

Simulación del proceso de captura de CO₂ en postcombustión mediante absorción química con líquidos iónicos en anión acetato

Marta Romero Arbáizar

Máster en Ingeniería Química



MÁSTERES
DE LA UAM
2017 - 2018

Facultad de Ciencias



MÁSTER UNIVERSITARIO EN INGENIERÍA QUÍMICA

Curso académico 2017-18

Trabajo Fin de Máster

SIMULACIÓN DEL PROCESO DE CAPTURA DE CO₂ EN
POSTCOMBUSTIÓN MEDIANTE ABSORCIÓN QUÍMICA CON
LÍQUIDOS IÓNICOS BASADOS EN ANIÓN ACETATO

Autor: Marta Romero Arbáizar

Directores: Marcos Larriba Martínez

Jesús Lemus Torres

ÍNDICE

1.	RESUMEN.....	1
2.	INTRODUCCIÓN	3
2.1	Problemática del dióxido de carbono	3
2.2	Estrategias de captura de CO ₂	4
2.3	Tecnologías disponibles para la captura de CO ₂	5
2.3.1	Absorción química.....	5
2.3.2	Absorción física.....	5
2.3.3	Otras tecnologías emergentes disponibles	5
2.4	Líquidos iónicos	7
2.4.1	Propiedades fisicoquímicas.....	7
2.4.2	Aplicaciones de los líquidos iónicos.....	8
2.4.3	Captura de CO ₂ mediante sistemas basados en líquidos iónicos	8
3.	OBJETIVOS	10
4.	HERRAMIENTAS DE CÁLCULO	11
4.1.1	Turbomole.....	11
4.1.2	COSMO-RS	11
4.1.3	Aspen Plus	12
5.	RESULTADOS.....	13
5.1	Mecanismos de reacción	13
5.2	Mecanismo 1	14

5.2.1	Desarrollo con Turbomole	14
5.2.2	Desarrollo con COSMO-RS	16
5.2.3	Modelización de las isothermas de absorción experimentales	22
5.2.4	Simulación del proceso en Aspen Plus	24
5.3	Mecanismo 2	29
5.3.1	Desarrollo con Turbomole	29
5.3.2	Desarrollo con COSMO-RS	31
5.3.3	Modelización de las isothermas de absorción experimentales	32
5.3.4	Simulación del proceso en Aspen Plus	34
6.	CONCLUSIONES	36
7.	BIBLIOGRAFÍA.....	38
8.	ANEXOS.....	41
8.1	Propiedades termodinámicas de Turbomole para el mecanismo 1	I
8.2	σ -Perfiles de COSMO-RS para el mecanismo 1	IV
8.3	Propiedades termodinámicas de Turbomole para el mecanismo 2	V
8.4	Desarrollo matemático para la obtención de la expresión matemática que expresa las isothermas de absorción según el mecanismo de reacción 2.....	VIII
8.5	σ -Perfiles de COSMO-RS para el mecanismo 2.....	XII

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.1. Nombre y estructura molecular del líquido iónico [Emim][Ac] y [Bmim][Ac]	7
Tabla 2.2. Aplicaciones de los líquidos iónicos [10]	8
Tabla 5.1. Datos de peso molecular, volumen cosmosac, punto de ebullición normal y densidad a 60°F introducidos en Aspen para las moléculas implicadas en el mecanismo 1	16
Tabla 5.2. Valores de las constantes de Henry del CO ₂ en los dos líquidos iónicos estudiados a 272-353K	17
Tabla 5.3. Resultados de estructura y energía molecular optimizadas con Turbomole y correcciones entálpicas y entrópicas a 298K y 1bar de las especies que intervienen en el mecanismo 1	19
Tabla 5.4. Entropías, entalpías, energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones del mecanismo 1 a 298 K y 1 bar para el mecanismo 1	20
Tabla 5.5. Constante de Henry, constante de equilibrio y parámetro C de las isothermas de absorción para el mecanismo 1	22
Tabla 5.6. Resultados de estructura y energía molecular optimizadas con Turbomole de las especies que intervienen en el mecanismo 2	29
Tabla 5.7. Entropías, entalpías, energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones del mecanismo 2 a 298 K y 1 bar para el mecanismo 2	30
Tabla 5.8. Datos de peso molecular, volumen cosmosac, punto de ebullición normal y densidad a 60°F introducidos en Aspen para las moléculas implicadas en el mecanismo 2	31
Tabla 5.9. Constante de Henry, constante de equilibrio y parámetro C de las isothermas de absorción para el mecanismo 2	33
Tabla 5.10. Tabla comparativa de la modelización de las isothermas de los dos mecanismos planteados	33
Tabla 8.1. Correcciones de Entalpías (H) y Entropías (S) moleculares para el mecanismo 1	I
Tabla 8.2. Entalpías (H) y Entropías (S) moleculares para el mecanismo 1	II
Tabla 8.3. Energías de Gibbs moleculares del mecanismo 1	III
Tabla 8.4. Energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones del mecanismo 1	III

Tabla 8.5. Perfiles σ -Profile de cada molécula implicada en el mecanismo 1	IV
Tabla 8.6. Correcciones de Entalpías (H) y Entropías (S) moleculares para el mecanismo 2.....	V
Tabla 8.7. Entalpías (H) y Entropías (S) moleculares para el mecanismo 2.....	VI
Tabla 8.8. Energías de Gibbs moleculares del mecanismo 2.....	VII
Tabla 8.9. Energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones del mecanismo 2.....	VII
Tabla 8.10. Perfiles σ -Profile de cada molécula implicada en el mecanismo 2	XII

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Evolución de la concentración de CO ₂ atmosférico en los tres últimos siglos [1].....	3
Figura 2.2. Distribución porcentual de los Gases de Efecto Invernadero [2].....	4
Figura 2.3. Distribución por sectores de las emisiones de CO ₂ [2] [3].....	4
Figura 5.1. Mecanismo de reacción convencional del [Emim][Ac] y [Bmim][Ac] con CO ₂ descritos generalizadamente en bibliografía [12] [14] [19] [20] [21].....	13
Figura 5.2. Mecanismo de reacción más reciente de CO ₂ en LI basado en anión carboxilato propuesto por S. Zeng y col. [22] [23].....	14
Figura 5.3. Representación de las isotermas de absorción obtenidas con Turbomole y COSMO-RS para el mecanismo 1 de CO ₂ en [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B) a 273-353K.....	21
Figura 5.4. Isotermas de absorción de CO ₂ experimentales (símbolos) y obtenidas tras la modelización (línea) del mecanismo 1 con [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B).	22
Figura 5.5. Procedimiento de introducción de parámetros en la base de datos de Aspen Plus.....	24
Figura 5.6. Diagrama de flujo del proceso de captura de CO ₂ con líquidos iónicos.	25
Figura 5.7. Porcentaje de captura de CO ₂ y pureza de la corriente concentrada en este gas de la columna de regeneración, operando en la columna de absorción a 1-15 atm con el mecanismo 1 con [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B).....	26
Figura 5.8. Recuperación de líquido iónico en función de la temperatura en la columna de regeneración empleando el mecanismo 1.	27
Figura 5.9. Influencia de la relación másica S/F en el porcentaje de CO ₂ capturado con el mecanismo 1.	28

Figura 5.10. Representación de las isotermas de absorción obtenidas con Turbomole y COSMO-RS para el mecanismo 2 de CO ₂ en [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B) a 273-353K.....	31
Figura 5.11. Isotermas de absorción de CO ₂ experimentales (símbolos) y obtenidas tras la modelización (línea) del mecanismo 2 con [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B).	32
Figura 5.12. Porcentaje de captura de CO ₂ y pureza de la corriente concentrada en este gas de la columna de regeneración, operando en la columna de absorción a 1-15 atm con el mecanismo 2 con [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B).	34
Figura 5.13. Influencia de la temperatura en la recuperación (A) y pureza (B) del LI con el mecanismo 2.	35
Figura 5.14. Influencia de la relación S/F en el porcentaje de CO ₂ capturado con el mecanismo 2.	35
Figura 8.1. Apariencia de la hoja de cálculo de Excel empleada para resolver la parametrización de las isotermas.	X

1. RESUMEN

El aumento de las emisiones de CO₂ de origen antropogénico durante las últimas décadas es una de las causas principales del aumento del efecto invernadero y el cambio climático. Debido al incremento de la preocupación por disminuir estas emisiones se han propuesto diferentes técnicas de eliminación o minimización de CO₂ de las corrientes gaseosas ricas en este gas como es el producto de las centrales termoeléctricas basadas en la combustión de carbón. La tecnología más implantada es la absorción química con aminas; sin embargo, la degradación, la volatilidad y el carácter corrosivo de estos compuestos ha llevado a la búsqueda en los últimos años de otros absorbentes con mejores propiedades como son los líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos son sales líquidas a temperatura inferior a 100°C, caracterizadas por su elevada estabilidad y baja volatilidad. En este proyecto se estudia la absorción física y química, con líquidos iónicos, basados en anión acetato, del CO₂ de una corriente gaseosa de post-combustión que contiene un 15% molar de dicho compuesto.

En este proyecto se han seguido dos líneas paralelas atendiendo a dos mecanismos de reacción, uno descrito en prácticamente la totalidad de las fuentes bibliográficas y otro publicado más recientemente, ya que existen indicios experimentales de que el mecanismo convencional no describe los datos experimentales. Para ambas líneas se han seguido tres procedimientos.

En primer lugar, se ha llevado a cabo el diseño y optimización de las moléculas con Turbomole así como el estudio de la predicción de las propiedades termodinámicas con Turbomole y COSMO-RS, hallando la energía molecular intrínseca, la entalpía y entropía de cada especie que participa en la reacción química y la entalpía, entropía, energía de Gibbs, constante de Henry y constante de equilibrio de las reacciones. Con ello se ha descartado la posibilidad de la utilización de Turbomole para la predicción de la constante de equilibrio debido al error de precisión en el cálculo de las correcciones entrópicas. Así mismo, se han obtenido entalpías de reacción para el mecanismo convencional que no se ajustan a las experimentales, siendo ésta la primera de las evidencias teóricas de que el mecanismo más reciente reproduce mejor los resultados experimentales.

En segundo lugar, se ha realizado la parametrización de las isothermas ajustando, bien a una ecuación empírica para el mecanismo convencional, bien a un desarrollo matemático para el más reciente, con el fin de hallar la constante de Henry, la de equilibrio y un parámetro C que indica la cantidad de líquido iónico que reacciona. Los resultados obtenidos demuestran que el mecanismo más reciente vuelve a representar los datos experimentales con mayor fidelidad, ya que los tres parámetros hallados se acercan más a los bibliográficos y, sobre todo, indican que en la reacción participa la totalidad del líquido iónico (parámetro $C=1$). Según el mecanismo convencional se obtiene que tan sólo la mitad reacciona, y que se forma ácido acético, hechos que experimentalmente no se aprecian.

En tercer lugar, se ha simulado el proceso a escala industrial con el programa Aspen Plus, con el objetivo de determinar las condiciones óptimas de operación. Por un lado, se ha analizado la influencia de la temperatura y la presión sobre el porcentaje de CO_2 eliminado de la corriente gaseosa de post-combustión en la columna de absorción (CO_2 capturado) y sobre la riqueza en CO_2 de la corriente concentrada en este compuesto (producto de cabeza de la columna de *stripping* o recuperación). Por otro lado, se ha observado la influencia de la temperatura de operación en la columna de regeneración sobre la pureza del líquido iónico recuperado.

Por último, se ha estudiado la relación de caudales másicos de gas y absorbente (S/F) con el fin de obtener el valor mínimo con el que se captura el 99% del CO_2 presente en la corriente de post-combustión.

Tras realizar los tres análisis para ambos mecanismos de reacción se ha observado que para todos los casos el mecanismo más reciente ajusta mejor los datos experimentales, proporcionando valores de entalpías de reacción cercanos a -31 kJ/mol, constantes de Henry de entre 60 y 80 bar, constantes de equilibrio de entre 90 y 160 y rendimientos de reacción teóricos de 100% ($C=1$).

Con este nuevo mecanismo se han obtenido unas condiciones óptimas de operación de 5 atm y 318 K en la columna de absorción y 1 atm y 353 K en la de regeneración, con una relación S/F de 1,7 empleando [Emim][Ac] para así capturar el 99 % del CO_2 presente en la corriente de post-combustión y recuperar el 99,9% del líquido iónico con pureza del 99,9% en masa.

2. INTRODUCCIÓN

2.1 Problemática del dióxido de carbono

El dióxido de carbono, CO_2 , es un gas inodoro, incoloro, ligeramente ácido y no inflamable que se encuentra de forma natural en el medio ambiente. Es emitido a la atmósfera por fuentes naturales como la fotosíntesis de las plantas, los incendios forestales o las erupciones volcánicas y, en concentraciones inferiores al comienzo de la industrialización (280 ppm) [1], es un gas imprescindible para la vida ya que retiene parte de la radiación reflejada por la superficie de la Tierra y ayuda a mantener la temperatura terrestre en torno a los 15°C . Éste es el denominado efecto invernadero. Sin embargo, las emisiones de CO_2 también tienen origen antropogénico y son éstas las que en el último siglo se han incrementado enormemente, como se aprecia en la Figura 2.1.

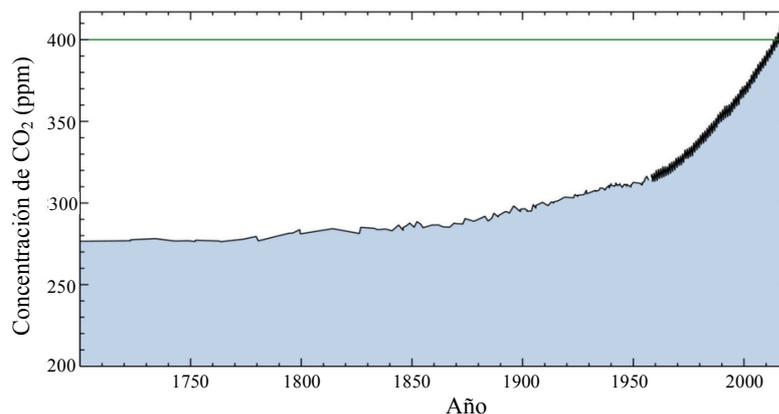


Figura 2.1. Evolución de la concentración de CO_2 atmosférico en los tres últimos siglos [1].

El aumento de la concentración de CO_2 atmosférico, que ha llegado hasta los 410 ppm en 2017, está provocando el aumento de la temperatura global del planeta.

El efecto invernadero es uno de los aspectos que más preocupan en la actualidad por su gran influencia en el cambio climático. El CO_2 es el gas que ejerce mayor influencia en el fenómeno atmosférico mencionado y ello se puede observar en la Figura 2.2 [2]. Por esta razón se debe localizar el origen de las emisiones de dicho gas, para así poder proponer medidas que las minimicen o eliminen. En la Figura 2.3 se muestran las emisiones de CO_2 por sectores, pudiéndose apreciar que la fuente principal es la combustión del carbón asociada a la generación de electricidad [3].

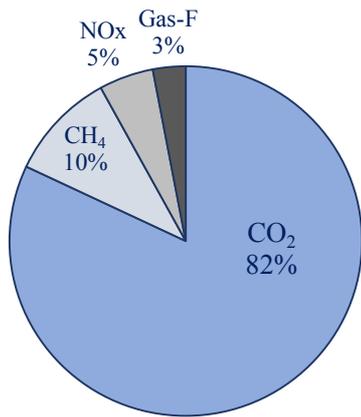


Figura 2.2. Distribución porcentual de los Gases de Efecto Invernadero [2].

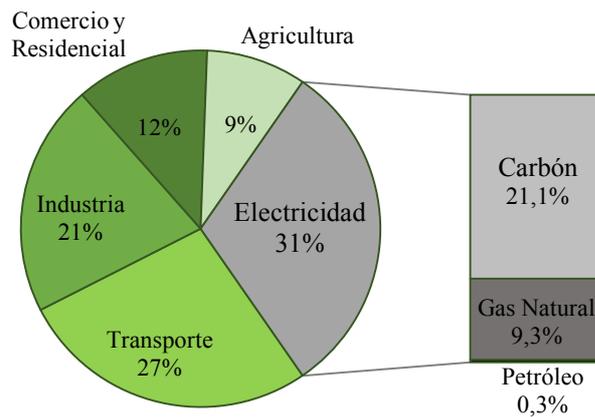


Figura 2.3. Distribución por sectores de las emisiones de CO₂ [2] [3].

2.2 Estrategias de captura de CO₂

Como se observa en las figuras anteriores, la generación de electricidad a partir de carbón, el transporte y la industria son las fuentes principales de emisiones de CO₂, sin embargo, la primera de ellas es la que genera dichas emisiones de forma más localizada y por tanto más fácil de minimizar. A continuación, se explican las estrategias posibles para eliminar el CO₂: post-combustión, pre-combustión y oxi-combustión [4].

Post-combustión: el CO₂ se captura de la corriente gaseosa producida tras la combustión de un combustible carbonoso con aire.

Pre-combustión: el combustible se oxida con agua y aire en la reacción de *water-gas shift* para formar CO₂ y H₂. En este momento se captura el CO₂ para que posteriormente el H₂ se oxide con aire para generar energía produciendo vapor de agua.

Oxi-combustión: el comburente, aire, atraviesa una unidad de separación de sus componentes para obtener una corriente de oxígeno puro con el que se quema el combustible. En este caso se forma casi exclusivamente agua y CO₂ fácilmente separables; no obstante, la obtención de oxígeno puro es un proceso que eleva los costes del proceso, por lo que, en la práctica, apenas se lleva a cabo esta estrategia.

De las dos opciones restantes, con la primera se genera una corriente más diluida (con nitrógeno del aire) y por tanto la obtención de una corriente concentrada en CO₂ tiene mayor dificultad y coste; sin embargo, esta estrategia se puede aplicar a plantas ya existentes mientras que la segunda requiere plantas de nueva construcción o modificadas incurriendo en aumento de costes económicos. Dado que la actuación frente a la disminución de emisiones tiene que ser inmediata, la primera estrategia es la más aplicada y la que se tratará en este proyecto.

2.3 Tecnologías disponibles para la captura de CO₂

En este apartado se recoge una breve descripción de las distintas tecnologías disponibles en la actualidad para la captura de CO₂ de post-combustión.

