



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

**E.S.I.Q.I.E**

**SECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO E INVESTIGACIÓN**



---

**Captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción física usando  
líquidos iónicos.**

---

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**P R E S E N T A**

**I.Q. JOSÉ ADRIÁN CHÁVEZ VELASCO**

**DIRECTOR: DR. RICARDO MACÍAS SALINAS**

**Distrito Federal, México a 6 de Diciembre de 2012**



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 13:00 horas del día 26 del mes de Noviembre del 2012 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQIE para examinar la tesis titulada:  
"Captura de CO<sub>2</sub> mediante absorción física usando líquidos iónicos"

Presentada por el alumno:

CHÁVEZ

Apellido paterno

VELASCO

Apellido materno

JOSÉ ADRIÁN

Nombre(s)

Con registro: 

B	1	0	1	9	9	0
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Después de intercambiar opiniones, los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Director(a) de tesis

  
DR. RICARDO MACÍAS SALINAS

  
DR. EDGAR RAMÍREZ JIMÉNEZ

  
DR. CHRISTIAN BOUCHOT



  
DR. SALVADOR ALFARO HERNÁNDEZ

  
DR. ROBERTO LIMAS BALLESTEROS

ESCUELA SUPERIOR DE  
INGENIERÍA QUÍMICA E  
INDUSTRIAS EXTRACTIVAS  
SECCIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADOS  
PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES  
DE INVESTIGACIÓN

  
DR. JUAN RAMÓN AVENDAÑO GÓMEZ

  
DR. ROGELIO SOTELO BOYÁS



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

*CARTA CESIÓN DE DERECHOS*

En la Ciudad de México, D.F. el día 06 del mes de Diciembre del año 2012, el (la) que suscribe José Adrián Chávez Velasco alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, con número de registro B101990, adscrito(a) a la **Sección de Estudios de Posgrado de Investigación**, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) Dr. Ricardo Macías Salinas y cede los derechos del trabajo titulado "CAPTURA DE CO<sub>2</sub> MEDIANTE ABSORCIÓN FÍSICA USANDO LÍQUIDOS IÓNICOS", al **Instituto Politécnico Nacional** para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones adr2485@yahoo.com.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

*José Adrián Chávez V.*  
José Adrián Chávez Velasco  
Nombre y firma del alumno(a)

# Resumen

---

Durante la última década se ha demostrado a través de diversas evidencias experimentales que los líquidos iónicos (LIs) poseen propiedades termofísicas atractivas tales como volatilidades extremadamente bajas, una alta estabilidad térmica y conductividad iónica y una alta solubilidad de gases. Es en este último rubro donde el uso de un LI como solvente de separación de gases parece ser muy promisorio particularmente para la captura del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) el cual ha demostrado ser altamente soluble en LIs a diferencia de otros gases. El presente trabajo muestra un estudio formal para la evaluación de algunos líquidos iónicos como solventes potenciales para la captura de  $\text{CO}_2$  en pre-combustión a nivel industrial; específicamente en plantas de GICC. Debido a que los modelos actuales con carácter predictivo representan de manera inadecuada la mayoría de las propiedades termofísicas y de transporte de los LIs fue necesario modelar cada una de las propiedades que son importantes al momento de simular el proceso de absorción. Como caso base de comparación se simuló una mezcla problema real que es tratada en una planta piloto en la estación eléctrica de GICC ELCOGAS en Puertollano España, el solvente utilizado actualmente en esta planta piloto es una solución de MDEA. Los resultados de la simulación arrojan como conclusiones importantes que a pesar que el  $\text{CO}_2$  presenta una solubilidad molar en los LIs superior a las soluciones de MDEA, la solubilidad del  $\text{CO}_2$  en base másica es mayor cuando se utilizan soluciones de MDEA en comparación con el uso de LIs, por otro lado, la velocidad de difusión del  $\text{CO}_2$  en los LIs es muy baja debido a su alta viscosidad repercutiendo en una baja cinética de absorción, requiriéndose por tanto altos volúmenes de LI para equiparar la remoción lograda con la amina.

# ABSTRACT

---

During the last decade it has been demonstrated through several experimental evidences that ionic liquids (LIs) have attractive thermophysical properties such as extremely low volatility, high thermal stability and ionic conductivity and high gas solubility. In this case, it is where the use of LI as a solvent for gas separation seems to be very promising particularly for capturing carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) which has proved to be highly soluble in LIs in comparison to other gases. This work shows a formal study to evaluate some ionic liquids as potential solvents for  $\text{CO}_2$  capture in pre-combustion at industrial level, specifically in IGCC plants. Because of current models having a predictive character represent inadequately most of the thermophysical and transport properties of ILs, it was necessary to model each of these properties that are essential to successfully perform a simulation of the absorption process. A case study was considered and corresponds to a real mixture and absorption process simulated in this work; such a mixture is actually treated in an IGCC pilot plant at the power station ELCOGAS in Puertollano Spain. The solvent used in this pilot plant is a solution of MDEA. As important conclusions from the simulation results it was found that while the molar solubility of  $\text{CO}_2$  in the LIs is higher than the MDEA solutions, the mass solubility of  $\text{CO}_2$  is higher when MDEA solutions are used in comparison to the use of LIs; the latter is because of the diffusion rate of  $\text{CO}_2$  in the LIs is very low due to its high viscosity thus yielding a slow absorption kinetics. Therefore, high volumes of LI are needed to reach the same removal as that achieved with the use of amines.

# AGRADECIMIENTOS

---

Primeramente quiero agradecer profundamente a mi madre Sara Velasco Rocha y a mi Padre Fidencio Chávez Hernández quienes siempre me han brindado todo su apoyo incondicional y a quienes en gran medida debo hoy lo que he logrado y lo que soy, para ellos todo mi amor y respeto.

A mi hermana Aida Cristina Chávez Velasco, quien siempre me ha dado su cariño sincero y ha estado dispuesta a proporcionarme cuanto apoyo esta en sus manos, para ella también toda mi admiración y amor.

A mis tíos Ma. de la Luz Chávez Hernández y Enrique Carrasco Castillo, quienes han sido una gran fortaleza para mi, y que desinteresadamente me han ayudado de tantas formas que es difícil que pueda pagar toda su sinceridad y cariño que me han dado, para ellos también todo mi amor, respeto y admiración.

Al Dr. Ricardo Macías Salinas, quien fue la guía principal de este trabajo y compartió de su conocimiento y experiencia conmigo, y que siempre con su carácter afable me animaba cuando me sentía desalentado

Al Dr. Christian Bouchot, una persona llena de sabiduría y conocimiento, pero sobre todo con gran calidad humana, quien con paciencia y amabilidad tubo la nobleza de enriquecerme con sus clases y consultas, aportándome mucho de su invaluable conocimiento.

Al Dr. Edgar Ramírez Jiménez, que aun cuando no pertenece al departamento al que yo estaba adscrito, siempre con una gran disposición y sin tener ninguna obligación me asesoro desinteresadamente en dudas que probablemente sin su ayuda me hubiera resultado muy difícil resolverlas, mis más sinceros agradecimientos.

