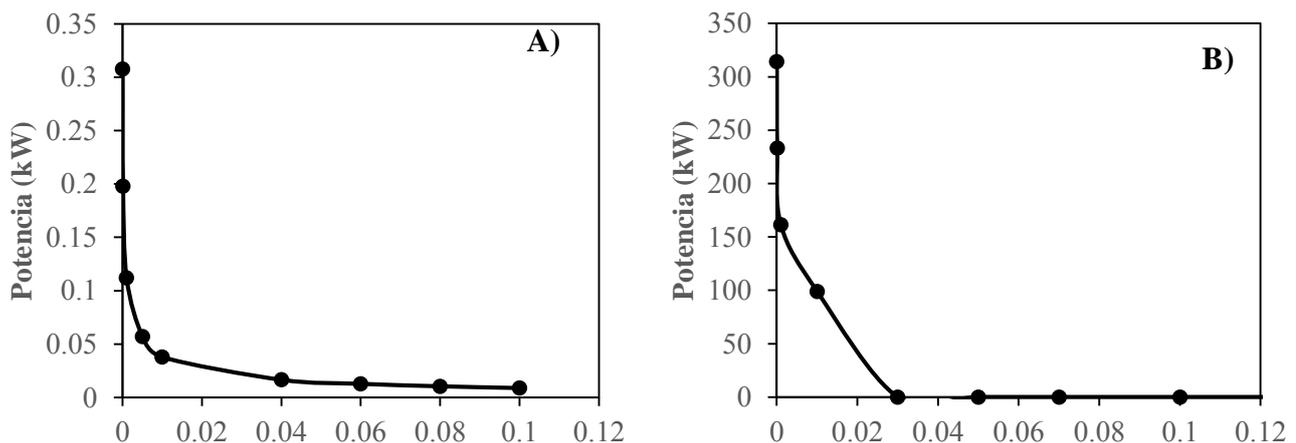


Figura 20: Consumos energéticos en términos de potencia consumida para A) [bmim][MeCOO] y B) DMF

Si se analizan los perfiles de la **Figura 20** se puede observar que los consumos energéticos en la operación de vacío para la regeneración del disolvente en el caso del disolvente tradicional DMF son 3 órdenes de magnitud superiores al caso de emplear LI como absorbente. Esto es

debido principalmente a la gran pérdida de disolvente en el caso del DMF y a la nula pérdida en el caso del LI. Esto hace que la operación de regeneración empleando LI sea mucho más sencilla (evita el tren de columnas de destilación criogénica usado en el proceso industrial con DMF) y menos costosa en términos energéticos.

Se ha evaluado también una desorción por destilación simple mediante incremento de la temperatura de 50 a 150 °C aunque teniendo en cuenta la limitación de la temperatura de descomposición del LI a 90 °C, pero es descartada debido a que se llegan a temperaturas muy altas en el desorbedor, superando en el caso del LI la temperatura de descomposición del mismo y llegando a purzas no superiores al 18% en el caso del LI y del 4% en el caso del DMF. Las gráficas tanto de purzas de acetileno obtenidas como de consumos energéticos en la operación de calentamiento se pueden ver en el Anexo II.

6. CONCLUSIONES

En el presente proyecto se ha evaluado la absorción de acetileno mediante LIs como alternativa al empleo de disolventes orgánicos tradicionales como el DMF. Para ello se ha empleado simultáneamente el simulador molecular COSMO-RS y el simulador de procesos Aspen Plus. Durante el desarrollo del mismo se han llegado a las siguientes conclusiones:

La selección de LIs para la absorción de acetileno es importante ya que se tienen diferencias de entre uno y dos órdenes de magnitud en los valores de constantes de Henry siendo el rango de las mismas de 1-90 bar. Además, los aniones tienen una mayor influencia en la operación que los cationes, siendo aquellos más básicos los que mejores propiedades para la absorción de acetileno presentan. Este hecho es debido a la formación de enlaces de hidrógeno entre el soluto y el anión. Se han propuesto LIs comerciales competitivos con el DMF desde el punto de vista termodinámico (K_H) si bien el elevado peso molecular de los LIs y sus desfavorables propiedades de transporte pueden limitar el alcance de la separación.