2.3.1 *Absorción química*

Se emplea una corriente acuosa con monoetanolamina (**MEA**) o dietanolamina (**DEA**) como absorbentes principales [5]. Éstos reaccionan químicamente con el CO₂ formando los respectivos carbonatos. Posteriormente la disolución alcalina se pone en contacto con una corriente de vapor para recuperar el absorbente y separar una corriente concentrada de CO₂ (99%) [6]. El proceso que emplea MEA es el que aporta mayor velocidad de reacción y eficiencia de captura (90%); sin embargo, la formación de carbonatos estables dificulta la recuperación del disolvente. Las desventajas de las aminas como su elevado grado de degradación y baja presión de vapor que llevan a pérdidas de absorbente por volatilización, y la formación de compuestos corrosivos para los equipos o peligrosos para la salud humana como las nitrosaminas llevan a la búsqueda y desarrollo de nuevos disolventes con características mejoradas, como los **líquidos iónicos (LIs)** [5].

2.3.2 *Absorción física*

En este proceso no hay reacción química entre el CO₂ y el absorbente; la absorción depende de la solubilidad del gas en la disolución y por tanto de su presión parcial. Cuando la presión parcial es baja, la capacidad de absorción es inferior a la de los absorbentes químicos; sin embargo, cuando es alta la situación se invierte [7]. Los absorbentes físicos más empleados para la captura de CO₂ son el polietilendimetiléter, el metanol, el Selexol, el Rectisol y el Purisol, y su regeneración se lleva a cabo por aumento de temperatura o disminución de presión [6]. Dado que la corriente gaseosa generada en el proceso de combustión tiene una presión parcial de CO₂ baja, la absorción física no suele emplearse como método de separación de dicho componente.

2.3.3 *Otras tecnologías emergentes disponibles*

Adsorción

Esta tecnología emplea un sólido en cuya superficie se adhiere el CO₂. Las características que se buscan en estos adsorbentes son elevadas superficie específica, selectividad y capacidad de regeneración. Por ello los más empleados son las zeolitas, el

carbón activado, óxidos de calcio y zirconatos de litio [5]. Posteriormente el CO₂ se extrae por cambio de temperatura (TSA) o de presión (PSA). Éste último método se emplea en centrales eléctricas para recuperar el CO₂ con una eficiencia mayor al 85%. La captura con TSA proporciona mayor pureza (95%) pero menor eficiencia (80%), con un coste de 80-150 \$/t de CO₂ capturado. Estos costes elevados llevan a la búsqueda de adsorbentes que los reduzcan [5].

Membranas

En este proceso se emplea una membrana polimérica selectiva que permite el paso de CO₂, pero retiene el resto de componentes. Una segunda membrana no selectiva unida a la primera es utilizada para proporcionar resistencia mecánica. Con esta tecnología se han obtenido eficiencias de separación de CO₂ de hasta el 88%. No obstante, esta eficiencia es menor al disminuir la concentración de CO₂ [5]. Por ello el tratamiento de las corrientes de post-combustión con esta tecnología aún no resulta viable a escala industrial.

Unidades de combustión con transportadores sólidos de oxígeno

En este proceso se emplea un óxido metálico como agente transportador de oxígeno (comburente) que se reduce en el proceso de combustión mientras que el combustible se oxida a CO₂ y vapor de agua. Éstos se separan por condensación sin coste energético. Los óxidos metálicos que más se emplean son el Fe₂O₃, NiO, CuO y Mn₂O₃ [5]. Esta tecnología no está implantada a escala industrial a pesar de sus enormes ventajas debido a la necesidad de tener el combustible en estado gaseoso, dos reactores (uno de oxidación y otro de regeneración del óxido metálico) y el carácter abrasivo y corrosivo de las propias partículas metálicas [8].

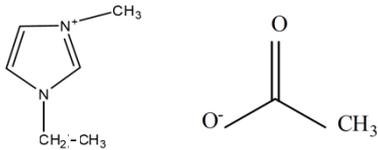
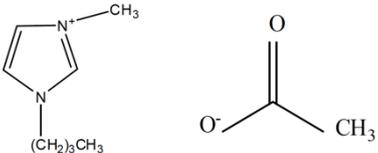
Destilación criogénica

Se basa en la separación de CO₂ por destilación a temperaturas muy bajas (-100 a -135°C) y presiones muy elevadas (100-200 atm). En estas condiciones el CO₂ solidifica y puede extraerse fácilmente con eficiencias de entre 90-95%. Debido a las condiciones de operación es un proceso cuyo coste energético es muy elevado (600-660 kWh/t CO₂ capturado). Por ello en la actualidad se emplean otras tecnologías a escala industrial [5].

2.4 Líquidos iónicos

Los líquidos iónicos (LIs) son sales que a temperaturas inferiores a 100°C son líquidas. Están formados, por tanto, por cationes y aniones. Éstos son poliatómicos, muy asimétricos y voluminosos, unidos por fuerzas atractivas más débiles que las de las sales convencionales. Los aniones están constituidos por diferentes elementos químicos mientras que los cationes, en su mayoría, son compuestos aromáticos con átomos de nitrógeno, entre los que destacan piridinio, amonio, imidazolio y fosfonio. Lo que les convierte en enormemente valiosos es la posibilidad de modificar sus propiedades fisicoquímicas variando la naturaleza de sus cationes y aniones [9]. Los líquidos iónicos que se van a estudiar en este proyecto, se muestran en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Nombre y estructura molecular del líquido iónico [Emim][Ac] y [Bmim][Ac]

Nombre	Abreviación	Estructura iónica
1-etil-3-metilimidazolio acetato	[Emim][Ac]	
1-butil-3-metilimidazolio acetato	[Bmim][Ac]	

2.4.1 Propiedades fisicoquímicas

Las propiedades varían según la naturaleza de los iones que conforman el líquido iónico, pero en líneas generales son las que se exponen a continuación.

- **Baja presión de vapor:** los hace fácilmente manejables al no volatilizarse, convirtiéndolos en efectivos sustitutos de los disolventes orgánicos tradicionales volátiles. Por su nula volatilidad, los líquidos iónicos reducirían las emisiones contaminantes y se simplificarían los trenes de separación de los solutos y el disolvente con respecto a los disolventes orgánicos.
- **Amplio intervalo de estabilidad térmica:** depende de la naturaleza de los iones que los conforman, pero generalmente el límite superior de temperatura se encuentra en torno a los 350°C [9].
- **Estabilidad química:** son compuestos químicamente inertes y no inflamables.
- **Bajo punto de fusión:** en general son líquidos a temperatura ambiente y depende del tamaño del LI, de su simetría, de su carga y de la distribución de la misma. Al

aumentar el tamaño del ion disminuye el punto de fusión, mientras que un incremento en la simetría o la presencia de puentes de hidrógeno, lo aumenta [9].

- **Densidad superior a la del agua:** los valores varían entre 1,00 g/cm³ y 2,24 g/cm³.
- **Viscosidad elevada:** entre 10-500 cP. Estos valores son debidos a las fuertes interacciones que se producen entre el catión y el anión [9].
- **Buenas propiedades electroquímicas:** gran estabilidad en procesos de oxidación/reducción y buena conductividad eléctrica.
- **pH variable:** pueden ser ácidos, básicos o neutros.
- **Elevado poder de disolución:** se consideran polares con una polaridad similar a la de los alcoholes de cadena corta [9].

2.4.2 Aplicaciones de los líquidos iónicos

La posibilidad de modificar sus propiedades fisicoquímicas ha dado lugar a una gran variedad de aplicaciones; éstas se indican en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Aplicaciones de los líquidos iónicos [10]

Catalizadores en síntesis orgánica	Agentes rompedores de azeótropos
Catalizadores en síntesis inorgánica	Lubricantes
Biocatalizadores	Electrolitos en industria electroquímica
Disolventes en industria de proceso	Membranas iónicas líquidas soportadas
Disolventes en extracción Líquido-Líquido	Plastificantes
Disolventes en absorción de gases (CO ₂)	Dispersantes y tensioactivos
Fluido de transferencia de calor en sistemas de energía solar	

2.4.3 Captura de CO₂ mediante sistemas basados en líquidos iónicos

En los últimos años los LIs están siendo considerados como una buena alternativa de los disolventes orgánicos convencionales, debido a sus propiedades favorables como una volatilidad muy reducida, una estabilidad térmica y química elevada y un poder de disolución modulable con la naturaleza de los iones. Una de sus aplicaciones con mayor interés es la absorción de CO₂, física o química [11].

Absorción física: el parámetro principal que define la eficacia de la captura física de CO₂ en líquidos iónicos es su solubilidad. Las condiciones de presión y temperatura tienen vital importancia en el proceso, siendo el comportamiento de estos líquidos iónicos similar al de los absorbentes físicos tradicionales; el aumento de la temperatura lleva consigo una reducción de la solubilidad del gas en el líquido. La presión parcial de CO₂

juega un papel fundamental, siendo la absorción relativamente baja a presiones cercanas a la atmosférica, aumentando con el incremento de la presión.

En el ámbito de la absorción física han recibido especial atención los LIs hidrófobos, siendo el imidazolio el catión más estudiado. Los principales aniones hidrófobos son el tetrafluoroborato, el trifluorometanosulfonato y el bis(trifluorometilsulfonyl)imida. Este último es el que presenta mejores resultados de solubilidad en CO₂ [10]. Al tratarse de un proceso de absorción física, la presión juega un papel muy importante (la absorción de CO₂ es muy baja para presiones bajas). Ello lleva a altos consumos energéticos que incurren en elevados costes de operación, de hasta 83 \$/t de CO₂ capturado. Aunque este coste es ligeramente menor al de la absorción con aminas (84 \$/t) es un inconveniente suficientemente grande como para descartar este proceso a nivel industrial [11].

Absorción química: Aunque los LIs presentan elevadas solubilidades en CO₂ a altas presiones, a baja presión aún están lejos de las capacidades mostradas en los procesos tradicionales de captura con disoluciones acuosas de aminas. Esta capacidad puede incrementarse mediante la inclusión de grupos funcionales en los LIs que formen enlaces covalentes con el CO₂ dando lugar a los líquidos iónicos funcionalizados. En este aspecto se han investigado líquidos iónicos basados en grupos amino, azolatoso AHAs (anión heterocíclico aprótico), alcoholatos, fenolatos y carboxilatos hidrófilos que reaccionan químicamente con el CO₂ y que tienen mayor capacidad de captura a presión atmosférica, mayor selectividad hacia el CO₂, buena estabilidad térmica y menor requerimiento energético para su regeneración [10] [12] [13].

Estas reacciones tienen una cinética lenta, con limitaciones en el transporte de materia (bajo coeficiente de difusión) debido a la elevada viscosidad de los LIs. El reto es encontrar una combinación y unas condiciones de operación favorables para el proceso; sin embargo, también se están estudiando otras alternativas como la absorción química reversible de CO₂ con LIs encapsulados, funcionalizados y mezclas entre ellos o disueltos en soluciones acuosas [13] [14].

3. OBJETIVOS

Este proyecto busca estudiar mediante una metodología multiescala la captura de CO₂ con líquidos iónicos basados en anión acetato, desde el punto de vista molecular hasta la simulación de procesos a escala industrial. Para ello se lleva a cabo la discusión de dos mecanismos de reacción diferentes propuestos en bibliografía, con el objetivo de identificar el que mejor describa los datos experimentales según los programas de simulación usados en este proyecto.

El presente trabajo se distribuye en tres bloques diferenciados. En primer lugar, se utilizan dos programas de simulación molecular, como son Turbomole y COSMO-RS para diseñar y optimizar las estructuras moleculares que intervienen en las reacciones, obtener sus correspondientes energías y propiedades termodinámicas y hallar las isothermas de absorción físico-química. Comparando estas isothermas calculadas con las descritas en la bibliografía se realiza una validación de los resultados.

A continuación, se lleva a cabo una modelización de las isothermas experimentales, con el objetivo de hallar los valores de las constantes de Henry y de equilibrio que las describen y que se requiere especificar en Aspen Plus para llevar a cabo la simulación del proceso. Para ello se utilizan los modelos de Goodrich y col. y el que resulta tras llevar a cabo un complejo desarrollo matemático.

Por último, se desarrolla el proceso de captura de CO₂ con líquidos iónicos en el programa de simulación de procesos Aspen Plus. Debido a que los líquidos iónicos no se encuentran en la base de datos del simulador, se introducirán como pseudocomponentes incorporando la información obtenida en las dos etapas anteriores. Con la simulación de procesos, se busca optimizar el proceso a escala industrial, logrando un óptimo de operación en los dos equipos principales del proceso, la columna de absorción y la columna de recuperación de absorbente. Se estudia la influencia de la presión y la temperatura sobre el porcentaje de CO₂ capturado en la absorción, la pureza de la corriente concentrada en CO₂ obtenida en la regeneración, el porcentaje de líquido iónico recuperado y su pureza. En esta simulación también se estudia la relación S/F (absorbente-gas) con el objetivo de hallar un valor con el que poder alcanzar la eliminación del 99% de CO₂ de la corriente gaseosa de post-combustión.

4. HERRAMIENTAS DE CÁLCULO

4.1.1 *Turbomole*

Turbomole es uno de los mejores y más utilizados programas en el ámbito académico e industrial, disponible para aplicaciones de química cuántica como la simulación y el diseño molecular. La empresa encargada de su desarrollo es COSMOlogic y, a diferencia de otros programas, el objetivo principal no es la implementación de los métodos y funcionalidades más novedosos sino ofrecer un software rápido y estable capaz de tratar moléculas de relevancia industrial [15].

Se utiliza tanto en el ámbito académico como en el industrial, en diversas áreas, tales como la catálisis homogénea y heterogénea, química orgánica e inorgánica, distintos tipos de espectroscopia y bioquímica. Las principales funcionalidades del programa son: Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), funciones respuestas, cálculos relativísticos con interacciones spin-órbita, cálculos *Coupled-Cluster* para estados fundamentales y excitados, cálculos de momentos de transición entre estados excitados, optimización de estructuras (mínimos energéticos y estados de transición), frecuencias vibracionales y dinámica molecular [15]. De entre todas ellas en este proyecto se emplearán principalmente las optimizaciones moleculares para obtener las configuraciones más estables de las moléculas que intervienen en las reacciones químicas de la quimisorción de CO₂ con distintos líquidos iónicos para formar los correspondientes carboxilatos. Tras ello se utilizarán los métodos de cálculo de frecuencias vibracionales para obtener los valores de entalpía y entropía de las moléculas mencionadas y el modelo molecular transportable a COSMO-RS.

4.1.2 *COSMO-RS*

Turbomole en un principio estaba restringido al cálculo cuántico de moléculas en fase gas ideal. Sin embargo, debido a la importancia que tienen en la industria los procesos en fase líquida, COSMOlogic ha desarrollado una variante del modelo de solvatación dieléctrica continua que permite llevar a cabo los cálculos cuánticos en fase líquida [16]. Este modelo se llama COSMO-RS (*COnductor like Screening MOdel for Real Solvents*) y es una herramienta que permite predecir las propiedades termodinámicas de moléculas en fase líquida sin tener que llevar a cabo la experimentación.

COSMO-RS está basado en la distribución de carga de la molécula y en las fuertes interacciones inter e intramoleculares que caracterizan la fase condensada y que son responsables de sus propiedades como la polaridad, solubilidad, presión de vapor, etc [17]. Las aplicaciones de esta herramienta aportan elevada precisión para líquidos incompresibles y gases ideales, propiedades de equilibrio (sin control cinético), moléculas de solutos menores de 800 Dalton ($1.33 \cdot 10^{-24}$ kg) y temperaturas comprendidas entre 170 y 600 K [17]. Estas características se cumplen en el presente proyecto, por lo que se prevé una buena aproximación.

Con COSMO-RS se obtendrán las propiedades mencionadas de las moléculas partícipes de la quimisorción de CO₂ en LIs.

4.1.3 Aspen Plus

Aspen Plus es un programa de AspenTech que se emplea para el diseño, simulación y optimización de procesos industriales. Cuenta con diversos equipos de operaciones unitarias y posee una amplia base de datos de compuestos pertenecientes al ámbito de la petroquímica, además de permitir introducir en ella parámetros y propiedades de nuevos compuestos para poder llevar a cabo la simulación de nuevos procesos [18].

En este proyecto se incorporarán las propiedades previamente obtenidas con las otras dos herramientas computacionales, ya que Aspen no posee una base de datos con los líquidos iónicos estudiados ni los productos de las reacciones consideradas.

Para poder introducir nuevos compuestos en la base de datos de Aspen es necesario definirlos como pseudocomponentes y seguir el procedimiento especificado en el apartado 5.2.4.

Con Aspen Plus, en este proyecto, se lleva a cabo la simulación del proceso de captura de CO₂ por absorción con LIs basados en anión acetato en una columna de absorción simulada con el módulo RadFrac, y su posterior regeneración, con el mismo módulo, pero reacción inversa y condiciones de presión y temperatura diferentes para realizar la desorción del CO₂ y la regeneración del LI. También se lleva a cabo la optimización de las condiciones de operación, analizando la influencia de la presión, temperatura y relación gas/absorbente en el porcentaje de CO₂ capturado, pureza de este gas en la corriente concentrada y recuperación y pureza del líquido iónico regenerado.

5. RESULTADOS

5.1 Mecanismos de reacción

Los líquidos iónicos con los que se lleva a cabo el estudio de la captura de CO₂ por quimisorción en este proyecto son el [Emim][Ac] y el [Bmim][Ac] y los dos mecanismos de reacción planteados en bibliografía que se discuten se muestran en la Figura 5.1 y la Figura 5.2. El primero de ellos, en adelante mecanismo 1, fue propuesto por E. Maginn en 2005 y se basa en la reacción entre el complejo catión imidazolio y el CO₂ y formación de ácido acético, y fue posteriormente aceptado por un gran número de autores [12] [14] [19] [20] [21].

Más recientemente se ha propuesto un nuevo mecanismo, en adelante mecanismo 2, que ha sido descrito por dos autores [22] [23]. Este nuevo mecanismo propone una reacción con estequiometría 1:2, donde un mol de CO₂ reacciona con dos moles de líquido iónico para formar dos complejos moleculares, uno formado por dos cationes de líquido iónico con el CO₂ y el otro formado por un acetato y ácido acético. Por tanto, el objetivo del presente trabajo es, mediante herramientas de simulación, justificar los mecanismos propuestos e intentar clarificar con cuál de los dos mecanismos se obtienen mejores resultados.