Mi sincero agradecimiento también a Francisco García Peña, Pedro Casero Cabezón, y Javier Trujillo Rivera, miembros de la planta ELCOGAS de Puertollano España que me proporcionaron información de gran valor para este trabajo y que con gran amabilidad atendieron a mis peticiones.

A mis amigos sinceros, los cuales tengo la fortuna de poseer y que siempre han sido un gran baluarte en mi vida.

# ÍNDICE GENERAL

---

**RESUMEN**

**ABSTRACT**

**ÍNDICE GENERAL**

**ÍNDICE DE TABLAS**

**ÍNDICE DE FIGURAS**

**NOMENCLATURA**

<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>CAPITULO 1- ANTECEDENTES: CAPTURA DE CO<sub>2</sub></b>	<b>3</b>
1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CAPTURA DE CO <sub>2</sub>	4
1.2 TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO <sub>2</sub>	9
1.2.1 ABSORCIÓN	9
1.2.1.1 ABSORCIÓN REACTIVA	9
1.2.1.2 ABSORCIÓN FÍSICA	14
1.2.2 ADSORCIÓN FÍSICA	15
1.2.3 MEMBRANAS	16
1.2.4 DESTILACIÓN CRIOGÉNICA	18
<b>CAPITULO 2- DESCRIPCIÓN DEL CASO DE ESTUDIO</b>	<b>19</b>
2.1 GASIFICACIÓN INTEGRADA EN CICLO COMBINADO (GICC)	19
2.1.1 GASIFICACIÓN	20
2.1.2 REACTOR DE “WATER-GAS-SHIFT” (WGS)	25

2.1.3 LIMPIEZA Y PURIFICACIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS	27
2.2 CASO BASE DE ESTUDIO	31
<b>CAPITULO 3- LÍQUIDOS IÓNICOS</b>	<b>35</b>
3.1 PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS	37
3.1.1 DENSIDAD	37
3.1.2 PUNTO DE FUSIÓN	39
3.1.3 ESTABILIDAD TÉRMICA	40
3.1.4 PRESIÓN DE VAPOR	41
3.1.5 VISCOSIDAD	42
3.1.6 TENSIÓN SUPERFICIAL	44
3.1.7 MISCIBILIDAD CON AGUA	45
3.2 SOLUBILIDAD DEL CO <sub>2</sub> EN LÍQUIDOS IÓNICOS	46
3.2.1 LÍQUIDOS IÓNICOS A TEMPERATURA AMBIENTE (RTILs)	48
3.2.2 LÍQUIDOS IÓNICOS FUNCIONALIZADOS (TSILs)	50
3.2.3 LÍQUIDOS IÓNICOS SOPORTADOS EN MEMBRANAS (SILMs)	52
<b>CAPITULO 4- MODELADO DEL ELV Y PROPIEDADES FÍSICAS</b>	<b>55</b>
4.1 MODELADO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR	56
4.2 RESULTADOS DEL MODELADO DEL EQUILIBRIO DE FASES IMPLICADO EN EL PROCESO DE ABSORCIÓN DE CO <sub>2</sub> CON LIs	64
4.3 MODELADO DE LAS PROPIEDADES TERMOFÍSICAS Y DE TRANSPORTE	69
4.3.1 FASE LÍQUIDA	70
4.3.2 FASE GASEOSA	89
<b>CAPITULO 5- SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE CAPTURA     DE CO<sub>2</sub> PROPUESTO</b>	<b>91</b>
5.1 SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL ABSORBEDOR	94
5.2 INFLUENCIA DEL AGUA COMO COSOLVENTE	101
5.3 SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL ABSORBEDOR ACOPLADO AL SISTEMA DE REGENERACIÓN	105

5.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN	113
<b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>	117
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	120
<b>APENDICES</b>	<b>130</b>
APENDICE A- ALGORITMOS GENÉTICOS (AGs)	130
APENDICE B- RESULTADOS GRÁFICOS DE LAS CORRELACIONES DEL ELV Y BASES DE DATOS EMPLEADAS PARA EL MODELADO DE PROPIEDADES FÍSICAS	138
APENDICE C- SUBROUTINA DE USUARIO IMPLEMENTADA EN ASPEN PLUS PARA EL CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN BINARIOS	174
APENDICE D- EJEMPLO DEL REPORTE DE ENTRADA PARA UNA SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS V7.2.	182

# ÍNDICE DE TABLAS

---

<b>Tabla 1.1</b> Ventajas y desventajas de los diferentes procesos de Captura de CO <sub>2</sub> .	8
<b>Tabla 1.2</b> Algunos solventes químicos.	9
<b>Tabla 2.1</b> Composición típica de un gas de síntesis amargo y dulce.	27
<b>Tabla 2.2</b> Calidad deseada del gas de síntesis para diversas aplicaciones.	28
<b>Tabla 2.3</b> Comparación entre los métodos de absorción más usados para la separación gases ácidos.	30
<b>Tabla 2.4</b> Detalles de las corrientes de proceso proporcionadas por la planta ELCOGAS.	33
<b>Tabla 2.5</b> Parámetros de diseño y operación de las columnas de absorción y agotamiento.	33
<b>Tabla 2.6</b> Índices de captura y remoción de CO <sub>2</sub> .	34
<b>Tabla 3.1</b> Puntos de fusión para varios LIs.	40
<b>Tabla 3.2</b> Temperaturas de descomposición de algunos líquidos iónicos.	41
<b>Tabla 3.3</b> Variación de la viscosidad a 20°C debido a impurezas presentes.	44
<b>Tabla 3.4</b> Constantes de Henry (en bar a 25°C) para diferentes gases en varios solventes.	48
<b>Tabla 3.5</b> Constantes de Henry ( <i>H</i> ) para el CO <sub>2</sub> en diferentes líquidos iónicos.	49
<b>Tabla 3.6</b> Resumen de la captura de CO <sub>2</sub> con líquidos iónicos.	53
<b>Tabla 4.1</b> Reglas de mezclado consideradas en este trabajo para el modelado del ELV.	58
<b>Tabla 4.2</b> Sistemas binarios considerados para la correlación del ELV.	61
<b>Tabla 4.3</b> Solubilidad de varios gases en agua y en algunos LIs.	62
<b>Tabla 4.4</b> Bases de datos utilizadas para el modelado del ELV.	63
<b>Tabla 4.5</b> Parámetros de los compuestos puros requeridos para el modelamiento del ELV.	63
<b>Tabla 4.6</b> Viscosidades (Pa.s) de los LIs propuestos inicialmente en este trabajo. Valores obtenidos del NIST.	66