La modelización del proceso de absorción arroja que el único LI competitivo desde el punto de vista termodinámico con el DMF es el [bmim][MeCOO] llegando a recuperaciones del 99% en las condiciones estudiadas con consumos de disolvente próximas al empleo de DMF. Además, los resultados indican que la operación de absorción presenta un alto control cinético que no se observa en el caso de emplear DMF. Este hecho es evidente a bajas temperaturas y menor a temperaturas más altas.

Por otro lado, se obtienen columnas de absorción de dimensiones mucho mayores cuando la operación se realiza con el LI [bmim][MeCOO] debido principalmente a la influencia de la

cinética en la operación (hace llevar a alturas de columna mayores para una misma separación) aunque viables a escala planta piloto. Todos estos resultados indican que los LIs pueden no resultar competitivos en la operación de absorción de acetileno. Sin embargo, en la operación de desorción el LI presenta ciertas ventajas respecto a su competidor. Analizando dicha operación para el caso del LI, se llegan a purzas de acetileno del 64% y sin pérdida de disolvente en la corriente producto mientras que para el caso del DMF la operación de regeneración es más compleja teniendo un máximo de pureza de acetileno del 10%, con una gran pérdida de disolvente y consumos energéticos mucho mayores.

7. BIBLIOGRAFÍA

1. Wang, X.X., et al., *Theoretical and Experimental Studies on Acetylene Absorption in a Polytetrafluoroethylene Hollow-Fiber Membrane Contactor*. Chemical Engineering & Technology, 2015. **38**(2): p. 215-222.
2. Sundaram, K.M., M.M. Shreehan, and E.F. Olszewski, *Ethylene*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
3. Molero, H., B.F. Bartlett, and W.T. Tysoe, *The hydrogenation of acetylene catalyzed by palladium: Hydrogen pressure dependence*. Journal of Catalysis, 1999. **181**(1): p. 49-56.
4. Zhang, Z., S. Xiang, and B. Chen, *Microporous metal-organic frameworks for acetylene storage and separation*. CrystEngComm, 2011. **13**(20): p. 5983-5992.
5. Huang, W., et al., *Selective hydrogenation of acetylene in the presence of ethylene on zeolite-supported bimetallic catalysts*. Journal of Catalysis, 2007. **246**(1): p. 40-51.
6. Lee, J.M., et al., *Selective removal of acetylenes from olefin mixtures through specific physicochemical interactions of ionic liquids with acetylenes*. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010. **12**(8): p. 1812-1816.
7. Zhao, X., et al., *Design and screening of ionic liquids for C₂H₂/C₂H₄ separation by COSMO-RS and experiments*. AIChE Journal, 2015. **61**(6): p. 2016-2027.
8. Shirazian, S., A. Moghadassi, and S. Moradi, *Numerical simulation of mass transfer in gas-liquid hollow fiber membrane contactors for laminar flow conditions*. Simulation Modelling Practice and Theory, 2009. **17**(4): p. 708-718.
9. Wen, H.-M., et al., *High acetylene/ethylene separation in a microporous zinc(ii) metal-organic framework with low binding energy*. Chemical communications (Cambridge, England), 2016. **52**(6): p. 1166-9.
10. Bloch, E.D., et al., *Hydrocarbon Separations in a Metal-Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites*. Science, 2012. **335**(6076): p. 1606-1610.
11. Robin, D.R. and R.S. Kenneth, *Preface*, in *Ionic Liquids*. 2002, American Chemical Society. p. xiii-xiv.
12. Huddleston, J.G., et al., *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*. Green Chemistry, 2001. **3**(4): p. 156-164.
13. Wilkes, J.S., P. Wasserscheid, and T. Welton, *Introduction*, in *Ionic Liquids in Synthesis*. 2008, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. p. 1-6.
14. Anderson, J.L., J.K. Dixon, and J.F. Brennecke, *Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids*. Accounts of Chemical Research, 2007. **40**(11): p. 1208-1216.