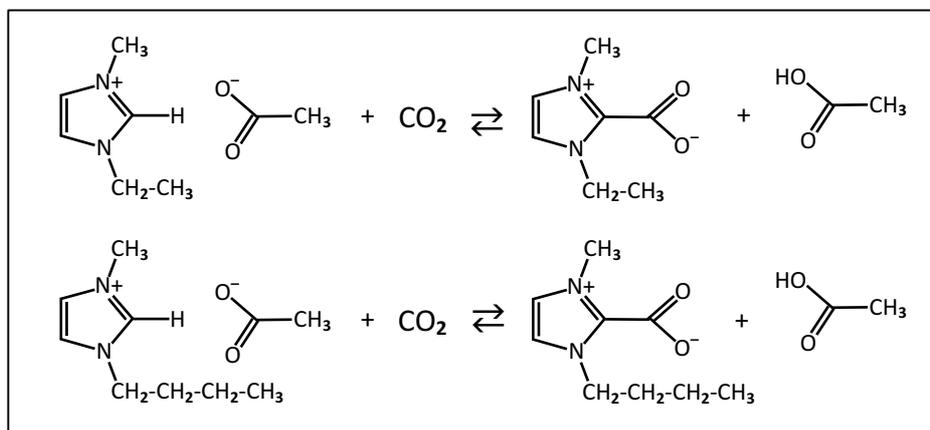


Figura 5.1. Mecanismo de reacción convencional del [Emim][Ac] y [Bmim][Ac] con CO₂ descritos generalizadamente en bibliografía [12] [14] [19] [20] [21].

En la Figura 5.1 se observa cómo al reaccionar el [Emim][Ac] y el [Bmim][Ac] con CO₂ se forman los carboxilatos correspondientes y ácido acético.

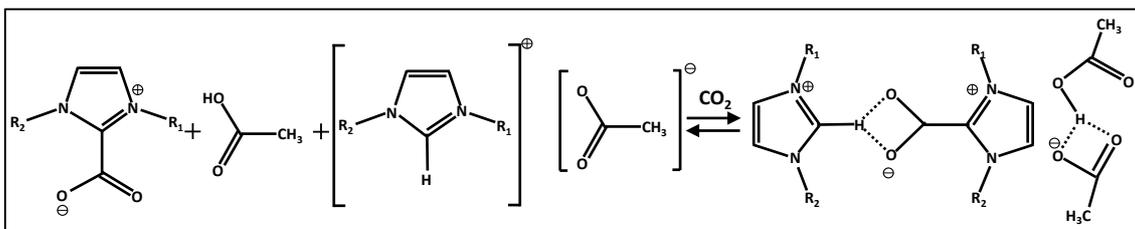


Figura 5.2. Mecanismo de reacción más reciente de CO_2 en LI basado en anión carboxilato propuesto por *S. Zeng y col.* [22] [23].

5.2 Mecanismo 1

En este apartado se lleva a cabo el estudio molecular y termodinámico de las reacciones con Turbomole y COSMO-RS, la modelización de los datos experimentales y la simulación del proceso industrial con Aspen Plus considerando las reacciones del mecanismo 1.

5.2.1 Desarrollo con Turbomole

En este apartado se van a obtener las estructuras moleculares más estables de todos los compuestos que intervienen en las reacciones, y a partir de ellas sus energías, entalpías y entropías moleculares. A partir de estos datos se hallarán las energías de Gibbs y las constantes de equilibrio.

Obtención de las estructuras más estables y energías moleculares

El objetivo de esta tarea es configurar la estructura molecular más estable de las especies que intervienen en la quimisorción de CO_2 con los dos LIs ya mencionados.

En primer lugar, se debe definir una geometría aproximada de la molécula, indicando el número de átomos de cada elemento y los enlaces existentes entre ellos. Este programa no tiene en cuenta el tipo de enlace interatómico para calcular la energía de la molécula, por lo que sólo se aplica para su representación gráfica. No obstante, es necesario aportar las coordenadas en el espacio (x, y, z) de cada átomo, pues a partir de ellas el programa realiza el cálculo energético. Dichas coordenadas aproximadas se obtienen teniendo en cuenta el tipo de hibridación de cada átomo (sp^1 , sp^2 o sp^3), la geometría correspondiente a cada hibridación (lineal, triangular o tetraédrica) y los impedimentos estéricos de los sustituyentes.

En segundo lugar, en la pestaña de atributos atómicos se deben indicar el modelo de base de cada elemento, def-TZVP, con el que queda fijada la carga nuclear (C=6, H=1, O=8 y N=7) de cada átomo y la función básica que lo representa. A continuación, se hallan los atributos moleculares generando los orbitales moleculares y se define el método de cálculo, el DFT (Teoría del Funcional de la Densidad).

Finalmente, se lleva a cabo la optimización de la geometría de la molécula. Durante este último paso el programa reajusta las posiciones de los átomos para obtener una molécula de mínima energía, es decir, la más estable. Por ello, es necesario dar una buena aproximación inicial, y así facilitar la convergencia de la optimización. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.3.

Obtención de la entalpía y entropía de cada especie

Para poder obtener las constantes de equilibrio de absorción es necesario calcular las entalpías y entropías de cada especie a diferentes presiones y temperaturas. Para ello, en el apartado anterior, en la pestaña de selección del método es necesario activar la opción de crear el archivo .cosmo que en este procedimiento es el que se va a utilizar. Al abrir el archivo creado se importa la molécula ya optimizada con la que se pueden obtener las propiedades termodinámicas.

Desde la pestaña *Start Job* se señala el cálculo del espectro IR y frecuencias vibracionales dentro de la opción *Spectra & Excited States*. Se manda el cálculo de la simulación y una vez convergida y obtenidas las frecuencias, se hallan las correcciones de entalpía y entropía a cada par de presión y temperatura.

Para elegir los rangos de temperaturas y presiones para los que se han realizado los cálculos, se ha encontrado en bibliografía que las condiciones de operación para el proceso de absorción de CO₂ con LIs y posterior regeneración del absorbente se lleva a cabo entre 273-250 K y 0,1-10 bar. Teniendo en cuenta esta información se han obtenido los resultados de entalpías y entropías que se muestran en el apartado de ANEXOS en la Tabla 8.1 y la Tabla 8.2.

Cálculo de la energía de Gibbs y la constante de equilibrio

La energía libre de Gibbs es un potencial termodinámico que da la condición de equilibrio y espontaneidad de una reacción química a presión y temperatura constantes

[24]. Esta propiedad termodinámica se puede hallar a partir de los valores de entalpía (H) y entropía (S) según se muestra en la Ecuación 5.1.

$$G \left(\frac{kJ}{mol} \right) = H \left(\frac{kJ}{mol} \right) - T(K) \cdot S \left(\frac{kJ}{mol \cdot K} \right) \quad Ec. 5.1$$

En la Tabla 8.3 del apartado de ANEXOS se recogen los valores resultantes de energía de Gibbs para cada combinación de presión y temperatura. El incremento de energía de Gibbs en una reacción química se halla como se indica en la Ecuación 5.2.

$$\Delta G_{Reacción} = \sum_{i=1}^n n_i \cdot G_{productos} - \sum_{i=1}^n n_i \cdot G_{reactivos} \quad Ec. 5.2$$

La constante de equilibrio, K_{eq} , se calcula según la Ecuación 5.3, a partir de los valores de incremento de energía de Gibbs de reacción, la constante de los gases ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/molK) y la temperatura expresada en Kelvin.

$$K_{eq} = e^{\frac{-\Delta G_R}{RT}} \quad Ec. 5.3$$

Los resultados de energías de Gibbs de reacción (ΔG) y de las constantes de equilibrio (K_{eq}) se muestran en la Tabla 8.4 del apartado ANEXOS.

5.2.2 Desarrollo con COSMO-RS

Para la simulación del proceso de absorción con el programa Aspen Plus, es necesario aportar los perfiles σ -profiles al simulador. Los valores numéricos para las moléculas que intervienen en el proceso de quimisorción y cuya información no se encuentra en Aspen se encuentran en el apartado de Anexos en la Tabla 8.5.

En la Tabla 5.1 se encuentran los valores de peso molecular (PM), volumen cosmosac (CSACVL), punto de ebullición normal (NBP) y densidad (a 60 °F).

Tabla 5.1. Datos de peso molecular, volumen cosmosac, punto de ebullición normal y densidad a 60°F introducidos en Aspen para las moléculas implicadas en el mecanismo 1

Compuesto	PM (g/mol)	CSACVL (Å^3)	NBP (K)	ρ (kg/m ³)
[Emim][Ac]	170,21	229,33	917,23	1095,2
[Bmim][Ac]	198,26	275,92	943,88	1038,6
[Emim]CO ₂	154,17	208,02	974,54	1236,0
[Bmim]CO ₂	182,22	263,74	982,40	1147,0

Obtención de la constante de Henry del CO₂ en cada líquido iónico

La constante de Henry es un parámetro que determina la proporcionalidad que existe entre la concentración de un gas disuelto en un líquido y la presión parcial que ejerce dicho gas sobre el disolvente a una temperatura constante.

Para la obtención de este parámetro se ha utilizado la versión COSMOThermX17 de COSMO-RS y los archivos .cosmo creados con Turbomole. Para ello se han importado los pares de moléculas CO₂-[Emim][Ac] y CO₂-[Bmim][Ac] y se han calculado las constantes de Henry del CO₂ con el líquido iónico correspondiente a diferentes temperaturas (las mismas para las que se han obtenido las constantes de equilibrio de la reacción). Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Valores de las constantes de Henry del CO₂ en los dos líquidos iónicos estudiados a 272-353K

K _H (bar)	Temperatura (K)					
	LI	273	293	313	333	353
CO ₂ -[Emim][Ac]		54,8	87,4	130,2	183,7	247,7
CO ₂ -[Bmim][Ac]		50,6	79,6	117,5	164,5	220,5

Como se aprecia en la Tabla 5.2, la constante de Henry aumenta con la temperatura; esto indica que a una presión parcial dada de CO₂ la solubilidad de este gas en el líquido iónico disminuye con la temperatura. Esto queda reflejado según la Ley de Henry en la Ecuación 5.4.

$$P(\text{bar}) = K_H(\text{bar}) \cdot C \left(\frac{\text{mol CO}_2}{\text{mol LI}} \right) \quad \text{Ec. 5.4}$$

A continuación, se procede a la obtención de las isotermas de absorción considerando el efecto conjunto de la reacción química y de la absorción física mediante las constantes de equilibrio y las constantes de Henry respectivamente.

Isotermas de absorción

Según fuentes bibliográficas las isotermas de absorción química de CO₂ con líquidos iónicos pueden describirse mediante el Modelo Derivado del Líquido Iónico Desactivado que lleva implícitas dos condiciones; en primer lugar que el mecanismo de reacción es el que se indica en la Figura 5.1, en el que la relación estequiométrica del LI y el CO₂ es 1:1 y en segundo lugar que puede tener en consideración que una cantidad de líquido iónico

es inerte y que por tanto no reacciona con el CO₂. El comportamiento de este modelo se ajusta a la ecuación empírica de Goodrich y *col.* (Ecuación 5.5) [25].

$$z = \frac{P_i/K_H}{1 - P_i/K_H} + \frac{K_{eq} \cdot P_i \cdot C}{1 + K_{eq} \cdot P_i} \quad \text{Ec. 5.5}$$

Donde:

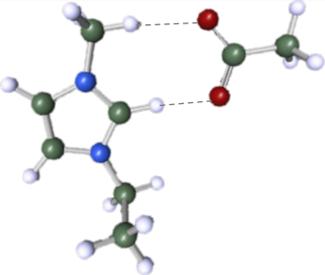
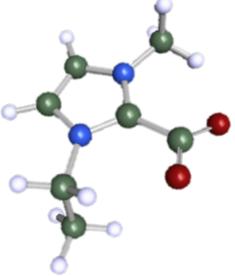
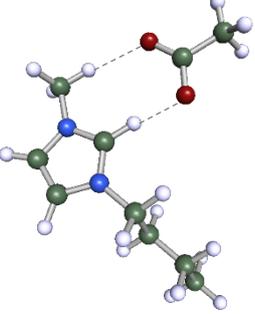
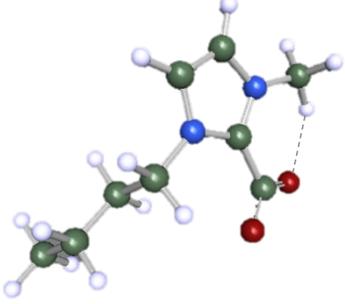
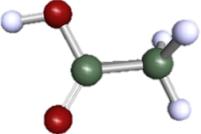
- z son los moles de CO₂ absorbidos por mol de líquido iónico (razón molar)
- P_i es la presión parcial de CO₂
- K_H es la constante de Henry
- K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción química
- C se define como $1 - [\text{dLI}]$ siendo $[\text{dLI}]$ la cantidad de líquido iónico inerte o no reaccionante. Este valor se encuentra entre 0,9 y 1 para reacciones similares de CO₂ con líquidos iónicos y estequiometría 1:1, por lo que, dado que no deja de ser un rendimiento de reacción en tanto por 1, se considera un valor ideal de 1.

Sustituyendo $0,15 \cdot P_{\text{TOTAL}}$ en P_i a cada presión de operación, las constantes de Henry obtenidas con COSMO-RS a cada temperatura, las constantes de equilibrio para cada par P, T obtenidas a partir de las propiedades termodinámicas predichas por Turbomole y $C=1$, se obtienen los valores de la razón molar a cada temperatura para las presiones de operación, quedando definidas las isotermas de absorción que se representan en la Figura 5.3. Los resultados obtenidos se discuten a continuación.

Análisis y discusión de resultados

En la Tabla 5.3 se muestran los resultados de la optimización con Turbomole.

Tabla 5.3. Resultados de estructura y energía molecular optimizadas con Turbomole y correcciones entálpicas y entrópicas a 298K y 1bar de las especies que intervienen en el mecanismo 1

Especie	Estructura molecular	Energía kJ/mol	C _H kJ/mol	C _S kJ/molK
CO ₂		-495372	39,19	0,22
[Emim][Ac]		-1505606	589,06	0,47
[Emim]CO ₂		-1399219	463,08	0,43
[Bmim][Ac]		-1712109	741,43	0,51
[Bmim]CO ₂		-1605721	615,53	0,49
Ácido acético		-601746	171,59	0,29

Tras la realización de las optimizaciones moleculares con otro modelo de optimización mediante el software Gaussian (en colaboración con investigadores de la sección departamental de ingeniería química de la UAM), se obtuvieron las mismas estructuras y casi idénticas energías intrínsecas, por lo que se puede afirmar que Turbomole predice de forma correcta la configuración más estable de cada molécula.

Para validar la predicción de las propiedades termodinámicas se han calculado las entalpías de reacción además de la constante de equilibrio, ya que son de estas dos propiedades de las que se encuentran datos bibliográficos de previos ensayos experimentales.

La entalpía de reacción se obtiene a partir de las entalpías absolutas de reactivos y productos, como se indica en la ecuación 5.6.

$$\Delta H_{Reacción} = \sum_{i=1}^n n_i \cdot H_{productos} - \sum_{i=1}^n n_i \cdot H_{reactivos} \quad Ec. 5.6$$

En la Tabla 5.4 se muestran los resultados de los valores de entropías, entalpías, energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones a 298 K y 1 bar y en la Tabla 8.4 los valores de los mismos parámetros para el resto de combinaciones de presión y temperatura de operación estudiadas.

Tabla 5.4. Entropías, entalpías, energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones del mecanismo 1 a 298 K y 1 bar para el mecanismo 1

LI	ΔS (J/molK)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	K_{eq}	ΔH Bibliog (kJ/mol)	K_{eq} Bibliog [26]
[Emim][Ac]	95,5	25,9	-2,52	2,77	-30,81	220
[Bmim][Ac]	117,4	26,6	-8,41	29,71	-37,49	222

Al examinar los resultados de la Tabla 5.4 y de la Tabla 8.4 de los anexos se observa que las energías de Gibbs son negativas y que, por tanto, las reacciones son espontáneas. Esto se corresponde con lo que sucede experimentalmente; sin embargo, al comparar las entalpías de reacción y la constante de equilibrio con valores encontrados en la bibliografía [26] ($\Delta H = -30.81$ y $-37,49$ kJ/mol y $K_{eq} = 220$ y 222 para el [Emim][Ac] y [Bmim][Ac] respectivamente), se observa una gran diferencia que indica la posibilidad de que Turbomole no ajuste correctamente las propiedades termodinámicas ya que su

función principal es la optimización molecular y no la predicción del comportamiento termodinámico.

Cabe destacar que según los resultados proporcionados por Turbomole las **entalpías de reacción resultan positivas**, es decir, que las reacciones serían **endotérmicas**, cuando según los ensayos experimentales las dos reacciones son exotérmicas. Este error influye directamente sobre los valores de la constante de equilibrio, ya que ésta se define como la relación de las concentraciones en equilibrio elevadas a su coeficiente estequiométrico de los productos entre los reactivos tal y como se indica en la ecuación 5.7.

$$K_{eq} = \frac{[A]^a [B]^b}{[C]^c [D]^d} \quad \text{Ec. 5.7}$$

En las reacciones exotérmicas la constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura ya que la reacción directa se ve desfavorecida al aumentar dicha variable. En las reacciones endotérmicas el comportamiento es el contrario, y por tanto, los valores de la constante de equilibrio a una presión dada deberían disminuir. Según los resultados obtenidos con Turbomole que se muestran en la Tabla 8.4 del apartado de Anexos, los valores no disminuyen, sino que las **K_{eq} tienen una aleatoriedad notable** que influye enormemente en las isotermas de absorción.

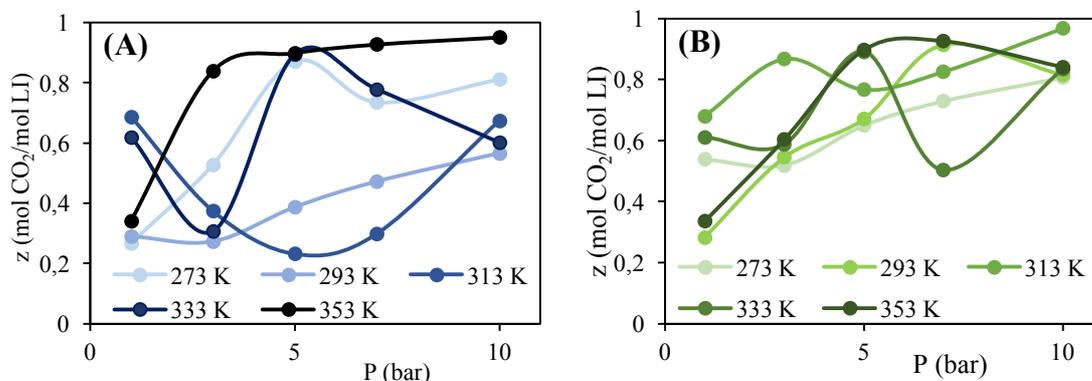


Figura 5.3. Representación de las isotermas de absorción obtenidas con Turbomole y COSMO-RS para el mecanismo 1 de CO₂ en [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B) a 273-353K.