<b>Tabla 4.7</b> Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR-WS-UNIQUAC (Modelo original de UNIQUAC: $\tau_{ij} = e^{-\frac{A_{ij}}{RT}}$ ).	67
<b>Tabla 4.8</b> Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR-WS-UNIQUAC (Modelo extendido de UNIQUAC: $\tau_{ij} = e^{-\frac{A_{ij}}{RT} + B_{ij} \ln T + C_{ij}}$ ).	67
<b>Tabla 4.9</b> Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR en combinación con reglas de mezclado tipo Vander-Waals modificadas.	68
<b>Tabla 4.10</b> Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR en combinación con reglas de mezclado MKP.	68
<b>Tabla 4.11</b> Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR en combinación con reglas de mezclado clásicas.	69
<b>Tabla 4.12</b> Parámetros de la ecuación (4.6).	70
<b>Tabla 4.13</b> Resultados de la correlación para la densidad (Ec. 4.8) de la mezcla LI-Agua.	71
<b>Tabla 4.14</b> Resultados de la correlación para la viscosidad (Ec. 4.11).	72
<b>Tabla 4.15</b> Correlación para la viscosidad de la mezcla LI-Agua mediante el modelo de Andrade.	73
<b>Tabla 4.16</b> Correlación para la viscosidad de la mezcla LI-Agua mediante el modelo de ASPEN.	73
<b>Tabla 4.17</b> Parámetros de la ecuación (4.18).	74
<b>Tabla 4.18</b> %DAP calculados para los diferentes modelos.	76
<b>Tabla 4.19</b> Resultados de la correlación para la capacidad calorífica (Ec. 4.21).	77
<b>Tabla 4.20</b> Grupos ajustados para LIs en la extensión del método de Joback (Ec. 4.22).	78
<b>Tabla 4.21</b> Resultados de la correlación de la capacidad calorífica de gas ideal (Ec. 4.23).	78
<b>Tabla 4.22</b> Parámetros de la ecuación (4.24).	79
<b>Tabla 4.23</b> Modelos de uso común para la representación de la difusividad.	80
<b>Tabla 4.24</b> Valores originales de los parámetros de la Ec. 4.25 y valores reajustados.	82
<b>Tabla 4.25</b> Valores originales de los parámetros de la Ec. 4.26 y valores reajustados.	83

<b>Tabla 4.26</b> % DAP de los modelos de Morgan para los datos de difusividad seleccionados.	84
<b>Tabla 4.27</b> Parámetros optimizados para la ecuación (4.29).	84
<b>Tabla 4.28</b> Valores de los parámetros ajustados para ecuación (4.30).	85
<b>Tabla 4.29</b> Correlación de la difusividad de los LIs en agua mediante la ecuación de Wilke-Chan con el factor de asociación del solvente reparametrizado.	86
<b>Tabla 4.30</b> Modelos utilizados para las propiedades físicas principales de la fase gaseosa.	90
<b>Tabla 5.1</b> Detalles de la mezcla gaseosa simplificada utilizada para la simulación del proceso de captura de CO <sub>2</sub> .	94
<b>Tabla 5.2</b> Características de empaques aleatorios.	95
<b>Tabla 5.3</b> Resultados obtenidos de la simulación del proceso de absorción acoplado a la unidad de regeneración del solvente bajo la propuesta del esquema simplificado.	112
<b>Tabla 5.4</b> Tabla comparativa de los resultados obtenidos de la simulación del proceso de absorción de CO <sub>2</sub> para el empaque Berl, mediante la correlación de transferencia de masa de Onda y Billet y Schultes.	114
<b>Tabla.B.1</b> Características de las muestras empleadas para medir la densidad de los LIs.	160
<b>Tabla B.2</b> Características de las muestras de [emim][Tf <sub>2</sub> N] empleadas para medir la densidad de la mezcla IL-Agua.	161
<b>Tabla B.3</b> Características de las muestras de [bmim][Tf <sub>2</sub> N] empleadas para medir la densidad de la mezcla IL-Agua.	161
<b>Tabla B.4</b> Características de las muestras empleadas para medir la viscosidad de los LIs.	162
<b>Tabla.B.5</b> Características de las muestras de [emim][Tf <sub>2</sub> N] empleadas para medir la viscosidad de la mezcla IL-Agua.	163

<b>Tabla.B.6</b> Características de las muestras de [bmim][Tf <sub>2</sub> N] empleadas para medir la viscosidad de la mezcla IL-Agua.	164
<b>Tabla.B.7</b> Características de las muestras empleadas para medir la tensión superficial del [emim][Tf <sub>2</sub> N]	165
<b>Tabla.B.8</b> Características de las muestras empleadas para medir la tensión superficial del [bmim][Tf <sub>2</sub> N]	166
<b>Tabla.B.9</b> Características de las muestras de [bmim][Tf <sub>2</sub> N] empleadas para medir la tensión superficial de la mezcla IL-Agua.	167
<b>Tabla.B.10</b> Características de las muestras empleadas para medir la capacidad calorífica del [emim][Tf <sub>2</sub> N]	168
<b>Tabla.B.11</b> Características de las muestras empleadas para medir la capacidad calorífica del bmim][Tf <sub>2</sub> N]	169
<b>Tabla.B.12</b> Características de las muestras empleadas para medir la Conductividad térmica de los LIs.	170
<b>Tabla.B.13</b> Características de las muestras empleadas para medir el $D_{CO_2,[emim][Tf_2N]}^\infty$ .	171
<b>Tabla.B.14</b> Características de las muestras empleadas para medir el $D_{CO_2,[bmim][Tf_2N]}^\infty$ .	172
<b>Tabla.B.15</b> Características de las muestras empleadas para medir el $D_{[emim][Tf_2N],Agua}^\infty$ .	173
<b>Tabla.B.16</b> Características de las muestras empleadas para medir el $D_{[bmim][Tf_2N],Agua}^\infty$ .	174

# ÍNDICE DE FIGURAS

---

<b>Fig. 1.1</b> Generación de electricidad a partir de diferentes fuentes, 2006-2030.	3
<b>Fig. 1.2</b> Diagrama de bloques de un sistema de captura en post-combustión.	5
<b>Fig. 1.3</b> Diagrama de bloques de un sistema de captura en pre-combustión.	6
<b>Fig. 1.4</b> Diagrama de bloques de un sistema de captura en oxi-combustión.	7
<b>Fig. 1.5</b> Proceso típico de absorción química de gases ácidos.	10
<b>Fig. 1.6</b> Comparación entre solventes físicos y químicos.	14
<b>Fig. 2.1</b> Gasificador de lecho fijo y zonas de reacción dentro del gasificador.	22
<b>Fig. 2.2</b> Diagrama esquemático de un gasificador de lecho fluidizado con reciclado de partículas de carbón finas arrastradas.	23
<b>Fig. 2.3</b> Gasificador de lecho arrastrado.	25
<b>Fig. 2.4</b> Diagrama de Flujo del Proceso de Captura de CO <sub>2</sub> y producción de H <sub>2</sub> en la planta piloto de la estación eléctrica ELCOGAS.	32
<b>Fig. 3.1</b> Ejemplo de diferentes líquidos iónicos; donde R podría ser un grupo metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo o decilo y X <sup>-</sup> podría ser PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> , BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , (CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup> , CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , etc.	36
<b>Fig. 3.2</b> Empaquetamiento de los iones [C <sub>14</sub> mim] <sup>+</sup> y [PF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> en la red cristalina.	37
<b>Fig. 3.3</b> Densidad de los líquidos iónicos [Rmim][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] como una función de la temperatura.	38
<b>Fig. 3.4</b> Densidad varios líquidos iónicos con base [bmim] y diferentes aniones.	39
<b>Fig. 3.5</b> Viscosidad de los LIs [Rmim][(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N] en función de la temperatura.	43
<b>Fig. 3.6</b> Tensión superficial para varios líquidos iónicos.	45
<b>Fig. 3.7</b> Solubilidad de diferentes gases en [bmim][PF <sub>6</sub> ] a 25°C.	47
<b>Fig. 3.8</b> Capacidad de captura para varios solventes (Datos de LI's a 30°C, datos para la MEA y MDEA a 40°C).	51
<b>Fig. 4.1</b> Diagrama de flujo de punto burbuja para el cálculo del ELV.	60