15. Palgunadi, J., et al., *Ionic liquids for acetylene and ethylene separation: Material selection and solubility investigation*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2010. **49**(2): p. 192-198.
16. Xing, H., et al., *Molecular dynamics simulation study on the absorption of ethylene and acetylene in ionic liquids*. Industrial and Engineering Chemistry Research, 2013. **52**(26): p. 9308-9316.
17. Bedia, J., et al., *Optimized ionic liquids for toluene absorption*. AIChE Journal, 2013. **59**(5): p. 1648-1656.
18. Ferro, V.R., et al., *Integration of COSMO-based methodologies into commercial process simulators: Separation and purification of reuterin*. Aiche Journal, 2012. **58**(11): p. 3404-3415.
19. Ruiz, E., et al., *Evaluation of ionic liquids as absorbents for ammonia absorption refrigeration cycles using COSMO-based process simulations*. Applied Energy, 2014. **123**: p. 281-291.
20. Palomar, J., et al., *Task-specific ionic liquids for efficient ammonia absorption*. Separation and Purification Technology, 2011. **82**(1): p. 43-52.
21. Gonzalez-Miquel, M., J. Palomar, and F. Rodriguez, *Selection of ionic liquids for enhancing the gas solubility of volatile organic compounds*. Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(1): p. 296-306.
22. Klamt, A., F. Eckert, and W. Arlt, *COSMO-RS: An Alternative to Simulation for Calculating Thermodynamic Properties of Liquid Mixtures*, in *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering, Vol 1*, J.M. Prausnitz, M.F. Doherty, and R.A. Segalman, Editors. 2010, Annual Reviews: Palo Alto. p. 101-122.
23. Bedia, J., et al., *Screening ionic liquids as suitable ammonia absorbents on the basis of thermodynamic and kinetic analysis*. Separation and Purification Technology, 2012. **95**: p. 188-195.
24. de Riva, J., et al., *Aspen Plus supported conceptual design of the aromatic-aliphatic separation from low aromatic content naphtha using 4-methyl-N-butylpyridinium tetrafluoroborate ionic liquid*. Fuel Processing Technology, 2016. **146**: p. 29-38.
25. Ferro, V.R., et al., *Introducing process simulation in ionic liquids design/selection for separation processes based on operational and economic criteria through the example of their regeneration*. Separation and Purification Technology, 2012. **97**: p. 195-204.
26. Ruiz, E., et al., *Interactions of Ionic Liquids and Acetone: Thermodynamic Properties, Quantum-Chemical Calculations, and NMR Analysis*. The Journal of Physical Chemistry B, 2013. **117**(24): p. 7388-7398.
27. Wilke, C.R. and P. Chang, *CORRELATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS IN DILUTE SOLUTIONS*. Aiche Journal, 1955. **1**(2): p. 264-270.
28. de Riva, J., et al., *Statistical Refinement and Fitting of Experimental Viscosity-to-Temperature Data in Ionic Liquids*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014. **53**(25): p. 10475-10484.
29. Ambrose, D. and R. Townsend, *Vapour pressure of acetylene*. Transactions of the Faraday Society, 1964. **60**(0): p. 1025-1029.
30. Li, W., et al., *Effect of Water and Organic Solvents on the Ionic Dissociation of Ionic Liquids*. The Journal of Physical Chemistry B, 2007. **111**(23): p. 6452-6456.
31. Klamt, A., *Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(7): p. 2224-2235.
32. Shenderei, E.P. and F.P. Ivanovskii, *SOLUBILITY OF CARBON DIOXIDE IN AQUEOUS DIMETHYLFORMAMIDE SOLUTIONS AT LOW TEMPERATURES*. Zhurnal Fizicheskoi Khimii, 1963. **37**(9): p. 2125-2127.
33. Maton, C., N. De Vos, and C.V. Stevens, *Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools*. Chemical Society Reviews, 2013. **42**(13): p. 5963-5977.
34. Ulrich, G.D. and P.T. Vasudevan, *Chemical engineering: process design and economics; a practical guide*. 2004: Process Publ.