Por las razones mencionadas **las isotermas de absorción** representadas en la Figura 5.3 **no siguen una tendencia definida** y, por lo tanto, se concluye que el tratamiento que realiza Turbomole de las propiedades termodinámicas no es adecuado y no permite obtener una expresión de las isotermas que se pueda introducir en Aspen Plus para realizar la simulación del proceso de absorción de CO₂ con los dos líquidos iónicos de estudio.

Al llegar a la conclusión de la imposibilidad de utilizar Turbomole para predecir la constante de equilibrio, se procede a la obtención de la misma a partir del ajuste de las isotermas experimentales. De esta forma se podrá introducir su valor en Aspen Plus y continuar con la simulación del proceso y el desarrollo del proyecto.

5.2.3 Modelización de las isotermas de absorción experimentales

Para desarrollar este apartado se utiliza la ecuación de Goodrich y *col* (Ec. 5.5) que ajusta los datos experimentales de absorción. En este caso se han sustituido los valores, a tres temperaturas diferentes, de la presión de operación y de la razón molar de CO₂ absorbido en el líquido iónico (*z*) que se ha obtenido por bibliografía y se han representado con símbolos en la Figura 5.4 [14] [27] empleando [Emim][Ac] y [Bmim][Ac] como absorbentes respectivamente.

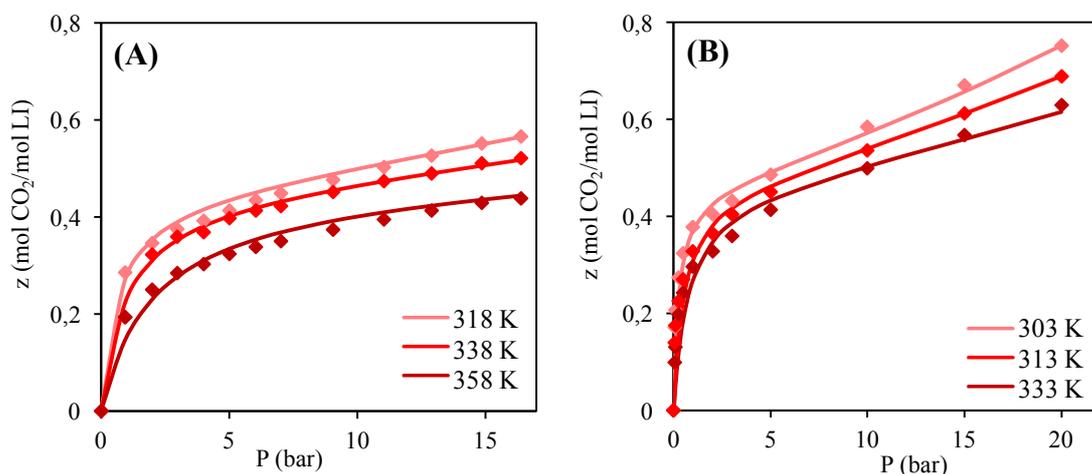


Figura 5.4. Isotermas de absorción de CO₂ experimentales (símbolos) y obtenidas tras la modelización (línea) del mecanismo 1 con [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B).

Tras ajustar los datos experimentales a la ecuación de Goodrich y *col* (Ec. 5.5) se obtienen los valores de constante de equilibrio (K_{eq}), constante de Henry (K_H) y del parámetro C que se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Constante de Henry, constante de equilibrio y parámetro C de las isotermas de absorción para el mecanismo 1

Absorbente Temperatura (K)	[Emim]Ac			[Bmim]Ac		
	318	338	358	303	313	333
K_H (bar)	140	190	400	85	100	130
K_{eq}	1,5	1,0	0,5	4,0	2,0	1,4
C	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45

Como se puede observar, los valores de las constantes de Henry crecen con el aumento de temperatura, ya que a una presión parcial dada de CO₂ la concentración de este gas en el líquido iónico disminuye con la temperatura según indica la Ley de Henry (Ecuación 4.4). También se observa que los valores de la constante de equilibrio disminuyen con el aumento de temperatura, propio de reacciones exotérmicas, como son estas reacciones de absorción de CO₂ con [Emim][Ac] y [Bmim][Ac] donde, según la bibliografía, las entalpías de reacción son -30.81 y -37,49 kJ/mol respectivamente [26]. El valor de $C=0,45$ ajusta las seis isothermas.

Tras realizar el estudio de los resultados, donde inicialmente los valores son viables atendiendo a principios químico-físicos, se lleva a cabo la discusión de los mismos para concluir con su validación o no según una comparación con valores bibliográficos.

Desde el punto de vista de las constantes de Henry, la diferencia con respecto a valores hallados en bibliografía es muy grande, ya que estos últimos se encuentran entre 10 bar y 30 bar, distando en un orden de magnitud.

Desde el punto de vista de las constantes de equilibrio sucede algo similar, ya que los valores bibliográficos se encuentran entre 220 y 230, difiriendo en dos órdenes de magnitud. En cuanto al parámetro C , se han hallado valores bibliográficos para otras reacciones de captura con líquidos iónicos donde el valor se encontraba en torno al 0,9.

La diferencia de las dos primeras variables es difícil de justificar; sin embargo, la diferencia del tercer parámetro, C , se puede interpretar como que tan sólo el 45% del líquido iónico inicial reacciona eficazmente con el CO₂. Si se tiene en cuenta que el 90% sería un valor posible, el 0,45 corresponde al 90% de 0,5 correspondiente a una reacción de equilibrio con estequiometría de 1:2, en la que un mol de CO₂ reacciona con dos moles de líquido iónico. Ello supondría una pérdida enorme de líquido iónico y llevaría a la inviabilidad de llevar a cabo el proceso atendiendo a este mecanismo de reacción. Por ello se puede pensar que el mecanismo de reacción ampliamente mencionado en bibliografía no ajusta los ensayos experimentales y se podría plantear otro con estequiometría 1:2. Este nuevo mecanismo de reacción se desarrolla en el apartado 7.

A continuación, se lleva a cabo la simulación con Aspen del proceso de absorción atendiendo a los parámetros hallados que ajustan las isothermas experimentales.

5.2.4 Simulación del proceso en Aspen Plus

Para abordar este apartado ha sido necesario generar las propiedades y parámetros de los compuestos y las reacciones e introducirlas en la base de datos de Aspen. Para ello se ha seguido el procedimiento descrito en bibliografía [28], donde se especifica qué datos se requieren.

En primer lugar, se introducen el [Emim][Ac], [Bmim][Ac], [Emim]CO₂, [Bmim]CO₂ como pseudocomponentes, por lo que se introducen las especificaciones de peso molecular (MW), punto medio de ebullición normal (NBP) y densidad gravimétrica a 60°F. Estos parámetros se obtienen con COSMO-RS y los valores se encuentran en la Tabla 5.1. Las restantes propiedades físicas y termodinámicas, necesarias para definir completamente el líquido iónico o compuesto derivado del mismo, se estiman utilizando los procedimientos API recomendados por *Aspen Physical Property System modifications* implementados por defecto en Aspen Plus.

En segundo lugar, se especifica el modelo termodinámico de cálculo COSMOSAC y, para que Aspen pueda llevar a cabo el cálculo de propiedades, seis parámetros adicionales se añaden para cada compuesto basado en líquidos iónicos: el volumen molecular (CSACVOL) y el perfil sigma agrupado en cinco grupos de doce valores (SGPRF1 – SGPRF5), hallados con COSMO-RS y cuyos valores numéricos se muestran en la Tabla 8.5. El procedimiento se representa en la Figura 5.5.

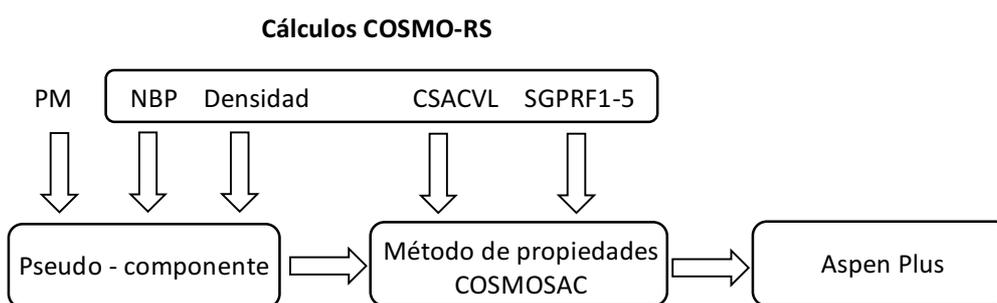


Figura 5.5. Procedimiento de introducción de parámetros en la base de datos de Aspen Plus.

Una vez introducidos los compuestos inexistentes en la base de datos de Aspen, se especifica el dióxido de carbono y el ácido acético, quedando así definido completamente el conjunto de compuestos que intervienen en la reacción.

En tercer lugar, se deben describir las reacciones que tengan lugar en el proceso, la de absorción y la de desorción. Para poder tener en cuenta el parámetro C que considera que tan sólo el 45% de líquido iónico reacciona efectivamente, se han introducido los líquidos iónicos por duplicado, uno como reaccionante y otro como inerte. Al tratarse de reacciones de equilibrio, vienen condicionadas por la constante de equilibrio, K_{eq} , obtenida mediante el ajuste de las isothermas experimentales en el apartado 5 y cuyos valores se muestran en la Tabla 5.5, esta condición se introduce en Aspen Plus como parámetro A, el cual se calcula como el logaritmo neperiano de la constante de equilibrio.

Una vez definidas las reacciones y los compuestos involucrados en ellas se lleva a cabo el diseño del diagrama del proceso que se muestra en la Figura 5.6 y que se compone de una columna de absorción (módulo RadFrac de 10 etapas de equilibrio), una válvula de expansión isoentálpica (módulo *valve*) que lleva a cabo el descenso de presión para llevar a cabo la desorción, un cambiador de calor (*Heater*) para alcanzar la temperatura fijada en la siguiente etapa y una columna de regeneración (módulo RadFrac de dos etapas de equilibrio).

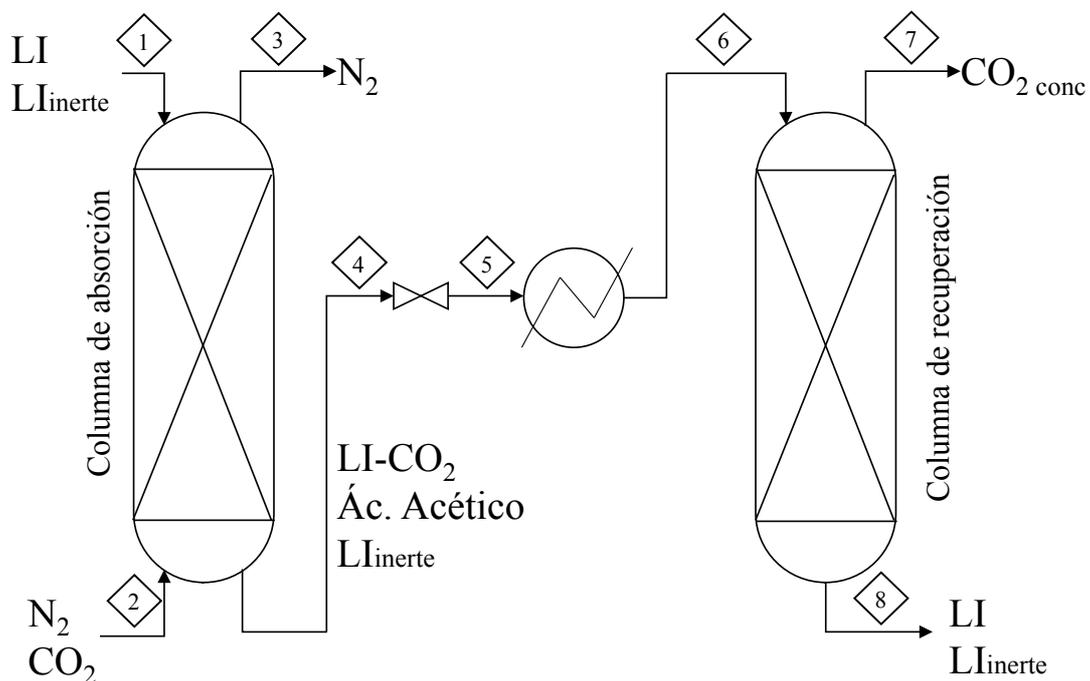
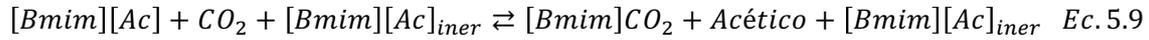
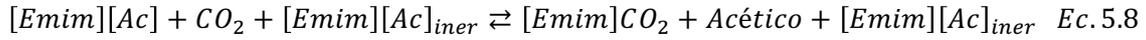


Figura 5.6. Diagrama de flujo del proceso de captura de CO_2 con líquidos iónicos.

En la columna de absorción se introducen dos corrientes de entrada, una líquida que se compone del líquido iónico reaccionante (45% molar) e inerte (55% molar) y otra gaseosa correspondiente al gas de post-combustión cuyo contenido en CO_2 (15% molar) se desea eliminar, siendo el 85% restante N_2 . En ella se da la reacción directa, según la

ecuación 5.8 y la ecuación 5.9 para el [Emim][Ac] y [Bmim][Ac] respectivamente a las correspondientes condiciones de operación, que para este proyecto se han escogido entre 1-15 bar y 303-358 K.



En la Figura 5.7 se muestran los resultados de CO₂ capturado y pureza del CO₂ de la corriente concentrada en este gas para las distintas combinaciones de condiciones de operación, calculándose como se indica en la ecuación 5.10 y en la ecuación 5.11 respectivamente, donde F expresa caudal másico y el subíndice el número de la corriente.

$$(\%CO_2)_{capturado} = \frac{(F_{CO_2})_2 - (F_{CO_2})_3}{(F_{CO_2})_2} \cdot 100 \quad Ec. 5.10$$

$$Pureza\ CO_2\ concentrado = \frac{(F_{CO_2})_7}{F_7} \cdot 100 \quad Ec. 5.11$$

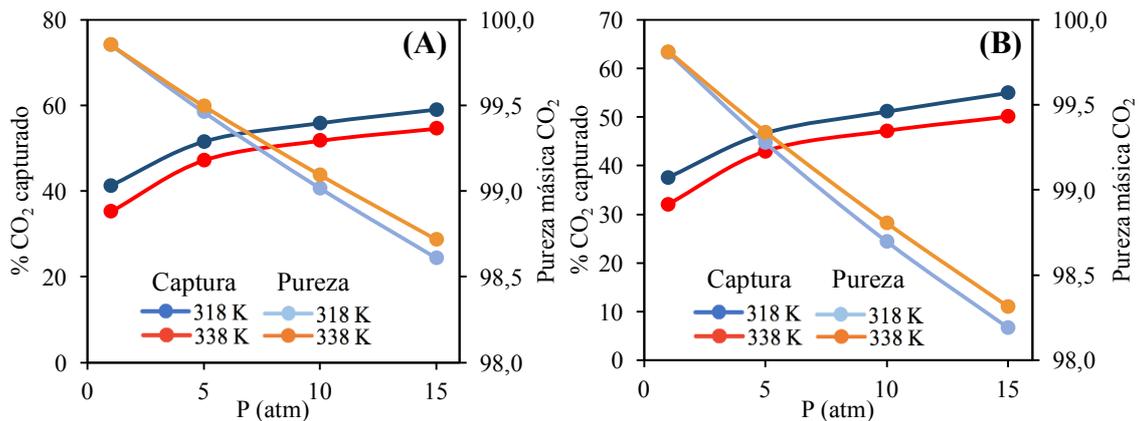


Figura 5.7. Porcentaje de captura de CO₂ y pureza de la corriente concentrada en este gas de la columna de regeneración, operando en la columna de absorción a 1-15 atm con el mecanismo 1 con [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B).

El óptimo de las condiciones de operación para la absorción es aquel en el que se logre mayor captura de CO₂ y una pureza superior al 99% en la corriente de CO₂ concentrado, trabajando a la menor presión posible que cumpla dichas condiciones para no incurrir en un aumento de los costes energéticos.

Como se puede observar en la Figura 5.7.A las condiciones óptimas de operación para la absorción de CO₂ con [Emim][Ac] son 318 K y 10 atm, logrando una captura del 56% del CO₂ de la corriente de gas de post-combustión y una pureza del 99% en la corriente de CO₂ concentrado. En la Figura 5.7.B se observa que para la absorción con [Bmim][Ac]

el óptimo de las condiciones de operación se logra 318 K y 7 atm, alcanzando un 49% de CO₂ capturado y una pureza del 99% en la corriente concentrada de este gas.

Para estas condiciones óptimas de operación se estudia a continuación la influencia de la temperatura de operación en la columna de regeneración del absorbente (líquido iónico), para maximizar la pureza de éste. En la Figura 5.8 se muestran los resultados obtenidos para la recuperación de [Emim][Ac] y [Bmim][Ac].

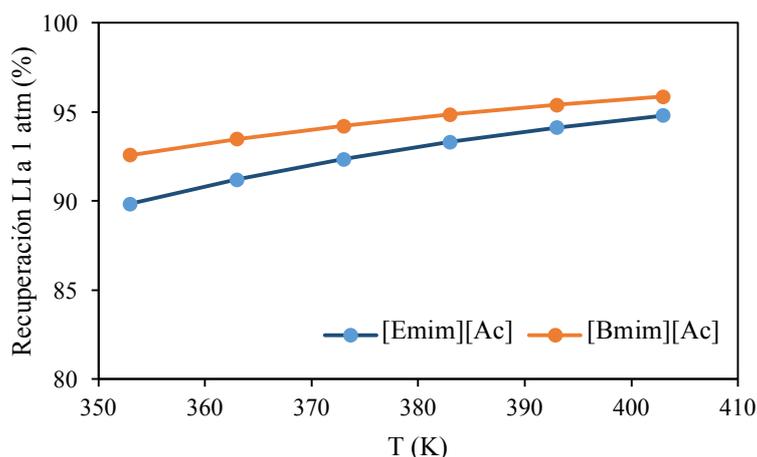


Figura 5.8. Recuperación de líquido iónico en función de la temperatura en la columna de regeneración empleando el mecanismo 1.

Como se observa en la Figura 5.8 cuanto mayor es la temperatura se obtiene mayor cantidad de líquido iónico regenerado. Por ello cabría esperar que una temperatura máxima en la columna de regeneración fuese óptima para esta unidad; sin embargo, los costes energéticos aumentan del mismo modo. Dado que el agente calefactor de menor coste es el vapor de baja presión (3 bar y 407 K) y se debe cumplir una diferencia mínima de temperatura de 15 K, se fija la temperatura de 383 K como óptima para esta unidad, logrando unas recuperaciones de 93,3% y 94,8% para el [Emim][Ac] y [Bmim][Ac] respectivamente.