<b>Fig. 4.2</b> Solubilidad del CO <sub>2</sub> en varios LIs a 298.15 K.	65
<b>Fig. 4.3</b> Solubilidad del CO <sub>2</sub> en varios LIs a 283.15 K.	65
<b>Fig. 4.4</b> Solubilidad del CO <sub>2</sub> en varios LIs a 333.15 K.	65
<b>Fig. 4.5</b> Correlación de la densidad con la temperatura de los LIs.	70
<b>Fig. 4.6</b> Correlación de la densidad de la mezcla LI-Agua.	71
<b>Fig. 4.7</b> Variación de la viscosidad con la T.	72
<b>Fig. 4.8</b> Correlación de la viscosidad de la mezcla LI-Agua mediante el modelo de Andrade.	74
<b>Fig. 4.9</b> Variación de la tensión superficial con la T.	75
<b>Fig. 4.10</b> Correlación de la tensión superficial de la mezcla LI-Agua.	76
<b>Fig. 4.11</b> Variación de la capacidad calorífica con la T.	77
<b>Fig. 4.12</b> Variación de la conductividad térmica con la T.	79
<b>Fig. 4.13</b> Correlación de la difusividad del CO <sub>2</sub> en diferentes LIs mediante el modelo reparametrizado de Wilke-Chan.	81
<b>Fig. 4.14</b> Correlación de la difusividad del CO <sub>2</sub> en diferentes LIs mediante el modelo reparametrizado de Arnold.	81
<b>Fig. 4.15</b> Correlación del modelo elegido para la difusividad del CO <sub>2</sub> en el [emim][Tf <sub>2</sub> N].	84
<b>Fig. 4.16</b> Correlación del modelo elegido para la difusividad del CO <sub>2</sub> en el [bmim][Tf <sub>2</sub> N].	85
<b>Fig. 4.17</b> Correlación la difusividad de los LIs en agua mediante el modelo seleccionado.	87
<b>Fig. 4.18</b> Estructura de la subrutina implementada en ASPEN PLUS para el cálculo del coeficiente de difusión binaria.	89
<b>Fig. 5.1</b> Comparación de la solubilidad del CO <sub>2</sub> entre soluciones amínicas y el [emim][Tf <sub>2</sub> N]	92
<b>Fig. 5.2</b> Comparación de la solubilidad del CO <sub>2</sub> entre soluciones amínicas y el [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (Para el [bmim][Tf <sub>2</sub> N] el color rojo representa la temperatura de 313.3 K)	92

<b>Fig. 5.3</b> Diagrama de flujo del proceso de absorción simulado.	96
<b>Fig. 5.4</b> Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada del gas de síntesis y el [emim][Tf <sub>2</sub> N], con la restricción de alcanzar el 80 % de absorción de CO <sub>2</sub> .	98
<b>Fig. 5.5</b> Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada del gas de síntesis y el [bmim][Tf <sub>2</sub> N], con la restricción de alcanzar el 80 % de absorción de CO <sub>2</sub>	98
<b>Fig. 5.6</b> Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada del solvente, con la restricción de alcanzar el 80 % de absorción de CO <sub>2</sub>	99
<b>Fig. 5.7</b> Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada de los LIs, con la restricción de operar con un máximo de 80% de inundación	100
<b>Fig. 5.8</b> Flujo de los LIs en función de la temperatura de entrada de estos, requerido para operar a un 80 % de inundación	100
<b>Fig. 5.9</b> Diagrama de flujo del proceso de absorción simulado para el estudio de la influencia del agua como cosolvente en los LIs.	102
<b>Fig. 5.10</b> Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada del LI a diferentes composiciones de agua.	103
<b>Fig. 5.11</b> Diagrama de flujo para el análisis de sensibilidad del proceso de absorción acoplado a la unidad de regeneración del solvente.	106
<b>Fig. 5.12</b> Análisis de sensibilidad del % de CO <sub>2</sub> capturado respecto a la variación de la <i>T</i> de entrada del [emim][Tf <sub>2</sub> N] para varios porcentajes de desorción en la unidad de regeneración del LI.	108
<b>Fig. 5.13</b> Análisis de sensibilidad del % de CO <sub>2</sub> capturado respecto a la variación de la <i>T</i> de entrada del [bmim][Tf <sub>2</sub> N] para varios porcentajes de desorción en la unidad de regeneración del LI.	108
<b>Fig. 5.14</b> Variación isotérmica del % de CO <sub>2</sub> capturado en función de la fracción de CO <sub>2</sub> desorbido del [emim][Tf <sub>2</sub> N]	109
<b>Fig. 5.15</b> Variación isotérmica del % de CO <sub>2</sub> capturado en función de la fracción de CO <sub>2</sub> desorbido del [bmim][Tf <sub>2</sub> N]	109
<b>Fig. 5.16</b> Diagrama de flujo para la simulación del proceso de absorción acoplado a la unidad de regeneración del solvente bajo la propuesta del esquema simplificado.	

<b>Fig. 5.17</b> Comparación de la solubilidad en base másica del CO <sub>2</sub> entre soluciones amínicas y el [emim][Tf <sub>2</sub> N]	116
<b>Fig. 5.18</b> Comparación de la solubilidad en base másica del CO <sub>2</sub> entre soluciones amínicas y el [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (Para el [bmim][Tf <sub>2</sub> N] el color rojo representa la <i>T</i> de 313.3 K)	116
<b>Fig. A.1</b> Ejemplo del proceso de cruce monopunto.	136
<b>Fig. A.2</b> Diagrama de funcionamiento del proceso de mutación aleatoria Bit a Bit.	136
<b>Fig. B.1</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	138
<b>Fig. B.2</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	139
<b>Fig. B.3</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	139
<b>Fig. B.4</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	140
<b>Fig. B.5</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	140
<b>Fig. B.6</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	141
<b>Fig. B.7</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[omim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	141
<b>Fig. B.8</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	142
<b>Fig. B.9</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	142
<b>Fig. B.10</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	143
<b>Fig. B.11</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	143
<b>Fig. B.12</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	144
<b>Fig. B.13</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-H <sub>2</sub> O (2), PR-WS-UNIQUEAC.	144
<b>Fig. B.14</b> ELV H <sub>2</sub> O (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	145
<b>Fig. B.15</b> ELV H <sub>2</sub> O (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	145
<b>Fig. B.16</b> ELV H <sub>2</sub> O (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-WS-UNIQUEAC.	146
<b>Fig. B.17</b> ELV CO <sub>2</sub> (1) + H <sub>2</sub> O (2), PR-WS-UNIQUEAC (extendido).	147
<b>Fig. B.18</b> ELV H <sub>2</sub> O (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ](2), PR-WS-UNIQUEAC (extendido).	147
<b>Fig. B.19</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-VdW modificadas.	148