ANEXO I: Nomenclatura de cationes y aniones

Tabla 4: Nomenclatura cationes y aniones del proyecto

Abrev Cación	Cación Completo	Abrev Anión	Anión Completo
choline	(2-hidroxietyl)-trimetil amonio	Cl	cloruro
opyr	1-octilpirrolidinio	MeCOO	acetato
hxypr	1-hexilpirrolidinio	MeSO ₃	metanosulfonato
bpyr	1-butilpirrolidinio	(Et) ₂ PO ₄	dietilfosfato
EtOHmim	1-(2-hidroxietyl)-3-metilimidazolio	(Me) ₂ PO ₄	dimetilfosfato
emim	1-etil-3-metilimidazolio	tolSO ₃	toluenosulfonato
epy	1-etilpiridinio	MeSO ₄	metilsulfato
mmim	1,3-Dimetilimidazolio	EtSO ₄	etilsulfato
bmim	1-butil-3-metilimidazolio	SCN	tiocianato
dcmim	1-decil-3-metilimidazolio	TFA	trifluoroacetato
omim	1-octil-3-metilimidazolio	BF ₄	tetrafluoroborato
hxypr	1-hexilpiridinio	DCN	dicianamida
1e3mpy	1-etil-3-metilpiridinio	TfO	trifluorometanosulfonato
N4444	tetrabutilamonio	B(CN) ₄	tetracianoborato
P4444	tetrabutilfosfonio	NTf ₂	bis(trifluorometilsulfonil)imida
N2222	tetraetilamonio	PF ₆	hexafluorofosfato
P2222	tetraetilfosfonio	Cl	cloruro

ANEXO II: Figuras regeneración con la temperatura

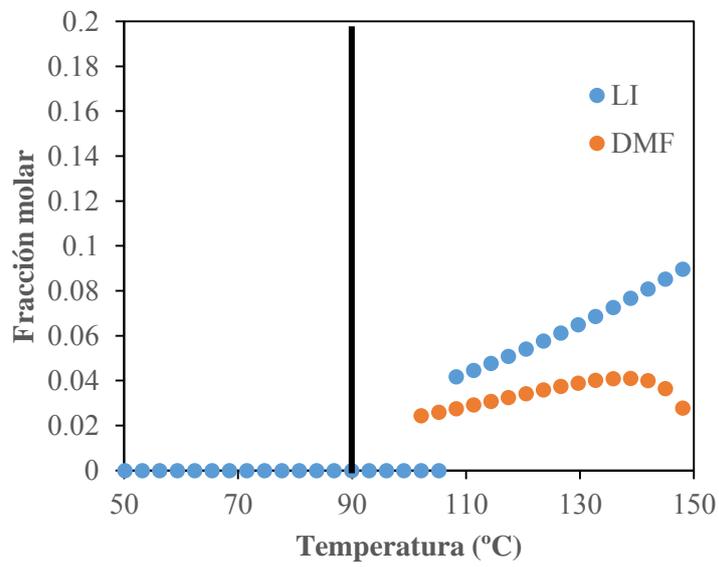


Figura 21: Fracción molar de acetileno para los dos disolventes en función de la temperatura

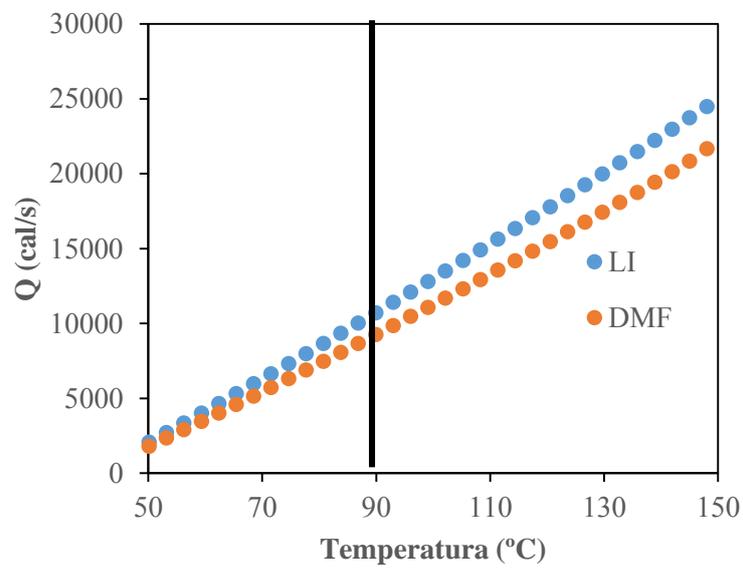


Figura 22: Consumos energéticos para los dos disolventes en función de la temperatura