Con los dos puntos óptimos de operación para las columnas de absorción y recuperación, se lleva a cabo el estudio de la influencia de la relación entre el gas de post-combustión y el líquido iónico alimentados en la captura de CO₂ con el objetivo de lograr la captura mínima del 99% del CO₂ de la corriente gaseosa. En la Figura 5.9 se observa esta influencia.

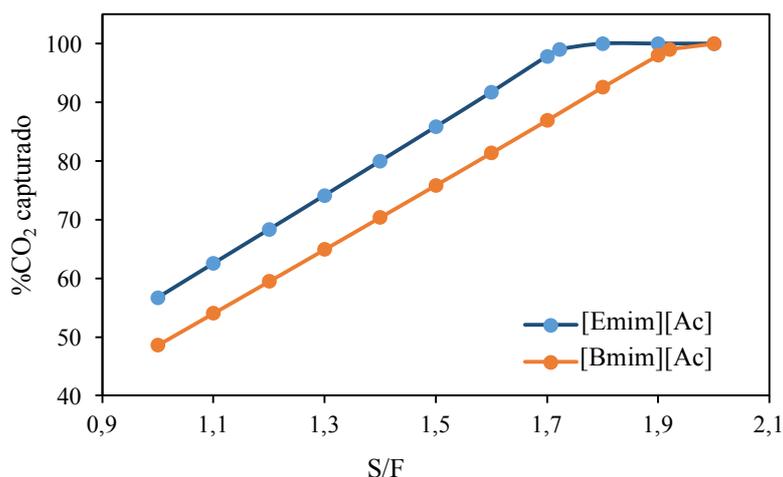


Figura 5.9. Influencia de la relación másica S/F en el porcentaje de CO₂ capturado con el mecanismo 1.

Como se observa en la Figura 5.9 la captura de CO₂ aumenta con la cantidad de absorbente, siendo menor para el [Bmim][Ac] que para el [Emim][Ac] ya que es una molécula de mayor peso y por tanto igual masa supone menor número de moles con el que el CO₂ puede reaccionar. Por ello, para alcanzar una captura del 99% por cada tonelada de gas de post-combustión, se requieren 1,72 toneladas de [Emim][Ac] y 1,92 toneladas de [Bmim][Ac].

Tras realizar el estudio de las propiedades termodinámicas generadas con el programa de simulación molecular Turbomole, como entalpías, entropías, energías libres y constante de equilibrio de la reacción, se obtuvo que, con el mecanismo generalizado en bibliografía, no se ajustaban a aquellas halladas experimentalmente.

Al existir la posibilidad de que fuese el propio programa el que no predijese bien las propiedades, se procedió a la modelización de las isothermas experimentales, obteniéndose matemáticamente que el 50% del líquido iónico no reacciona, aspecto que, experimentalmente no se observa.

Tras realizar la simulación del proceso a escala industrial se obtiene que la recuperación del líquido iónico no es del 100% cuando experimentalmente se ha observado que sí lo es durante varios ciclos de recirculación [14]. Esta falta de líquido iónico recuperado se debe a la acumulación de ácido acético, otro aspecto que hace cuestionar el mecanismo de reacción, ya que experimentalmente no se han hallado señales de su presencia. Por ello se continúa el proyecto con el estudio del nuevo mecanismo propuesto por Zeng y *col.* [Referencia].

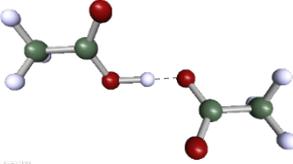
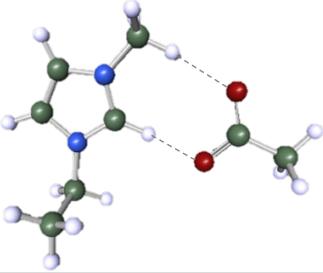
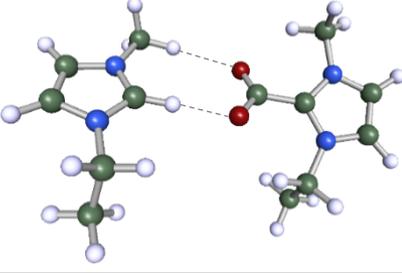
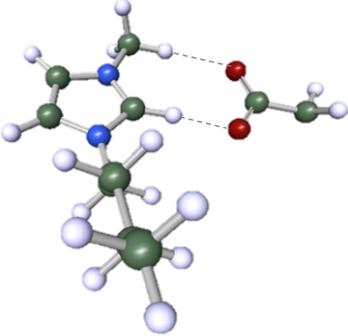
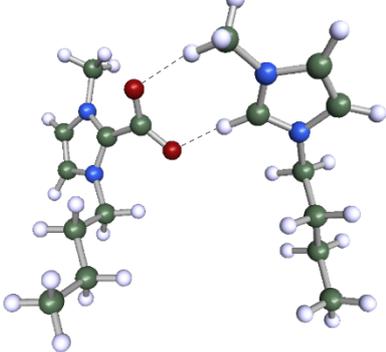
5.3 Mecanismo 2

5.3.1 Desarrollo con Turbomole

Obtención de las estructuras más estables y energías moleculares

Siguiendo el mismo procedimiento que aquel explicado en el apartado 5.2.1 se han diseñado y optimizado las moléculas que intervienen en este nuevo mecanismo de reacción. Así mismo se han calculado, también con Turbomole, las propiedades termodinámicas necesarias (entalpías y entropías) para poder hallar la energía de Gibbs de cada compuesto y la constante de equilibrio de la reacción. En la Tabla 5.6 se muestran las estructuras moleculares optimizadas de las especies químicas que participan en la reacción y sus energías intrínsecas.

Tabla 5.6. Resultados de estructura y energía molecular optimizadas con Turbomole de las especies que intervienen en el mecanismo 2

<p>CO₂ E = -495372 kJ/mol</p> 	<p>AcHAc E = -457,96 kJ/mol</p> 
<p>[Emim][Ac] E = -1505606 kJ/mol</p> 	<p>[Emim]CO₂[Emim] E = -2304471 kJ/mol</p> 
<p>[Bmim][Ac] E = -1712109 kJ/mol</p> 	<p>[Bmim]CO₂[Bmim] E = -2717584 kJ/mol</p> 

Obtención de la entalpía y entropía de cada especie y energía de Gibbs y constante de equilibrio de las reacciones

En la Tabla 5.7 se muestran, a modo de ejemplo, los valores de entropías, entalpías, energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones a 1 bar y 298,15 K. Los valores de esta tabla se han hallado de la misma forma que en los apartados 5.2.2 y 5.2.3, y el resto de resultados obtenidos para las diferentes combinaciones de presión y temperatura se exponen en el apartado 8.3 de anexos, en las Tablas 8.6 – 8.9.

Tabla 5.7. Entropías, entalpías, energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones del mecanismo 2 a 298 K y 1 bar para el mecanismo 2

LI	ΔS (J/molK)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	K_{eq}	ΔH Bibliog (kJ/mol)	K_{eq} Bibliog [26]
[Emim][Ac]	-211,9	-30,8	32,38	2,12E-06	-30,81	220
[Bmim][Ac]	-236,3	-31,8	38,62	1,71E-07	-37,49	222

Como se observa en la Tabla 5.7 las entalpías de reacción del nuevo mecanismo obtenidas con Turbomole coinciden con las bibliográficas ($\Delta H = -30.81$ y $-37,49$ kJ/mol para [Emim][Ac] y [Bmim][Ac] respectivamente) [26] por lo que se concluye que **el programa hace una predicción muy fiable de las entalpías de reacción** y que es este nuevo mecanismo el que ajusta los resultados experimentales. Cabe destacar que el valor obtenido de la constante de equilibrio dista de forma muy considerable del valor bibliográfico; sin embargo, se ha estudiado que una variación de 0,15-0,18 kJ en el valor de la entropía proporcionaría el valor exacto de esta constante. Dado que el error de precisión de Turbomole para el cálculo de las correcciones entrópicas es de 0,01 kJ y que se multiplica por cinco al afectar a cinco sumandos, el error de la entropía llega a ser de 0,5 kJ que no alcanza a justificar el valor obtenido. Por ello también se ha estudiado la influencia del valor de la energía observándose que una desviación del 0,045% afecta en 0,2 kJ al valor de la entropía de reacción. Por ello se concluye que **la desviación del valor de la constante de equilibrio se debe a los errores de precisión de cálculo de Turbomole.**

5.3.2 Desarrollo con COSMO-RS

En la Tabla 5.8 y en la Tabla 8.10 se muestran el volumen COSMOSAC (CSACVL), peso molecular (PM) y punto de ebullición normal (NBP), la densidad a 60°F y los perfiles sigma, de las dos especies químicas nuevas que considera el mecanismo de reacción más reciente.

Tabla 5.8. Datos de peso molecular, volumen cosmosac, punto de ebullición normal y densidad a 60°F introducidos en Aspen para las moléculas implicadas en el mecanismo 2

Compuesto	PM (g/mol)	CSACVL (\AA^3)	NBP (K)	ρ (kg/m ³)
[Emim]CO ₂ [Emim]	265,3	404,0	1605,3	1090,6
[Bmim]CO ₂ [Bmim]	321,4	512,6	1707,5	1041,2
AcHAc	119,0	169,7	1905,6	1165,4

Obtención de la constante de Henry del CO₂ en cada líquido iónico

Dado que la constante de Henry de absorción del CO₂ depende del disolvente, es decir, de los líquidos iónicos con los que esté en contacto y éstos no se ven modificados en el nuevo mecanismo de reacción, las constantes de Henry halladas con COSMO-RS son las mismas que las del apartado 5.2.2.

Isotermas de absorción

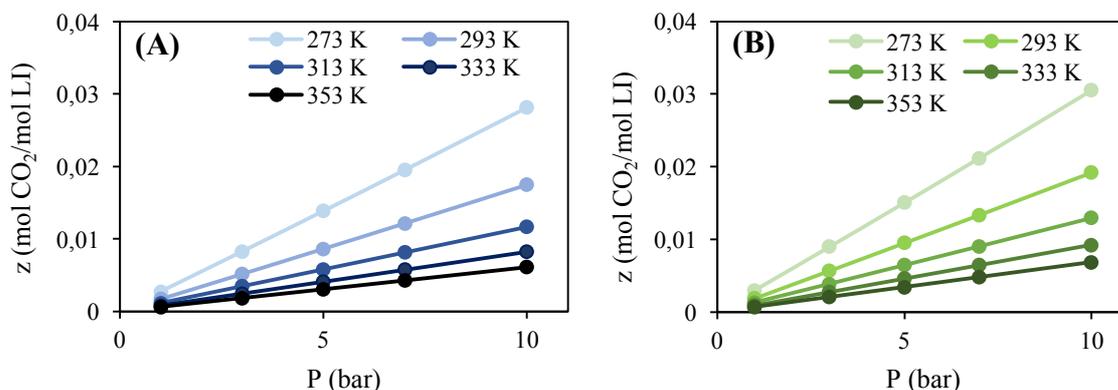


Figura 5.10. Representación de las isotermas de absorción obtenidas con Turbomole y COSMO-RS para el mecanismo 2 de CO₂ en [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B) a 273-353K.

Estas isotermas son erróneas, pues no consideran que haya reacción (K_{eq} casi nulas) debido a los errores de precisión de Turbomole ya comentados. Por ello se parametrizan a continuación.

5.3.3 Modelización de las isotermas de absorción experimentales

En este caso ha sido necesario realizar un desarrollo matemático para poder obtener la expresión que defina la isoterma de absorción atendiendo al nuevo mecanismo de reacción. Este complejo desarrollo matemático se detalla en el apartado 8.4 de los Anexos. Como punto de partida de este desarrollo se tiene en cuenta la estequiometría 2:1 del mecanismo 2 para así obtener una expresión de la constante de equilibrio. Tras el desarrollo matemático mencionado se obtiene la ecuación 8.9 de la razón molar de CO₂ en líquido iónico que se expresa a continuación y es análoga a la 5.6 de Goodrich y *col* ya que depende de las mismas variables (presiones parciales de CO₂, constante de equilibrio, constante de Henry y parámetro C). En este caso las presiones parciales y las razones molares son datos experimentales y K_H , K_{eq} y C parámetros de ajuste para modelizar las isotermas.

$$z_{CO_2}^T = \frac{-4K_{eq}x_{CO_2}C(1-x_{CO_2}) + \sqrt{[4K_{eq}x_{CO_2}C(1-x_{CO_2})]^2 + 4(1-4K_{eq}x_{CO_2})[-K_{eq}x_{CO_2}C^2(1-x_{CO_2})^2]}}{2[4K_{eq}x_{CO_2}C(1-x_{CO_2})]} + \frac{P_{CO_2}}{K_H} \left(1 - \frac{P_{CO_2}}{K_H}\right)$$

Tras la resolución del desarrollo con la Herramienta Solver de Microsoft Excel se obtienen valores de los parámetros K_{eq} , K_H y C para las distintas condiciones de operación que generan las isotermas que se representan en la Figura 5.11.

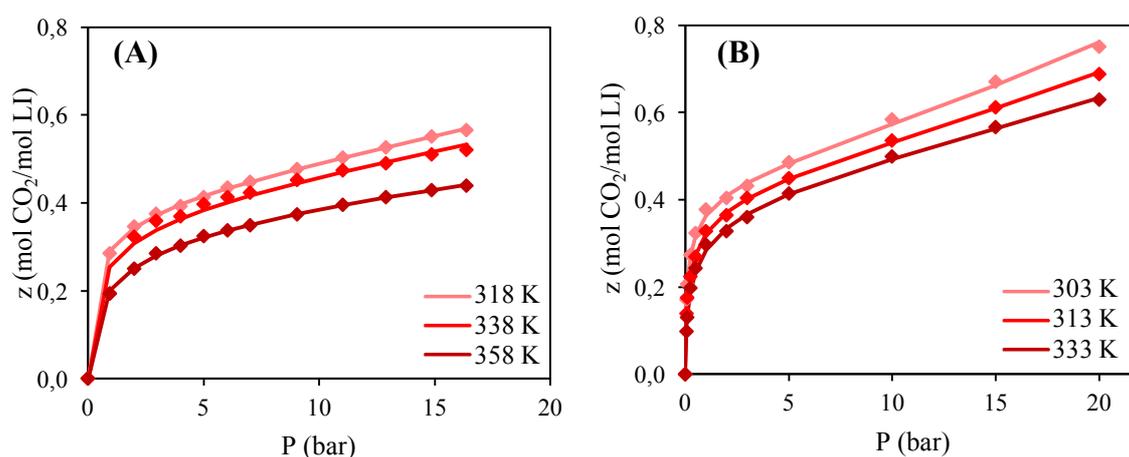


Figura 5.11. Isotermas de absorción de CO₂ experimentales (símbolos) y obtenidas tras la modelización (línea) del mecanismo 2 con [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B).

Como se observa en las figuras, el error de las isotermas calculadas respecto a las isotermas experimentales es mínimo, numéricamente es inferior a 0,1%. Los resultados de los parámetros K_{eq} , K_H y C con los que se han obtenido estas isotermas calculadas se recogen en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Constante de Henry, constante de equilibrio y parámetro C de las isothermas de absorción para el mecanismo 2

Absorbente	[Emim][Ac]			[Bmim][Ac]		
Temperatura (K)	318	338	358	303	313	333
K_H (bar)	128,1	140,9	231,0	85,9	99,7	114,8
K_{eq}	57,5	35,9	25,7	122,8	69,1	43,6
C	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Para poder comparar los valores hallados de los parámetros, tanto del mecanismo convencional como del más reciente, con datos bibliográficos ha sido necesario extrapolarlos para la temperatura de 298 K, para la que se encuentran estos valores. Para poder llevar a cabo esta comparación más fácilmente se ha elaborado la Tabla 5.10, donde se muestran los valores de los parámetros K_H , K_{eq} y C y del error de ajuste (r^2 del ajuste lineal al representar $Z_{experimental}$ frente a $Z_{calculada}$) para los dos mecanismos estudiados.

Tabla 5.10. Tabla comparativa de la modelización de las isothermas de los dos mecanismos planteados

[Emim][Ac]										
T (K)	K_H			K_{eq}			C		Error de ajuste	
	Mec. 1 (atm)	Mec. 2 (atm)	Bibliog (atm)	Mec. 1	Mec. 2	Bibliog [26]	Mec. 1	Mec. 2	Mec. 1	Mec. 2
298	67	63,8	51,2	2	90,2	220	0,45	1		
318	140	128,2	-	1,5	57,5	-	0,45	1	0,9951	0,9997
338	190	140,9	-	1	35,9	-	0,45	1	0,9951	0,9903
358	400	231	-	0,5	25,7	-	0,45	1	0,9712	0,9995

[Bmim][Ac]										
T (K)	K_H			K_{eq}			C		Error de ajuste	
	Mec. 1 (atm)	Mec. 2 (atm)	Bibliog (atm)	Mec. 1	Mec. 2	Bibliog [26]	Mec. 1	Mec. 2	Mec. 1	Mec. 2
298	77,5	76,4	22,2	8,4	159,6	222	0,45	1		
303	85	85,9	-	4	122,8	-	0,45	1	0,9803	0,9987
313	100	99,7	-	2	69,1	-	0,45	1	0,9755	0,9996
333	130	114,8	-	1,4	43,6	-	0,45	1	0,9750	0,9987

Como se observa en la Tabla 5.10 los ajustes de las isothermas son mucho mejores y los valores de las constantes están mucho más próximas al valor bibliográfico, destacando el de la constante de equilibrio que pasa a ser del mismo orden. Los errores relativos de estas constantes halladas respecto a las bibliográficas son de 25% y 244% para K_H y 59% y 28% para K_{eq} para el mecanismo convencional y de 31% y 249% para K_H y 99% y 96% para K_{eq} para el mecanismo más reciente. Si además se tiene en cuenta que para el mecanismo reciente el parámetro C es 1 (no existe líquido iónico “desactivado”) y que esto concuerda con lo observado experimentalmente, se puede concluir que **el nuevo mecanismo de reacción ajusta mucho más fielmente los datos experimentales** [26].

5.3.4 Simulación del proceso en Aspen Plus

Teniendo en cuenta el diagrama de flujo representado en la Figura 5.6, y con las mismas corrientes de alimentación, en este caso se considera que en la columna de absorción se dan las reacciones expresadas según las ecuaciones 5.12 y 5.13.



En la Figura 5.12 se muestran los resultados de CO₂ capturado y pureza del CO₂ de la corriente concentrada en este gas para las distintas combinaciones de condiciones de operación, calculándose como se indica en el apartado 6.