<b>Fig. B.20</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-VdW modificadas.	148
<b>Fig. B.21</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-VdW modificadas.	149
<b>Fig. B.22</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-VdW modificadas.	149
<b>Fig. B.23</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-VdW modificadas.	150
<b>Fig. B.24</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-VdW modificadas.	150
<b>Fig. B.25</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[omim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-VdW modificadas.	151
<b>Fig. B.26</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-VdW modificadas.	151
<b>Fig. B.27</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-VdW modificadas.	152
<b>Fig. B.28</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-VdW modificadas.	152
<b>Fig. B.29</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-VdW modificadas.	153
<b>Fig. B.30</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-VdW modificadas.	153
<b>Fig. B.31</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-H <sub>2</sub> O (2), PR-VdW modificadas.	154
<b>Fig. B.32</b> ELV H <sub>2</sub> O (1)-[bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2), PR-VdW modificadas.	154
<b>Fig. B.33</b> ELV H <sub>2</sub> O (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-VdW modificadas.	155
<b>Fig. B.34</b> ELV H <sub>2</sub> O (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-VdW modificadas.	155
<b>Fig. B.35</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-MKP.	156
<b>Fig. B.36</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-MKP.	156
<b>Fig. B.37</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-Reglas clásicas.	157
<b>Fig. B.38</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-Reglas clásicas.	157
<b>Fig. B.39</b> ELV CO <sub>2</sub> (1)-H <sub>2</sub> O (2), PR-Reglas clásicas.	158
<b>Fig. B.40</b> ELV H <sub>2</sub> O (1)-[emim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-Reglas clásicas.	158
<b>Fig. B.41</b> ELV H <sub>2</sub> O (1)-[bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2), PR-Reglas clásicas.	159
<b>Fig. B.42</b> Datos de densidad para los LIs.	160
<b>Fig. B.43</b> Datos de densidad para las mezclas LI-Agua.	162
<b>Fig. B.44</b> Datos de viscosidad para los LIs.	163
<b>Fig. B.45</b> Datos de viscosidad para las mezclas LI-Agua.	164
<b>Fig. B.46</b> Datos de tensión superficial para él [emim][Tf <sub>2</sub> N]	165
<b>Fig. B.47</b> Datos de tensión superficial para él [bmim][Tf <sub>2</sub> N]	166
<b>Fig. B.48</b> Datos de tensión superficial para la mezcla [bmim][Tf <sub>2</sub> N]-Agua.	167
<b>Fig. B.49</b> Datos de Capacidad Calorífica para él [emim][Tf <sub>2</sub> N].	168

<b>Fig. B.50</b> Datos de Capacidad Calorífica para él [bmim][Tf <sub>2</sub> N].	170
<b>Fig. B.51</b> Datos de Conductividad Térmica para los LIs.	171
<b>Fig. B.52</b> Datos del $D_{CO_2,[emim][Tf_2N]}^\infty$	172
<b>Fig. B.53</b> Datos del $D_{CO_2,[bmim][Tf_2N]}^\infty$	173
<b>Fig. B.54</b> Datos del $D_{[emim][Tf_2N],Agua}^\infty$	174
<b>Fig. B.55</b> Datos del $D_{[bmim][Tf_2N],Agua}^\infty$	175

# NOMENCLATURA

---

## Símbolos

$\rho$	Densidad
$\mu$	Viscosidad
$\eta$	Viscosidad (Fig. 3.5 y Tabla 3.3)
$\gamma$	Tensión superficial
$\gamma_0$	Tensión superficial de referencia incluida en el modelo de <i>Klomfar et al.</i> para la tensión superficial de LIs. (Ec. 4.17)
$\emptyset$	Coefficiente de fugacidad.
$\alpha'$	Factor de asociación del solvente para la ecuación de Wilke-Chan.
$\tilde{V}$	Volumen a la temperatura normal de ebullición.
$\omega$	Factor acéntrico
$\lambda$	Conductividad Térmica
$A$	Parámetros de interacción binaria para el modelo UNIQUAC. Factor de no idealidad contenido en el modelo de Arnold. (Tabla 4.23) Parámetro del modelo de <i>Moganty y Baltus</i> (Ec. 4.25) Parámetro del modelo de <i>Hou y Baltus</i> (Ec. 4.26) Parámetro del modelo tipo <i>Arrhenius</i> para el coeficiente de difusión (Ec. 4.29 y 4.30)
$B, C$	Parámetros de interacción binaria para el modelo UNIQUAC. Parámetros del modelo de <i>Moganty y Baltus</i> (Ec. 4.25) Parámetros del modelo de <i>Hou y Baltus</i> (Ec. 4.26)
$D$	Coefficiente de difusión. Parámetro del modelo de <i>Hou y Baltus</i> (Ec. 4.26)

$A', B'$	Parámetros de la ecuación para viscosidad de LIs reportada por <i>Harris et al.</i> (Ec. 4.9)
$A'', B'', C'', D'', E''$	Parámetros de la ecuación para viscosidad de LIs reportada por <i>Harris et al.</i> (Ec. 4.10)
$A_{Cpk}, B_{Cpk}, C_{Cpk}, D_{Cpk}$	Parámetros utilizados por el método de contribución de grupos de Joback para el cálculo de la capacidad calorífica de gas ideal. (Ec. 4.22)
$A_{\infty}^E$	Energía de Helmholtz en exceso a presión infinita (Tabla 4.1)
$E_a^{vis}$	Energía de activación para la viscosidad. (Tabla 4.23)
$E_a^D$	Energía de activación para la difusividad. (Tabla 4.23)
$G^E$	Energía de Gibbs en exceso del modelo de solución UNIQUAC. (Tabla 4.1)
$\bar{G}$	Potencial químico (4.1)
$P$	Presión
$P_c$	Presión crítica
$R$	Constante universal de los gases.
$T$	Temperatura
$T_c$	Temperatura crítica
$T_0$	Temperatura de referencia utilizada en el modelo de <i>Harris et al.</i> para la viscosidad. (Ec. 4.10)
$M$	Masa molar
$N$	Número de datos experimentales. (Ec. 4.5) Número de Avogadro. (Tabla 4.23)
$V$	Volumen molar Volumen molar a la temperatura de ebullición utilizado en el modelo de <i>Morgan et al.</i> (Ec. 4.27 y 4.28)
$a$	Parámetro de energético en la Ecuación de Estado. Parámetro de interacción binaria para el modelo de Andrade (Ec. 4.13) Parámetro de la ecuación de Hayduk y Chen (Tabla 4.23)

$b$	Covolumen empleado en las Ecuaciones de Estado. Parámetro de interacción binaria para el modelo de Andrade (Ec. 4.13) Parámetro de la ecuación de Hayduk y Chen (Tabla 4.23) Parámetro del modelo tipo <i>Arrhenius</i> para el coeficiente de difusión (Ec. 4.29 y 4.30)
$c$	Parámetro de interacción binaria para el modelo de Andrade (Ec. 4.14)
$d$	Parámetro de interacción binaria para el modelo de Andrade (Ec. 4.14)
$f$	Fugacidad (Ec. 4.2)
$h$	Parámetro de interacción binaria del modelo de ASPEN para la viscosidad (Ec. 4.15)
$k$	Parámetro de interacción binaria utilizado en diferentes reglas de mezclado. (Tabla 4.1)
$k_B$	Constante de Boltzmann. (Tabla 4.23)
$l$	Parámetro de interacción binaria utilizado en las reglas de mezclado MKP y de vander Waals Modificadas
$n$	Número de moles  Numero de veces que se repite un grupo dentro de un compuesto cuando se usa el método de Joback para la capacidad calorífica de gas ideal. (Ec. 4.22)
$q$	Parámetro de superficie del modelo UNIQUAC
$r$	Parámetro de volumen del modelo UNIQUAC  Exponente del modelo de la ley de la Potencia para el cálculo de la tensión superficial. (Ec. 4.19)  Radio molecular (Tabla 4.23)
$t$	Parámetro de interacción binaria del modelo de ASPEN para la viscosidad. (Ec.4.15)
$x$	Fracción mol
$y$	Fracción mol en la fase gaseosa
DAP	Desviación absoluta promedio.

### **Subíndices**

1	Soluto (Tabla 4.23, Ecs. 4.27 y 4.28)
2	Solvente (Tabla 4.23, Ecs. 4.27 y 4.28)
$i, j, ij$	Componentes $i$ , componente $j$ y par de componentes $ij$
$m$	Mezcla
$Exp$	Experimental
$Cal$	Calculado
$w$	Agua
*	Componente puro (Ec. 4.20)
$l$	Fase líquida (Ec. 4.20)

### **Superíndices**

$\alpha, \beta, \delta$  Fases termodinámicas

# Introducción

---

En la actualidad, es un hecho que el clima global está siendo alterado significativamente; generando fenómenos en la naturaleza tales como el efecto invernadero que es atribuido principalmente al aumento de concentraciones de gases tales como el CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> y clorofluorocarbonos. Es evidente que el efecto invernadero que contribuye al calentamiento global es causado en gran medida por desarrollos tecnológicos; es por ello que es urgente tomar acciones para combatir o disminuir el calentamiento global.

Una alternativa de remediación ambiental podría consistir en disminuir la cantidad de CO<sub>2</sub> en la naturaleza; ello podría llevarse a cabo capturando el CO<sub>2</sub> de efluentes gaseosos industriales. Entre las industrias que emiten mayormente CO<sub>2</sub> se encuentran las centrales eléctricas, en ellas un combustible fósil es quemado para convertir su energía térmica en energía eléctrica, debido a que el combustible contiene carbono durante su combustión se genera el CO<sub>2</sub>.

Entre las tecnologías clásicas utilizadas en la actualidad para la captura del CO<sub>2</sub> están aquellas que utilizan aminas tales como monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y metildietanolamina (MDEA), sin embargo, estos solventes tienen varias desventajas tales como pérdida por evaporación debido a la presión de vapor alta, deterioro en los equipos debido a corrosión y grandes costos asociados a la regeneración del solvente.

Recientemente, los líquidos iónicos (LIs) han cobrado un gran interés en el área de investigación científica. Características especiales que poseen tales como presión de vapor extremadamente baja y alta solubilidad de gases en ellos hace atractivo el uso de estas sustancias como medio de captura de CO<sub>2</sub> para el desarrollo de procesos industriales limpios que contribuyan a la disminución de emisiones ambientales así como medio de remediación ambiental.

En la actualidad, se ha reportado en la literatura abierta una cantidad significativa de trabajos experimentales sobre la solubilidad del CO<sub>2</sub> en varios LIs a diferentes condiciones de temperatura y presión. Un análisis de estos trabajos revela que las más altas solubilidades de CO<sub>2</sub> han sido exhibidas en LIs con cationes del tipo Imidazolio junto con

aniones del tipo  $[Tf_2N]$  (1). Adicionalmente los LIs poseen una alta selectividad para capturar el  $CO_2$  en mezclas con otros gases; durante el proceso de absorción el  $CO_2$  es únicamente absorbido de manera física, por lo tanto la energía requerida durante el paso de desorción podría ser mucho menor comparado con el uso de aminas. A pesar de la gran cantidad de trabajos realizados en torno a la solubilidad del  $CO_2$  en LIs, son muy pocos los trabajos que estudian el proceso de absorción de  $CO_2$  con LIs a nivel industrial (2); es por esta razón que el presente trabajo tiene como objetivo el diseño, optimización y evaluación formal de un proceso de absorción de  $CO_2$  a través de LIs utilizando datos reales de una planta eléctrica de Gasificación Integrada en Ciclo Combinado (GICC).

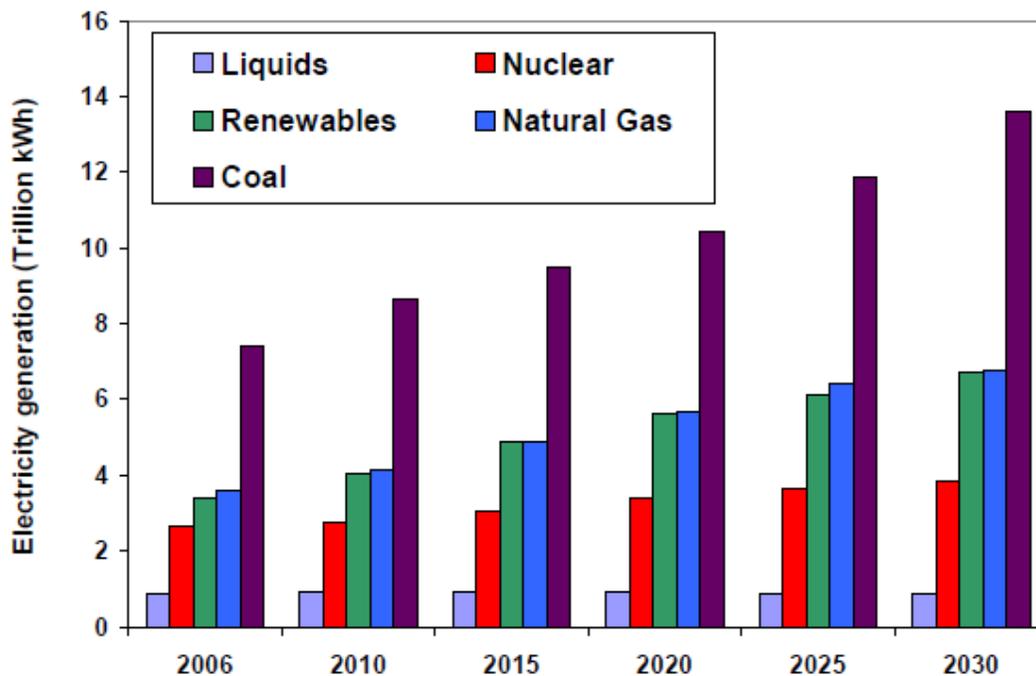
El presente trabajo está constituido por 5 capítulos. En el primero de ellos se efectúa una revisión de las tecnologías existentes en la actualidad utilizadas para la captura de  $CO_2$ . En el segundo Capítulo se describen las partes que conforman a una planta de GICC, posteriormente se proporciona la información de un caso real de captura de  $CO_2$  en una planta de GICC; esta información fungirá como caso base de estudio para el diseño de un proceso alternativo con LIs. En el tercer Capítulo se presentan las características principales que poseen los LIs. El Capítulo 4 muestra el modelado del ELV de los sistemas implicados en el proceso de captura de  $CO_2$  con LIs, además de ello se muestra la correlación de varias propiedades físicas de los LIs necesarias para la simulación del proceso de absorción. Por último, el Capítulo 5 muestra los resultados de la simulación y optimización del proceso de absorción de  $CO_2$  propuesto mediante el uso de LIs como solventes. Adicionalmente, se presentan 5 Apéndices; en el Apéndice A se muestra una breve descripción del funcionamiento del método de AGs como estrategia de optimización. En el Apéndice B se presentan los resultados gráficos de la correlación del ELV y las propiedades termofísicas de los LIs. El Apéndice C muestra el código fuente de la subrutina de usuario implementada en ASPEN PLUS V7.2 desarrollada para el cálculo de los coeficientes de difusión binaria requeridos en la simulación del proceso de absorción con LIs. Finalmente en el Apéndice D se ejemplifica el reporte de la información de entrada necesaria para llevar a cabo una simulación en ASPEN PLUS.