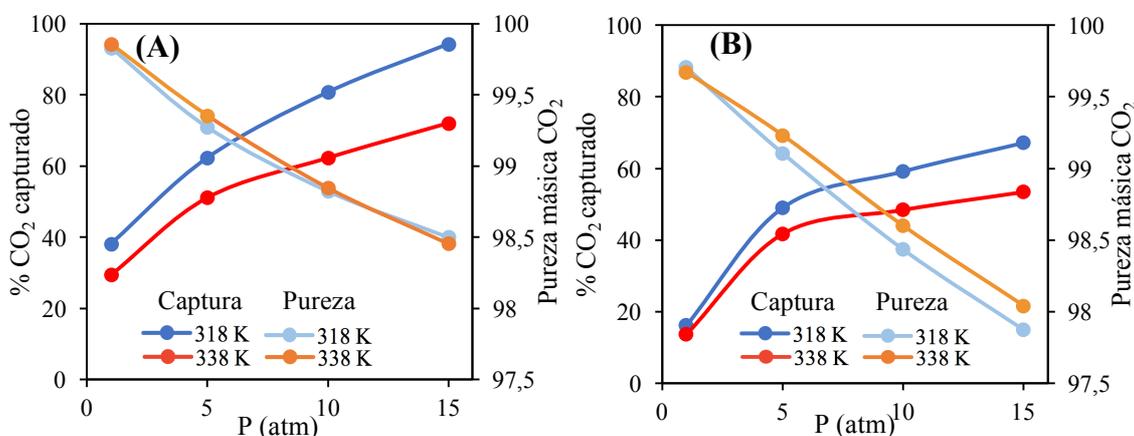


Figura 5.12. Porcentaje de captura de CO₂ y pureza de la corriente concentrada en este gas de la columna de regeneración, operando en la columna de absorción a 1-15 atm con el mecanismo 2 con [Emim][Ac] (A) y [Bmim][Ac] (B).

Las tendencias de la captura y pureza son las mismas que en el apartado 6, sin embargo, para este nuevo mecanismo los puntos óptimos son 318 K y 5 atm para el [Emim][Ac] capturando un 62% de CO₂ y obteniendo una corriente concentrada al 99,2% en este compuesto, y 318 K y 5 atm para el [Bmim][Ac] capturando un 49% de CO₂ y obteniendo una corriente concentrada al 99,2%.

Para los puntos óptimos de operación establecidos en la columna de absorción se estudia a continuación la influencia de la temperatura en la columna de recuperación sobre la pureza de absorbente recuperado. Posteriormente, fijados los dos óptimos de operación para sendas columnas se realiza un estudio de la influencia de la relación S/F necesaria para una captura del 99%. Estos análisis quedan reflejados en la Figura 5.13 y la Figura 5.14.

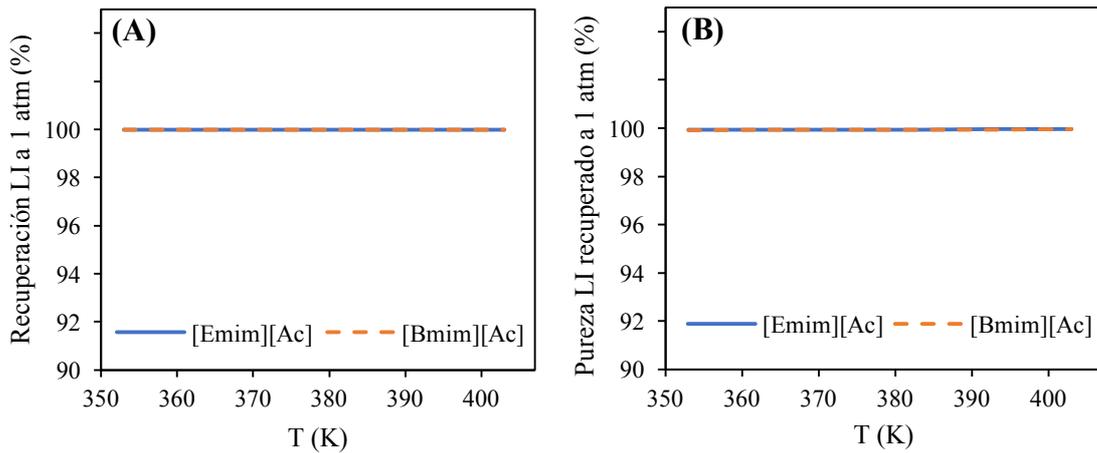


Figura 5.13. Influencia de la temperatura en la recuperación (A) y pureza (B) del LI con el mecanismo 2.

El objetivo de la columna de regeneración es maximizar la recuperación de líquido iónico (absorbente) con la mayor pureza posible. Para una presión de operación de 1 atm en esta unidad, la recuperación y la pureza alcanzan el 100% para para ambos líquidos iónicos a cualquier temperatura de operación. Esta recuperación del líquido iónico prácticamente total ha sido vista anteriormente en el trabajo de C. Moya y col. 2016 [17] por lo que se asume que los resultados obtenidos representan los hechos experimentales.

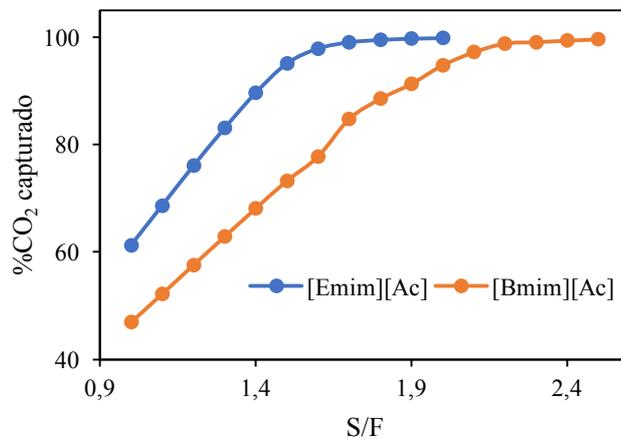


Figura 5.14. Influencia de la relación S/F en el porcentaje de CO₂ capturado con el mecanismo 2.

En la Figura 5.14 se observa la misma tendencia que en la Figura 5.9 donde la captura de CO₂ aumenta con la cantidad de absorbente, siendo menor para el [Bmim][Ac] que para [Emim][Ac] ya que es una molécula de mayor peso y por tanto igual masa supone menor número de moles con el que el CO₂ puede reaccionar. En este caso, para alcanzar una captura del 99% por cada tonelada de gas de post-combustión, se requieren 1,70 toneladas de [Emim][Ac] y 1,85 toneladas de [Bmim][Ac].

6. CONCLUSIONES

Tras realizar los tres bloques de estudio (validación de herramientas computacionales, modelización de resultados experimentales y simulación del proceso a escala industrial) para los dos mecanismos de reacción se llega a las siguientes conclusiones:

Turbomole diseña y optimiza correctamente las moléculas ya que proporciona valores de energía intrínseca muy similares a los hallados con otros programas de simulación molecular. Sin embargo, el error de precisión que comete resulta crítico en las reacciones estudiadas en este proyecto; el error de precisión de 1-2 kJ/mol apenas afecta a los resultados de entalpía, pues la diferencia entre -32 kJ/mol o -34 kJ/mol no es relevante; no obstante, ese error en la entropía es crítico ya que una variación de esta variable de -0,05 kJ/molK a -1,5 kJ/molK resulta en energías de Gibbs negativas o positivas respectivamente y por tanto constantes de equilibrio elevadas o nulas.

Además, se ha observado que las entalpías de reacción del primer mecanismo no se ajustan a las obtenidas de bibliografía, mientras que las del segundo son muy similares, por lo que éste es el primero de los indicios de que el primer mecanismo, ampliamente expuesto en bibliografía no representa los hechos experimentales.

Los ajustes de los datos experimentales de absorción de CO₂ han mostrado la incapacidad del mecanismo convencional de reproducir los hechos experimentales. Las constantes de equilibrio de las reacciones distan en más de un orden de magnitud de los valores bibliográficos y considera que tan sólo el 50% del líquido iónico reacciona sin explicar qué es lo que sucede con el otro 50%; sin embargo, el segundo mecanismo proporciona constantes de equilibrio del mismo orden de magnitud y considera que reacciona la totalidad del líquido iónico con una estequiometría de reacción de 0,5, dando explicación a lo sucedido con el 50% hallado en el mecanismo anterior. Además, experimentalmente no se han observado señales de la presencia de ácido acético como producto de la reacción, por lo que el primer mecanismo quedaría descartado.

A partir de la simulación del proceso con Aspen Plus y tras llevar a cabo una serie de estudios, se obtienen los óptimos de las condiciones de operación en las dos columnas de absorción y regeneración. Se observa que en la primera, para capturar mayor cantidad de

CO₂, favorecen altas presiones y bajas temperaturas y en la segunda bajas presiones y elevadas temperaturas.

Se observa también que el líquido iónico que mejores resultados proporciona es el [Emim][Ac] ya que para una misma cantidad de masa aporta mayor número de moles que reaccionan con el CO₂ y por tanto captura un mayor porcentaje de este compuesto. Aun empleando este absorbente en las condiciones óptimas de operación y considerando el primer mecanismo de reacción, resulta imposible regenerar casi su totalidad. Dado que bibliográficamente se reporta que el líquido iónico se recupera y se emplea durante ciclos consecutivos sin afectar a su actividad, ésta es la última de las justificaciones de este proyecto que corroboran la imposibilidad de considerar el mecanismo de reacción convencional.

Por todo lo mencionado, para poder llevar a cabo la simulación del proceso de captura de CO₂ por absorción químico física con líquidos iónicos basados en el anión acetato, como el [Emim][Ac] y el [Bmim][Ac], es necesario considerar el mecanismo de reacción más reciente. Para optimizar el proceso, se debe emplear líquido iónico [Emim][Ac] con una relación S/F de 1,7 y trabajar en la columna de absorción a 318 K y 5 atm y en la columna de recuperación de absorbente a 353 K y 1 atm para poder eliminar el 99% del CO₂ de la corriente de post-combustión y recuperar prácticamente todo el líquido iónico con una pureza superior al 99,9% en masa.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] UC San Diego, Scripps Institution Of Oceanography, «The Keeling Curve,» 6 Agosto 2017. [En línea]. Disponible en: <https://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve/>. [Último acceso: 6 Agosto 2017].
- [2] EPA United States Environmental Protection Agency, «Overview of Greenhouse Gases and Sources of Emissions,» 14 Abril 2017. [En línea]. Disponible en: <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks>. [Último acceso: 8 Agosto 2017].
- [3] EIA, U.S. Energy Information Administration, «Independent Statistics and Analysis,» 7 Julio 2017. [En línea]. Disponible en: <https://www.eia.gov/>. [Último acceso: 8 Agosto 2017].
- [4] PTECO2 Plataforma Tecnológica Española del CO2, «Captura,» 2017. [En línea]. Disponible en: http://www.pteco2.es/reportaje.asp?id_rep=6. [Último acceso: 9 Agosto 2017].
- [5] D. Y.C. Leung, G. Caramanna y M. M. Maroto-valer, «An overview of current status of carbon dioxide capture and storage technologies,» *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, nº 39, pp. 426-443, 2014.
- [6] A. A. Olajire, «CO2 capture and separation technologies for end-of-pipe applications - A review,» *Energy*, nº 35, pp. 2610-2628, 2010.
- [7] Escuela Técnica Superior de Ingeniería de Sevilla, «Tecnologías de Captura de CO2,» Departamento de Ingeniería Química, [En línea]. Disponible en: <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/4355/fichero/ANALISIS+DE+LA+TECNOLOGIA+DE+REDUCCION+EFFECTIVA+DE+EMISIONES+DE%252F3.+TECNOLOGIA+DE+CAPTURA+DE+CO2.pdf>. [Último acceso: 27 Agosto 2017].
- [8] L. F. De Diego, «Estado actual del proceso de combustión con transportadores sólidos de oxígeno,» *Boletín del Grupo Español del Carbón*, nº 35, pp. 21-25, 2015.
- [9] E. Garcia Bernal, A. P. de los Rios, F. J. Hernandez, A. Larrosa Guerrero, A. Ginesta, S. Sanchez Segado, L. Lozano y C. Godinez Seaone, «Aplicaciones de los líquidos iónicos en la industria química,» *Jornadas de introducción a la investigación de la UPCT*, nº 4, pp. 66-68, 2011.

- [10] M. Gimeno, M. Mayoral y J. Andres, «Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO₂ en postcombustión,» *Boletín del Grupo Español del Carbón*, nº 30, pp. 2-5, 2013.
- [11] J. de Riva, J. Suárez-Reyes, D. Moreno, I. Díaz, V. Ferro y J. Palomar, «Ionic Liquids for post-combustion CO₂ capture by physical absorption: Thermodynamic, kinetic and process analysis,» *International Journal of Greenhouse Gas Control*, nº 61, pp. 61-70, 2017.
- [12] J. X. Mao, J. A. Steckel, F. Yan, N. Dhumal, H. Kim y K. Danidaran, «Understanding the mechanism of CO₂ capture by 1,3 di-substituted imidazolium acetate based ionic liquids,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, nº 3, 2016.
- [13] Guokai Cui, Jianji Wang y Suojiang Zhang, «Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture,» *Chem Soc Rev*, nº 45, pp. 4307-4339, 2016.
- [14] C. Moya, N. Alonso-Morales, M. A. Gilarranz, J. J. Rodriguez y J. Palomar, «Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture: Using 1-Butylmethylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption.,» *ChemPhysChem*, nº 17, pp. 3891-3899, 2016.
- [15] Turbomole, «Campus de Excelencia Internacional. Informática Aplicada a la Investigación,» Universidad del País Vasco, 8 Agosto 2011. [En línea]. Disponible en: <http://www.ehu.eus/sgi/software-de-calculo/turbomole>. [Último acceso: 30 Agosto 2017].
- [16] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz y F. Eckert, «COSMO Implementation in TURBOMOLE: Extension of an efficient quantum chemical code towards liquid systems,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 2, pp. 2187-2193, 2000.
- [17] COSMOlogic Predicting Solutions, «COSMO-RS - The thermodynamic theory of COSMOtherm,» COSMOlogic GmbH & Co. KG, [En línea]. Disponible en: <http://www.cosmologic.de/theory/cosmo-rs.html>. [Último acceso: 30 Agosto 2017].
- [18] AspenTech, «Technology That Loves Complexity. Aspen Plus,» Aspen Plus, 2017. [En línea]. Disponible en: <http://home.aspentech.com/products/engineering/aspen-plus>.
- [19] M. B. Shiflett, D. J. Kasprzak, C. P. Junk y A. Yokozeki, «Phase behavior of {carbon dioxide + [bmim][Ac]} mixtures,» *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 40, pp. 25-31, 2008.
- [20] E. Maginn, «Design and valuation of ionic liquids as novel CO₂ absorbents,» *Quarterly Technical Report to DOE*, 2005.

- [21] J. Blath, N. Deubler, T. Hirth y T. Schiestel, «Chemisorption of carbon dioxide in imidazolium based ionic liquids with carboxylic anions,» *Chemical Engineering Journal*, vol. 181, pp. 152-158, 2012.
- [22] S. Zeng, X. Zhang, L. Bai, X. Zhang, H. Wang, J. Wang, D. Bao, M. Li, X. Liu y S. Zhang, «Ionic-Liquid-Based CO₂ Capture Systems: Structure, Interaction and Process,» *Chemical Reviews*, vol. 117, pp. 9625-9673, 2017.
- [23] G. Gurau, H. Rodríguez, S. P. Kellery, P. Janiczek, R. S. Kalb y R. D. Rogers, «Demonstration of Chemisorption of Carbon Dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium Acetate Ionic Liquids,» *Angewandte Chemie*, pp. 12024-12026, 2011.
- [24] Universidad Complutense de Madrid, «Energía Libre de Gibbs,» UCM, [En línea]. Disponible en: <https://cv3.sim.ucm.es/wiki/site/curriculo-3313-1/Energ%C3%ADa%20Libre%20De%20Gibbs@1.html>. [Último acceso: 9 Septiembre 2017].
- [25] B. F. Goodrich, J. C. de la Fuente, B. E. Gurkan, D. J. Zadigian, E. A. Price, Y. Huang y J. F. Brennecke, «Experimental Measurement of Amine-Functionalized Anion-Tethered ionic Liquids with Carbon Dioxide».
- [26] M. B. Shiflett, B. A. Elliott, S. R. Lustig, S. Sabesan, M. S. Kelkar y A. Yokozeki, «Phase Behavior of CO₂ in Room-Temperature Ionic Liquid 1-Ethyl-3-Ethylimidazolium Acetate,» *ChemPhysChem*, pp. 806-1817, 2012.
- [27] A. M. Pinto, H. Rodríguez, A. Arce y A. Soto, «Combined physical and chemical absorption of carbon dioxide in a mixture of ionic liquids,» *J. Chem Thermodynamics*, vol. 22, n° 77, pp. 197-205, 2013.
- [28] V. R. Ferro, C. Moya, R. Santiago, J. de Riva, G. Pedrosa, M. Larriba, I. Díaz y J. Palomar, «Enterprise ionic liquids database (ILUAM) for its use in Aspen ONE® programs suite with COSMO-based property methods,» *Industrial & Engineering Chemistry Research*, pp. 1-19, 2017.
- [29] C. Moya, N. Alonso-Morales, M. A. Gilarranz, J. J. Rodríguez y P. Palomar, «Encapsulated Ionic Liquids for CO₂ Capture: Using 1-Butylmethylimidazolium Acetate for Quick and Reversible CO₂ Chemical Absorption,» *ChemPhysChem*, vol. 17, pp. 3891-3899, 2016.