## ANTECEDENTES: CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

---

En la actualidad los combustibles fósiles generan alrededor del 60 % de la electricidad a nivel mundial; entre los combustibles fósiles más abundantes se encuentra el carbón que a su vez contribuye en un 38 % a la generación de electricidad de forma global. (3)

A pesar del aumento del desarrollo y uso de fuentes de energías renovables y limpias, la factibilidad del uso de ellas a gran escala aun es limitada por razones de seguridad, económicas y de sustentabilidad, de modo que está previsto que los combustibles fósiles continúen siendo la principal fuente abastecedora de energía en las próximas décadas (Fig. 1.1). (4)



**Fig. 1.1** Generación de electricidad a partir de diferentes fuentes, 2006-2030.

Figura tomada de (5)

Sin embargo, es bien conocido que el CO<sub>2</sub> es el principal gas responsable del efecto invernadero que a su vez contribuye al calentamiento global en aproximadamente un 80 % (6), el incremento de las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera a través de los últimos años es un indicativo de que las estrategias desarrolladas hasta el momento para mitigar los efectos del cambio climático han sido insuficientes (7).

Actualmente muchos científicos consideran que la captura y secuestro geológico de CO<sub>2</sub> (CSC) es una opción factible para reducir las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmósfera (8); por tanto el desarrollo de procesos de CSC más eficientes en combinación con otras opciones tecnológicas podrían desempeñar un papel importante en la lucha contra el cambio climático.

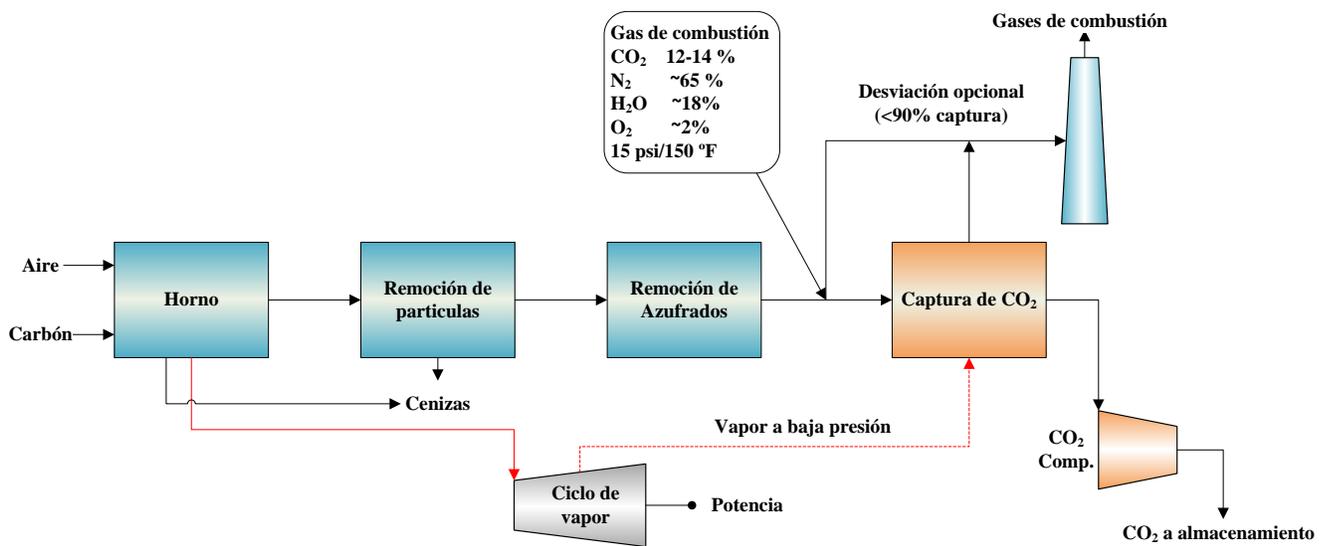
Entre las industrias que emiten mayormente CO<sub>2</sub> se encuentran las centrales eléctricas; tales industrias contribuyen en aproximadamente el 78 % de las emisiones totales de CO<sub>2</sub> derivadas de fuentes fijas (9). En las plantas eléctricas un combustible fósil es quemado para convertir su energía térmica en energía eléctrica, debido a que el combustible contiene carbono, durante su combustión se genera el CO<sub>2</sub>. Las tecnologías que se han desarrollado comercialmente o experimentalmente para la captura de CO<sub>2</sub> pueden clasificarse en tres tipos cuyo nombre depende de donde se actúe dentro de un proceso de combustión convencional.

## **1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS PROCESOS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>**

- a) Captura en post-combustión: Este tipo de captura involucra la separación del CO<sub>2</sub> de la mezcla de gases que se generan después de la combustión de un combustible fósil o de biomasa antes de descargarlos a la atmósfera; el oxidante usado para la combustión generalmente es aire, por tanto la mezcla gaseosa resultante se encuentra a presión cercana a la atmosférica y contiene al CO<sub>2</sub> en concentraciones diluidas aproximadamente menores al 15 % mol (8).