8. ANEXOS

8.1 Propiedades termodinámicas de Turbomole para el mecanismo 1

Tabla 8.1. Correcciones de Entalpías (H) y Entropías (S) moleculares para el mecanismo 1

CO ₂ - corrección H (kJ/mol)						CO ₂ - corrección S (kJ/mol K)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	38,26	38,26	38,26	38,26	38,26	273	0,22	0,21	0,20	0,20	0,20
293	39,00	39,00	39,00	39,00	39,00	293	0,22	0,21	0,21	0,20	0,20
313	39,76	39,76	39,76	39,76	39,76	313	0,22	0,21	0,21	0,21	0,20
333	40,53	40,53	40,53	40,53	40,53	333	0,22	0,22	0,21	0,21	0,21
353	41,32	41,32	41,32	41,32	41,32	353	0,23	0,22	0,21	0,21	0,21

[Emim][Ac] - corrección H (kJ/mol)						[Emim][Ac] - corrección S (kJ/mol K)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	584,40	584,40	584,40	584,40	584,40	273	0,46	0,45	0,44	0,44	0,44
293	588,08	588,08	588,08	588,08	588,08	293	0,47	0,47	0,47	0,47	0,46
313	591,98	591,98	591,98	591,98	591,98	313	0,48	0,49	0,49	0,49	0,48
333	596,11	596,11	596,11	596,11	596,11	333	0,49	0,49	0,48	0,48	0,48
353	600,45	600,45	600,45	600,45	600,45	353	0,51	0,5	0,49	0,49	0,49

[Emim]CO ₂ - corrección H (kJ/mol)						[Emim]CO ₂ - corrección S (kJ/mol K)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	458,96	458,96	458,96	458,96	458,96	273	0,42	0,41	0,41	0,4	0,4
293	462,21	462,21	462,21	462,21	462,21	293	0,43	0,42	0,42	0,41	0,41
313	465,65	465,65	465,65	465,65	465,65	313	0,44	0,43	0,43	0,43	0,42
333	469,28	469,28	469,28	469,28	469,28	333	0,45	0,44	0,44	0,44	0,43
353	473,10	473,10	473,10	473,10	473,10	353	0,46	0,46	0,45	0,45	0,45

[Bmim][Ac] - corrección H (kJ/mol)						[Bmim][Ac] - corrección S (kJ/mol K)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	735,75	735,75	735,75	735,75	735,75	273	0,51	0,51	0,50	0,50	0,50
293	740,23	740,23	740,23	740,23	740,23	293	0,53	0,52	0,52	0,51	0,51
313	744,98	744,98	744,98	744,98	744,98	313	0,55	0,54	0,53	0,53	0,53
333	750,01	750,01	750,01	750,01	750,01	333	0,56	0,55	0,55	0,55	0,54
353	755,32	755,32	755,32	755,32	755,32	353	0,58	0,57	0,56	0,56	0,56

[Bmim]CO ₂ - corrección H (kJ/mol)						[Bmim]CO ₂ - corrección S (kJ/mol K)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	610,40	610,40	610,40	610,40	610,40	273	0,48	0,47	0,46	0,46	0,46
293	614,45	614,45	614,45	614,45	614,45	293	0,49	0,48	0,48	0,47	0,47
313	618,74	618,74	618,74	618,74	618,74	313	0,51	0,5	0,49	0,49	0,49
333	623,27	623,27	623,27	623,27	623,27	333	0,52	0,51	0,51	0,50	0,50
353	628,05	628,05	628,05	628,05	628,05	353	0,53	0,52	0,52	0,52	0,51

Ácido Acético - corrección H (kJ/mol)						Ácido Acético - corrección S (kJ/mol K)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	169,90	169,90	169,90	169,90	169,90	273	0,29	0,28	0,27	0,27	0,27
293	171,24	171,24	171,24	171,24	171,24	293	0,29	0,28	0,28	0,28	0,27
313	171,64	171,64	171,64	171,64	171,64	313	0,3	0,29	0,28	0,28	0,28
333	174,10	174,10	174,10	174,10	174,10	333	0,3	0,29	0,29	0,28	0,28
353	175,63	175,63	175,63	175,63	175,63	353	0,31	0,30	0,29	0,29	0,29

Tabla 8.2. Entalpías (H) y Entropías (S) moleculares para el mecanismo 1

CO ₂ - H (kJ/mol)						CO ₂ - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-495304	-495304	-495304	-495304	-495304	273	-1814	-1814	-1814	-1814	-1814
293	-495303	-495303	-495303	-495303	-495303	293	-1690	-1690	-1690	-1690	-1690
313	-495303	-495303	-495303	-495303	-495303	313	-1582	-1582	-1582	-1582	-1582
333	-495302	-495302	-495302	-495302	-495302	333	-1487	-1487	-1487	-1487	-1487
353	-495301	-495301	-495301	-495301	-495301	353	-1403	-1403	-1403	-1403	-1403
[Emim][Ac] - H (kJ/mol)						[Emim][Ac] - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-1504467	-1504467	-1504467	-1504467	-1504467	273	-5513	-5513	-5513	-5513	-5513
293	-1504464	-1504464	-1504464	-1504464	-1504464	293	-5136	-5136	-5136	-5136	-5136
313	-1504460	-1504460	-1504460	-1504460	-1504460	313	-4808	-4808	-4808	-4808	-4808
333	-1504456	-1504456	-1504456	-1504456	-1504456	333	-4519	-4519	-4519	-4519	-4519
353	-1504451	-1504451	-1504451	-1504451	-1504451	353	-4263	-4263	-4263	-4263	-4263
[Emim]CO ₂ - H (kJ/mol)						[Emim]CO ₂ - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-1398327	-1398327	-1398327	-1398327	-1398327	273	-5123	-5123	-5123	-5123	-5123
293	-1398324	-1398324	-1398324	-1398324	-1398324	293	-4774	-4774	-4774	-4774	-4774
313	-1398320	-1398320	-1398320	-1398320	-1398320	313	-4469	-4469	-4469	-4469	-4469
333	-1398317	-1398317	-1398317	-1398317	-1398317	333	-4200	-4200	-4200	-4200	-4200
353	-1398313	-1398313	-1398313	-1398313	-1398313	353	-3962	-3962	-3962	-3962	-3962
[Bmim][Ac] - H (kJ/mol)						[Bmim][Ac] - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-1710674	-1710674	-1710674	-1710674	-1710674	273	-6268	-6268	-6268	-6268	-6268
293	-1710670	-1710670	-1710670	-1710670	-1710670	293	-5840	-5840	-5840	-5840	-5840
313	-1710665	-1710665	-1710665	-1710665	-1710665	313	-5467	-5467	-5467	-5467	-5467
333	-1710660	-1710660	-1710660	-1710660	-1710660	333	-5139	-5139	-5139	-5139	-5139
353	-1710655	-1710655	-1710655	-1710655	-1710655	353	-4848	-4848	-4848	-4848	-4848
[Bmim]CO ₂ - H (kJ/mol)						[Bmim]CO ₂ - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-1604533	-1604533	-1604533	-1604533	-1604533	273	-5879	-5879	-5879	-5879	-5879
293	-1604529	-1604529	-1604529	-1604529	-1604529	293	-5478	-5478	-5478	-5478	-5478
313	-1604524	-1604524	-1604524	-1604524	-1604524	313	-5128	-5128	-5128	-5128	-5128
333	-1604520	-1604520	-1604520	-1604520	-1604520	333	-4820	-4820	-4820	-4820	-4820
353	-1604515	-1604515	-1604515	-1604515	-1604515	353	-4547	-4547	-4547	-4547	-4547
Ácido Acético - H (kJ/mol)						Ácido Acético - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-601419	-601419	-601419	-601419	-601419	273	-2203	-2203	-2203	-2203	-2203
293	-601418	-601418	-601418	-601418	-601418	293	-2053	-2053	-2053	-2053	-2053
313	-601417	-601417	-601417	-601417	-601417	313	-1922	-1922	-1922	-1922	-1922
333	-601415	-601415	-601415	-601415	-601415	333	-1806	-1806	-1806	-1806	-1806
353	-601413	-601413	-601413	-601413	-601413	353	-1704	-1704	-1704	-1704	-1704

Tabla 8.3. Energías de Gibbs moleculares del mecanismo 1

CO ₂ - G (kJ/mol)						[Bmim][Ac] - G (kJ/mol)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-22	-19	-16	-16	-16	273	597	597	599	599	599
293	-25	-23	-23	-20	-20	293	585	588	588	591	591
313	-29	-26	-26	-26	-23	313	573	576	579	579	579
333	-33	-33	-29	-29	-29	333	564	567	567	567	570
353	-40	-36	-33	-33	-33	353	551	554	558	558	558
[Emim][Ac] - G (kJ/mol)						[Bmim]CO ₂ [Ac] - G (kJ/mol)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	459	462	464	464	464	273	479	482	485	485	485
293	450	450	450	450	453	293	471	474	474	477	477
313	442	439	439	439	442	313	459	462	465	465	465
333	433	433	436	436	436	333	450	453	453	457	457
353	420	424	427	427	427	353	441	444	444	444	448
[Emim]CO ₂ [Ac] - G (kJ/mol)						Ácido Acético - G (kJ/mol)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	344	347	347	350	350	273	91	93	96	96	96
293	336	339	339	342	342	293	86	89	89	89	92
313	328	331	331	331	334	313	78	81	84	84	84
333	319	323	323	323	326	333	74	78	78	81	81
353	311	311	314	314	314	353	66	70	73	73	73

Tabla 8.4. Energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones del mecanismo 1

ΔG (kJ/mol) - Reacción [Emim][Ac] con CO ₂						K _{eq} - Reacción [Emim][Ac] con CO ₂					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-1,99	-1,99	-4,72	-1,99	-1,99	273	2,40	2,40	8,00	2,40	2,40
293	-2,42	0,51	0,51	0,51	0,51	293	2,70	0,81	0,81	0,81	0,81
313	-6,97	-0,71	2,42	2,42	-0,71	313	14,56	1,31	0,39	0,39	1,31
333	-6,58	0,08	-6,58	-3,25	0,08	333	10,77	0,97	10,77	3,23	0,97
353	-3,63	-7,16	-7,16	-7,16	-7,16	353	3,44	11,47	11,47	11,47	11,47
ΔG (kJ/mol) - Reacción [Bmim][Ac] con CO ₂						K _{eq} - Reacción [Bmim][Ac] con CO ₂					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-4,63	-1,90	-1,90	-1,90	-1,90	273	7,69	2,31	2,31	2,31	2,31
293	-2,33	-2,33	-2,33	-5,26	-2,33	293	2,60	2,60	2,60	8,66	2,60
313	-6,88	-6,88	-3,75	-3,75	-6,88	313	14,06	14,06	4,22	4,22	14,06
333	-6,49	-3,16	-6,49	0,17	-3,16	333	10,42	3,13	10,42	0,94	3,13
353	-3,55	-3,55	-7,08	-7,08	-3,55	353	3,35	3,35	11,16	11,16	3,35

8.2 σ -Perfiles de COSMO-RS para el mecanismo 1

Tabla 8.5. Perfiles σ -Profile de cada molécula implicada en el mecanismo 1

σ	CO ₂	[Emim][Ac]	[Bmim][Ac]	[Emim]CO ₂	[Bmim]CO ₂	Acético
-0,025	0	0	0	0	0	0
-0,024	0	0	0	0	0	0
-0,023	0	0	0	0	0	0
-0,022	0	0	0	0	0	0,017
-0,021	0	0	0	0	0	0,259
-0,020	0	0	0	0	0	0,763
-0,019	0	0	0	0	0	1,149
-0,018	0	0	0	0	0	1,340
-0,017	0	0	0	0	0	1,272
-0,016	0	0	0	0	0	0,776
-0,015	0	0	0	0	0	0,324
-0,014	0	0,209	0,286	0,372	0,385	0,478
-0,013	0	1,174	1,207	1,408	1,453	0,920
-0,012	0	3,119	2,843	3,176	3,177	0,819
-0,011	0	4,191	3,979	4,314	4,216	0,354
-0,010	0,107	3,761	4,008	4,620	4,468	0,327
-0,009	2,868	6,175	6,095	6,644	6,331	1,521
-0,008	6,688	10,427	9,473	8,811	8,197	3,539
-0,007	6,311	11,681	9,910	9,738	8,304	5,128
-0,006	3,543	12,925	10,769	11,880	9,516	5,928
-0,005	2,424	16,637	16,888	14,330	14,007	5,570
-0,004	2,524	20,216	25,140	15,640	20,400	4,930
-0,003	1,304	20,061	28,294	15,276	23,973	4,967
-0,002	1,055	15,370	23,603	12,462	21,111	5,590
-0,001	2,339	11,514	16,955	10,156	15,657	6,026
0,000	1,645	11,541	14,463	9,722	12,579	4,496
0,001	1,090	12,027	14,964	8,236	10,897	2,076
0,002	3,279	10,985	15,570	5,103	9,492	1,063
0,003	4,396	8,108	12,448	2,291	6,843	0,942
0,004	2,769	4,162	5,831	0,912	2,939	1,152
0,005	6,319	2,047	2,106	0,600	1,028	1,837
0,006	10,834	1,671	1,590	0,713	0,811	2,440
0,007	6,069	1,382	1,434	0,992	0,864	2,310
0,008	0,676	1,081	1,260	1,034	0,986	1,739
0,009	0	0,849	0,974	0,838	1,039	1,973
0,010	0	1,311	1,303	0,982	1,353	2,881
0,011	0	1,812	1,711	1,722	1,790	3,872
0,012	0	1,420	1,510	2,341	2,075	4,501
0,013	0	1,934	1,967	2,470	2,346	3,802
0,014	0	3,389	3,055	2,948	2,897	2,660
0,015	0	3,735	3,524	4,308	4,198	1,772
0,016	0	2,904	3,199	5,520	5,453	0,713
0,017	0	2,714	3,142	5,028	4,989	0,080
0,018	0	3,558	3,564	3,512	3,535	0
0,019	0	3,709	3,423	2,536	2,637	0
0,020	0	3,040	2,887	2,326	2,363	0
0,021	0	2,223	2,242	1,835	1,777	0
0,022	0	1,553	1,560	0,686	0,639	0
0,023	0	1,043	1,028	0,039	0,026	0
0,024	0	0,425	0,457	0	0	0
0,025	0	0,052	0,076	0	0	0

8.3 Propiedades termodinámicas de Turbomole para el mecanismo 2

Tabla 8.6. Correcciones de Entalpías (H) y Entropías (S) moleculares para el mecanismo 2

CO ₂ - corrección H (kJ/mol)						CO ₂ - corrección S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	37,94	37,94	37,94	37,94	37,94	273	0,22	0,21	0,20	0,20	0,20
293	38,68	38,68	38,68	38,68	38,68	293	0,22	0,21	0,21	0,20	0,20
313	39,44	39,44	39,44	39,44	39,44	313	0,22	0,21	0,21	0,20	0,20
333	40,22	40,22	40,22	40,22	40,22	333	0,23	0,22	0,21	0,21	0,20
353	41,01	41,01	41,01	41,01	41,01	353	0,23	0,22	0,21	0,21	0,21
[Emim][Ac] - corrección H (kJ/mol)						[Emim][Ac] - corrección S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	581,18	581,18	581,18	581,18	581,18	273	0,44	0,43	0,42	0,42	0,42
293	584,70	584,70	584,70	584,70	584,70	293	0,45	0,44	0,44	0,44	0,43
313	588,45	588,45	588,45	588,45	588,45	313	0,46	0,45	0,45	0,44	0,44
333	592,42	592,42	592,42	592,42	592,42	333	0,47	0,46	0,46	0,46	0,45
353	596,61	596,61	596,61	596,61	596,61	353	0,49	0,48	0,47	0,47	0,47
[Emim]CO ₂ [Emim] - corrección H (kJ/mol)						[Emim]CO ₂ [Emim] - corrección S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	906,96	906,96	906,96	906,96	906,96	273	0,60	0,59	0,58	0,58	0,58
293	912,68	912,68	912,68	912,68	912,68	293	0,62	0,61	0,60	0,60	0,60
313	918,76	918,76	918,76	918,76	918,76	313	0,64	0,63	0,62	0,62	0,62
333	925,20	925,20	925,20	925,20	925,20	333	0,66	0,65	0,64	0,64	0,64
353	932,00	932,00	932,00	932,00	932,00	353	0,68	0,67	0,66	0,66	0,66
[Bmim][Ac] - corrección H (kJ/mol)						[Bmim][Ac] - corrección S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	732,06	732,06	732,06	732,06	732,06	273	0,50	0,49	0,49	0,48	0,48
293	736,38	736,38	736,38	736,38	736,38	293	0,51	0,51	0,50	0,50	0,50
313	740,99	740,99	740,99	740,99	740,99	313	0,53	0,52	0,52	0,51	0,51
333	745,87	745,87	745,87	745,87	745,87	333	0,55	0,54	0,53	0,53	0,53
353	751,03	751,03	751,03	751,03	751,03	353	0,56	0,55	0,55	0,54	0,54
[Bmim]CO ₂ [Bmim] - corrección H (kJ/mol)						[Bmim]CO ₂ [Bmim] - corrección S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	1208,14	1208,14	1208,14	1208,14	1208,14	273	0,70	0,69	0,69	0,69	0,69
293	1215,30	1215,30	1215,30	1215,30	1215,30	293	0,73	0,72	0,71	0,71	0,71
313	1222,92	1222,92	1222,92	1222,92	1222,92	313	0,75	0,75	0,74	0,74	0,74
333	1231,00	1231,00	1231,00	1231,00	1231,00	333	0,78	0,77	0,77	0,76	0,76
353	1239,55	1239,55	1239,55	1239,55	1239,55	353	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79
AcHAc - corrección H (kJ/mol)						AcHAc - corrección S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	292,45	292,45	292,45	292,45	292,45	273	0,38	0,37	0,37	0,36	0,36
293	294,82	294,82	294,82	294,82	294,82	293	0,39	0,38	0,38	0,37	0,37
313	297,31	297,31	297,31	297,31	297,31	313	0,40	0,39	0,38	0,38	0,38
333	299,92	299,92	299,92	299,92	299,92	333	0,40	0,40	0,39	0,39	0,39
353	302,65	302,65	302,65	302,65	302,65	353	0,41	0,40	0,40	0,40	0,39

Tabla 8.7. Entalpías (H) y Entropías (S) moleculares para el mecanismo 2

CO ₂ - H (kJ/mol)						CO ₂ - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-495344	-495344	-495344	-495344	-495344	273	-1814	-1814	-1814	-1814	-1814
293	-495343	-495343	-495343	-495343	-495343	293	-1691	-1691	-1691	-1691	-1691
313	-495342	-495342	-495342	-495342	-495342	313	-1582	-1582	-1582	-1582	-1582
333	-495342	-495342	-495342	-495342	-495342	333	-1487	-1487	-1487	-1487	-1487
353	-495341	-495341	-495341	-495341	-495341	353	-1403	-1403	-1403	-1403	-1403
[Emim][Ac] - H (kJ/mol)						[Emim][Ac] - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-1505142	-1505142	-1505142	-1505142	-1505142	273	-5515	-5515	-5515	-5515	-5515
293	-1505138	-1505138	-1505138	-1505138	-1505138	293	-5139	-5139	-5139	-5139	-5139
313	-1505134	-1505134	-1505134	-1505134	-1505134	313	-4810	-4810	-4810	-4810	-4810
333	-1505130	-1505130	-1505130	-1505130	-1505130	333	-4521	-4521	-4521	-4521	-4521
353	-1505126	-1505126	-1505126	-1505126	-1505126	353	-4265	-4265	-4265	-4265	-4265
[Emim]CO ₂ [Emim]- H (kJ/mol)						[Emim]CO ₂ [Emim] - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-2303564	-2303564	-2303564	-2303564	-2303564	273	-8441	-8441	-8441	-8441	-8441
293	-2303558	-2303558	-2303558	-2303558	-2303558	293	-7864	-7864	-7864	-7864	-7864
313	-2303552	-2303552	-2303552	-2303552	-2303552	313	-7362	-7362	-7362	-7362	-7362
333	-2303546	-2303546	-2303546	-2303546	-2303546	333	-6920	-6920	-6920	-6920	-6920
353	-2303539	-2303539	-2303539	-2303539	-2303539	353	-6528	-6528	-6528	-6528	-6528
[Bmim][Ac] - H (kJ/mol)						[Bmim][Ac] - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-1711492	-1711492	-1711492	-1711492	-1711492	273	-6271	-6271	-6271	-6271	-6271
293	-1711488	-1711488	-1711488	-1711488	-1711488	293	-5843	-5843	-5843	-5843	-5843
313	-1711483	-1711483	-1711483	-1711483	-1711483	313	-5470	-5470	-5470	-5470	-5470
333	-1711479	-1711479	-1711479	-1711479	-1711479	333	-5141	-5141	-5141	-5141	-5141
353	-1711473	-1711473	-1711473	-1711473	-1711473	353	-4850	-4850	-4850	-4850	-4850
[Bmim]CO ₂ [Bmim] - H (kJ/mol)						[Bmim]CO ₂ [Bmim] - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-2716266	-2716266	-2716266	-2716266	-2716266	273	-9953	-9953	-9953	-9953	-9953
293	-2716259	-2716259	-2716259	-2716259	-2716259	293	-9274	-9274	-9274	-9274	-9274
313	-2716252	-2716252	-2716252	-2716252	-2716252	313	-8681	-8681	-8681	-8681	-8681
333	-2716244	-2716244	-2716244	-2716244	-2716244	333	-8160	-8160	-8160	-8160	-8160
353	-2716235	-2716235	-2716235	-2716235	-2716235	353	-7697	-7697	-7697	-7697	-7697
AcHAc - H (kJ/mol)						AcHAc - S (kJ/molK)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-1202094	-1202094	-1202094	-1202094	-1202094	273	-4404	-4404	-4404	-4404	-4404
293	-1202092	-1202092	-1202092	-1202092	-1202092	293	-4103	-4103	-4103	-4103	-4103
313	-1202089	-1202089	-1202089	-1202089	-1202089	313	-3841	-3841	-3841	-3841	-3841
333	-1202087	-1202087	-1202087	-1202087	-1202087	333	-3610	-3610	-3610	-3610	-3610
353	-1202084	-1202084	-1202084	-1202084	-1202084	353	-3406	-3406	-3406	-3406	-3406

Tabla 8.8. Energías de Gibbs moleculares del mecanismo 2

CO ₂ - G (kJ/mol)						[Bmim][Ac] - G (kJ/mol)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	-22	-19	-18	-17	-16	273	596	598	599	600	601
293	-26	-23	-22	-21	-20	293	586	588	589	590	591
313	-30	-27	-25	-25	-24	313	575	578	579	580	581
333	-35	-31	-30	-29	-28	333	564	568	569	570	571
353	-39	-36	-34	-33	-32	353	554	556	558	559	560

[Emim][Ac] - G (kJ/mol)						[Bmim]CO ₂ [Bmim] - G (kJ/mol)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	462	464	466	466	467	273	1016	1019	1020	1020	1021
293	453	455	456	457	459	293	1001	1005	1006	1007	1008
313	444	447	449	450	450	313	987	990	991	992	993
333	435	438	439	440	441	333	971	975	976	977	978
353	425	429	430	431	432	353	956	959	961	962	962

[Emim]CO ₂ [Emim] - G (kJ/mol)						AcHAc - G (kJ/mol)					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	744	746	748	749	749	273	189	191	192	193	194
293	732	734	736	737	737	293	181	183	185	186	186
313	719	722	723	724	726	313	173	176	177	178	179
333	707	709	711	712	713	333	165	168	170	171	171
353	693	697	698	698	699	353	157	160	162	163	164

Tabla 8.9. Energías de Gibbs y constantes de equilibrio de las reacciones del mecanismo 2

DG (kJ/mol) - Reacción [Emim][Ac] con CO ₂						K _{eq} - Reacción [Emim][Ac] con CO ₂					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	30	28	26	25	24	273	1,9E-06	4,8E-06	9,1E-06	1,7E-05	2,3E-05
293	33	31	30	29	26	293	1,6E-06	3,0E-06	4,1E-06	7,8E-06	2,0E-05
313	35	31	29	28	28	313	1,4E-06	6,8E-06	1,8E-05	2,4E-05	2,4E-05
333	37	33	32	31	30	333	1,7E-06	6,0E-06	1,1E-05	1,5E-05	2,1E-05
353	38	35	34	33	32	353	2,1E-06	7,3E-06	1,0E-05	1,4E-05	1,9E-05

DG (kJ/mol) - Reacción [Bmim][Ac] con CO ₂						K _{eq} - Reacción [Bmim][Ac] con CO ₂					
T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar	T (K)	1 bar	3 bar	5 bar	7 bar	10 bar
273	34	33	31	29	29	273	2,6E-07	5,0E-07	1,3E-06	2,4E-06	3,3E-06
293	37	35	34	33	32	293	2,4E-07	6,2E-07	8,5E-07	1,6E-06	2,2E-06
313	41	36	36	35	34	313	1,6E-07	1,1E-06	1,1E-06	1,5E-06	2,0E-06
333	44	39	37	36	36	333	1,5E-07	7,1E-07	1,8E-06	2,5E-06	2,5E-06
353	45	42	40	39	38	353	2,6E-07	6,6E-07	1,2E-06	1,7E-06	2,3E-06

8.4 Desarrollo matemático para la obtención de la expresión matemática que expresa las isotermas de absorción según el mecanismo de reacción 2

Este desarrollo matemático se lleva a cabo para el líquido iónico [Bmim][Ac], siendo exactamente el mismo para el [Emim][Ac].

Partiendo de los datos experimentales de presión parcial de CO₂ (P_{CO₂}) y de fracción molar de CO₂ en líquido iónico (Z_{CO₂}) y del mecanismo de reacción expresado en la ecuación 12.1 y simplificado en la ecuación 12.2, se obtiene la expresión de la constante de equilibrio expresada en la ecuación 12.3.



$$K_{eq} = \frac{x_P \cdot x_D}{x_{LI}^2 \cdot x_{CO_2}} \quad Ec. 12.3$$

Donde K_{eq} es la constante de equilibrio de la reacción y X_p, X_D, X_{LI} y X_{CO₂} son las concentraciones en el equilibrio de compuesto P, D, LI y CO₂ respectivamente.

Teniendo en cuenta las ecuaciones 12.4, 12.5 y 12.6 se desarrolla la ecuación 12.3 obteniendo la ecuación final 12.7 que permite hallar X_p.

$$x_P = x_D \quad Ec. 12.4$$

$$x_{LI} = 1 - x_{CO_2} - x_P - x_D - x_{DIL} \quad Ec. 12.5$$

$$x_{DIL} = (1 - x_{CO_2})(1 - C) \quad Ec. 12.6$$

$$K_{eq} = \frac{x_P^2}{[1 - x_{CO_2} - x_P - x_D - (1 - x_{CO_2})(1 - C)]^2 \cdot x_{CO_2}}$$

$$K_{eq} = \frac{x_P^2}{[1 - x_{CO_2} - 2x_P - (1 - C - x_{CO_2} + Cx_{CO_2})]^2 \cdot x_{CO_2}}$$

$$K_{eq} = \frac{x_P^2}{[1 - x_{CO_2} - 2x_P - 1 + C + x_{CO_2} - Cx_{CO_2}]^2 \cdot x_{CO_2}}$$

$$K_{eq} = \frac{x_P^2}{[-2x_P + C - Cx_{CO_2}]^2 \cdot x_{CO_2}}$$

$$K_{eq} = \frac{x_P^2}{[4x_P^2 + C^2 + C^2x_{CO_2}^2 + 2(-2Cx_P + 2Cx_{CO_2}x_P - C^2x_{CO_2})] \cdot x_{CO_2}}$$

$$K_{eq} = \frac{x_P^2}{[4x_P^2 + C^2 + C^2x_{CO_2}^2 - 4Cx_P + 4Cx_{CO_2}x_P - 2C^2x_{CO_2}] \cdot x_{CO_2}}$$

$$x_P^2 = K_{eq} \cdot x_{CO_2} \cdot [4x_P^2 + C^2 + C^2x_{CO_2}^2 - 4Cx_P + 4Cx_{CO_2}x_P - 2C^2x_{CO_2}]$$

$$x_P^2 - K_{eq} \cdot x_{CO_2} \cdot [4x_P^2 + C^2 + C^2x_{CO_2}^2 - 4Cx_P + 4Cx_{CO_2}x_P - 2C^2x_{CO_2}] = 0$$

$$(1 - 4K_{eq}x_{CO_2})x_P^2 + 4K_{eq}x_{CO_2}C(1 - x_{CO_2})x_P - K_{eq}x_{CO_2}C^2(1 - x_{CO_2})^2 = 0 \text{ Ec. 12.7}$$

Se obtiene, por tanto, una ecuación de segundo grado del tipo $ax^2 + bx + c = 0$, donde

$$a = 1 - 4K_{eq}x_{CO_2}$$

$$b = 4K_{eq}x_{CO_2}C(1 - x_{CO_2})$$

$$c = -K_{eq}x_{CO_2}C^2(1 - x_{CO_2})^2$$

Por esta razón, X_P , se puede calcular mediante la expresión general de resolución de ecuación de segundo grado (Ec. 12.8)

$$x_P = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad \text{Ec. 12.8}$$

Procedimiento:

La resolución se ha llevado a cabo con Microsoft Excel con una hoja de cálculo que presenta la estructura que se muestra en la Figura 8.1.

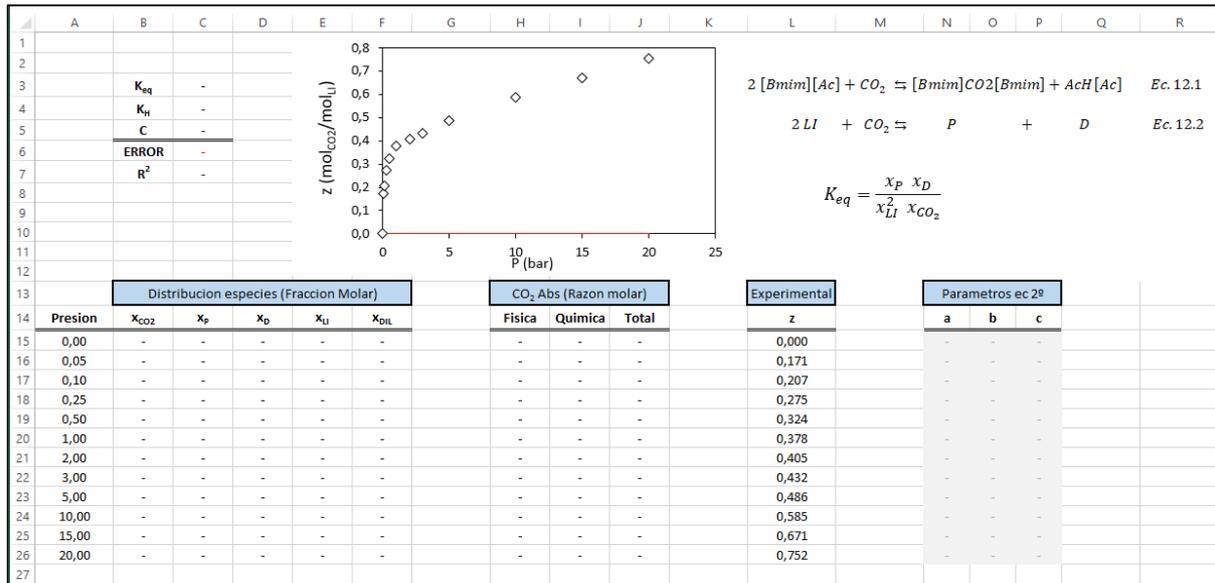


Figura 8.1. Apariencia de la hoja de cálculo de Excel empleada para resolver la parametrización de las isotermas.

- **Cálculo de la fracción molar de CO₂, X_{CO₂}**, como $x_{CO_2} = \frac{P_{CO_2}}{K_H}$ donde la presión parcial de CO₂ es un dato experimental y la constante de Henry aquella hallada para dicha presión y la cual se deja como incógnita de resolución iterativa.
- **Cálculo de la fracción molar de P, X_P**, como $x_P = \frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ donde los parámetros a, b y c se hallan indirectamente por iteraciones sucesivas, ya que dependen de K_{eq}, K_H y C que son los tres parámetros de iteración.
- **Cálculo de la fracción molar de D, X_D**, como $X_D = X_P$
- **Cálculo de la fracción molar de LI, X_{LI}**, como $x_{LI} = 1 - x_{CO_2} - x_P - x_D - x_{DIL}$
- **Cálculo de X_{DIL}** como $x_{DIL} (1 - x_{CO_2}) (1 - C)$ donde DIL es el líquido iónico que no reacciona (desactivado).
- **Cálculo de la razón molar de CO₂ por absorción física** como $z_{CO_2}^F = \frac{x_{CO_2}}{1 - x_{CO_2}}$
- **Cálculo de la razón molar de CO₂ por absorción química** como $z_{CO_2}^Q = \frac{x_P}{1 - x_{CO_2}}$
- **Cálculo de la razón molar de CO₂ por absorción total** como $z_{CO_2}^T = \frac{x_P + x_{CO_2}}{1 - x_{CO_2}}$

Esta última expresión de la razón molar total se puede desarrollar como se muestra a continuación para obtener otra dependiente exclusivamente de la presión parcial de CO₂, la constante de equilibrio, la constante de Henry y el parámetro C, al igual que la

expresión de la razón molar del mecanismo de reacción convencional expresada en la ecuación 4.5.

$$z_{CO_2}^T = \frac{x_P + x_{CO_2}}{1 - x_{CO_2}} = \frac{\frac{-b + \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} + \frac{P_{CO_2}}{K_H}}{1 - \frac{P_{CO_2}}{K_H}}$$

$$z_{CO_2}^T = \frac{\frac{-4K_{eq}x_{CO_2}C(1 - x_{CO_2}) + \sqrt{[4K_{eq}x_{CO_2}C(1 - x_{CO_2})]^2 + 4(1 - 4K_{eq}x_{CO_2})[-K_{eq}x_{CO_2}C^2(1 - x_{CO_2})^2]}}{2[4K_{eq}x_{CO_2}C(1 - x_{CO_2})]} + \frac{P_{CO_2}}{K_H}}{1 - \frac{P_{CO_2}}{K_H}} \quad Ec. 12.9$$

La resolución final se realiza con la herramienta Solver, donde se minimiza la celda error (diferencia entre las razones molares experimentales y las calculadas) y variando las celdas de los parámetros que se desean conocer por resolución iterativa (K_{eq} , K_H y C).

8.5 σ -Perfiles de COSMO-RS para el mecanismo 2

Tabla 8.10. Perfiles σ -Profile de cada molécula implicada en el mecanismo 2

σ	CO ₂	[Emim][Ac]	[Bmim][Ac]	[Emim][CO ₂][Emim]	[Bmim][CO ₂][Bmim]	AcHAc
-0,025	0	0	0	0	0	0
-0,024	0	0	0	0	0	0
-0,023	0	0	0	0	0	0
-0,022	0	0	0	0	0	0,000
-0,021	0	0	0	0	0	0,000
-0,020	0	0	0	0	0	0,000
-0,019	0	0	0	0	0	0,000
-0,018	0	0	0	0	0	0,000
-0,017	0	0	0	0	0	0,000
-0,016	0	0	0	0	0	0,000
-0,015	0	0	0	0	0	0,000
-0,014	0	0,209	0,286	0,704	0,504	0,000
-0,013	0	1,174	1,207	2,889	2,398	0,000
-0,012	0	3,119	2,843	6,454	6,002	0,000
-0,011	0	4,191	3,979	8,378	8,420	0,000
-0,010	0,107	3,761	4,008	9,363	9,003	0,000
-0,009	2,868	6,175	6,095	14,997	13,399	0,000
-0,008	6,688	10,427	9,473	20,411	18,837	0,162
-0,007	6,311	11,681	9,910	22,337	19,819	1,950
-0,006	3,543	12,925	10,769	25,759	22,214	5,315
-0,005	2,424	16,637	16,888	30,323	32,256	8,181
-0,004	2,524	20,216	25,140	32,982	44,158	9,014
-0,003	1,304	20,061	28,294	29,119	46,270	7,579
-0,002	1,055	15,370	23,603	21,610	38,373	6,773
-0,001	2,339	11,514	16,955	18,903	28,751	7,182
0,000	1,645	11,541	14,463	18,492	22,634	8,389
0,001	1,090	12,027	14,964	14,876	19,761	11,213
0,002	3,279	10,985	15,570	8,601	17,170	10,706
0,003	4,396	8,108	12,448	3,163	11,756	5,698
0,004	2,769	4,162	5,831	1,073	4,814	2,813
0,005	6,319	2,047	2,106	0,799	1,474	2,696
0,006	10,834	1,671	1,590	1,097	1,103	2,831
0,007	6,069	1,382	1,434	1,528	1,176	3,031
0,008	0,676	1,081	1,260	1,351	1,529	2,757
0,009	0	0,849	0,974	1,419	1,677	2,505
0,010	0	1,311	1,303	1,824	2,098	2,726
0,011	0	1,812	1,711	2,773	3,172	3,337
0,012	0	1,420	1,510	3,483	3,654	3,963
0,013	0	1,934	1,967	2,952	3,265	4,426
0,014	0	3,389	3,055	2,505	2,823	5,277
0,015	0	3,735	3,524	2,278	2,318	7,865
0,016	0	2,904	3,199	1,897	1,601	11,077
0,017	0	2,714	3,142	1,287	0,811	10,501
0,018	0	3,558	3,564	0,532	0,225	8
0,019	0	3,709	3,423	0,115	0,017	5
0,020	0	3,040	2,887	0,000	0,000	2
0,021	0	2,223	2,242	0,000	0,000	0
0,022	0	1,553	1,560	0,000	0,000	0
0,023	0	1,043	1,028	0,000	0,000	0
0,024	0	0,425	0,457	0	0	0
0,025	0	0,052	0,076	0	0	0