Un ejemplo de captura en post-combustión se muestra en la Fig. 1.2 donde se aprecia el esquema típico de una planta eléctrica de carbón, inicialmente el

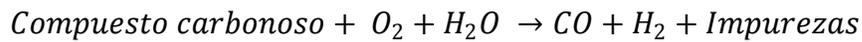
combustible fósil es quemado con aire para producir vapor en una caldera que consecuentemente es alimentado a las turbinas para la generación de energía eléctrica. La mezcla de combustión que emerge de la caldera está constituida principalmente de  $N_2$  y  $CO_2$ . Las tecnologías comerciales disponibles para capturar el  $CO_2$  en este tipo de procesos generalmente hacen uso de solventes químicos para absorber el  $CO_2$ . El  $CO_2$  capturado después es desorbido del solvente para finalmente ser comprimido y almacenado. (10)



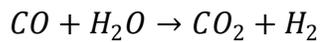
**Fig. 1.2** Diagrama de bloques de un sistema de captura en post-combustión. (10)

- b) Captura en pre-combustión: En la captura en pre-combustión el  $CO_2$  es removido del combustible antes de la combustión. La separación se basa en la descarbonización del combustible antes de la combustión mediante técnicas de gasificación de carbón o reformado del gas natural. En este tipo de tecnologías se suele operar a altas presiones lo que facilita la captura del  $CO_2$  que se encuentra a una presión parcial alta, además que se reduce los requerimientos de compresión necesarios para llevar al  $CO_2$  separado a las condiciones necesarias de almacenamiento. (6)

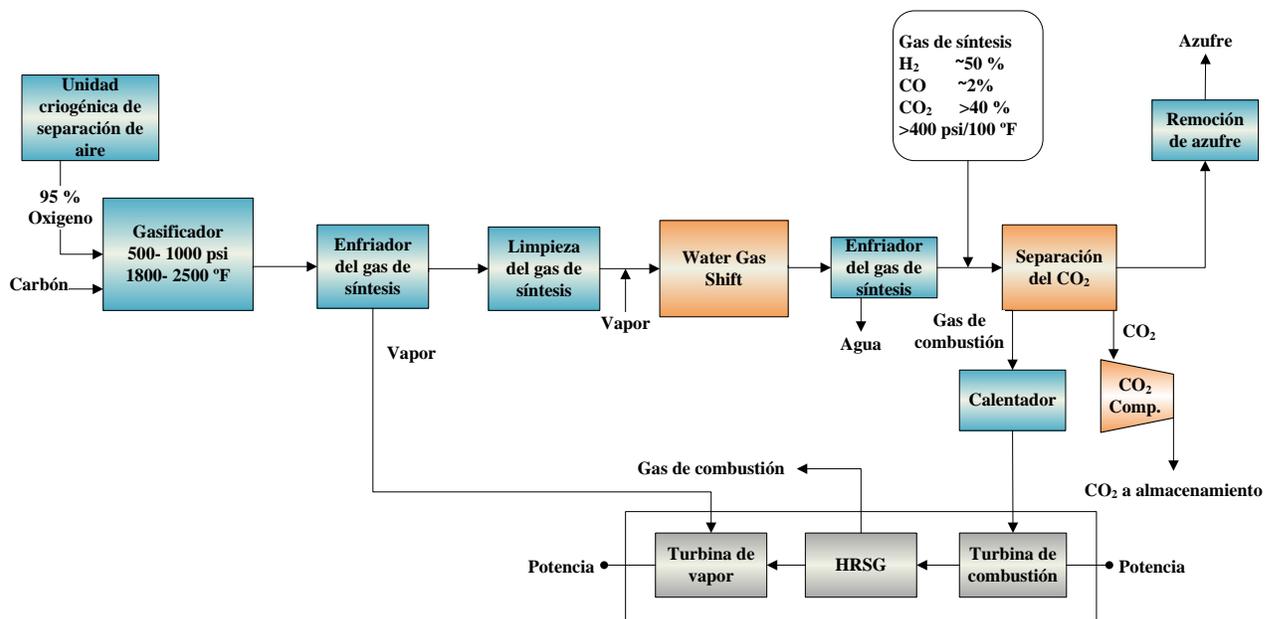
En la Fig. 1.3, se presenta de forma simplificada el esquema de funcionamiento de un proceso de captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión de una central eléctrica de GICC (Gasificación integrada en ciclo combinado) (10). En un primer paso, de forma controlada es realizada una oxidación parcial de una parte del combustible que libera energía suficiente para descomponer el combustible restante y producir el gas de síntesis que es una mezcla consistente en mayor proporción de CO y H<sub>2</sub>:



Una vez hecha la gasificación, el gas de síntesis es procesado adicionalmente en un reactor catalítico en una reacción conocida como WGS (WGS de las siglas en inglés de *Water Gas Shift*) para convertir el CO en CO<sub>2</sub> con una producción paralela de H<sub>2</sub>.



Finalmente, el CO<sub>2</sub> es removido comúnmente mediante absorción física y el hidrógeno separado es alimentado a una turbina de combustión en ciclo combinado para la generación de electricidad.

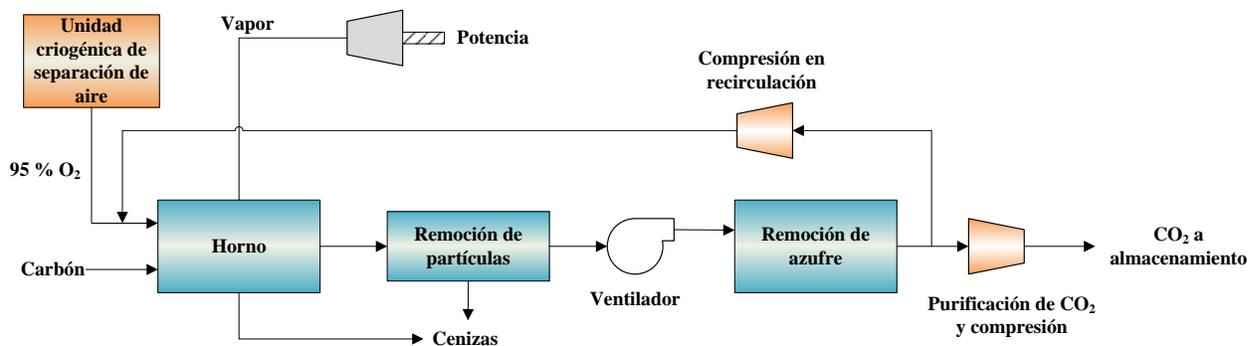


**Fig. 1.3** Diagrama de bloques de un sistema de captura en pre-combustión. (10)

c) Captura en oxi-combustión: en este tipo de tecnologías el punto en donde se captura el  $\text{CO}_2$  se encuentra dentro del propio proceso de combustión. Consiste simplemente en usar oxígeno como comburente en lugar de aire, con ello se consigue que los gases de combustión se compongan esencialmente de  $\text{CO}_2$  y vapor de agua. La posterior condensación del vapor de agua permite obtener un gas con una concentración del  $\text{CO}_2$  del 80-98 % que permite su almacenamiento directo después de un ciclo de compresión (8), (9).

Cabe mencionar que es necesario mezclar el oxígeno puro (>95 %) con una corriente de recirculación de los gases de combustión debido a que los materiales de construcción disponibles no resisten las altas temperaturas que se originan en la combustión con  $\text{O}_2$  puro. (8)

En la Fig. 1.4 se muestra un diagrama del funcionamiento de la captura en oxi-combustión (10)



**Fig. 1.4** Diagrama de bloques de un sistema de captura en oxi-combustión. (10)

La decisión de elegir entre uno de los 3 tipos de captura de  $\text{CO}_2$  mencionados anteriormente dependerá de varios factores, tales como la concentración de  $\text{CO}_2$ , la presión del gas y el tipo de combustible que se utiliza, así como factores económicos y de disponibilidad de equipo. A continuación se muestra un resumen comparativo de las ventajas y desventajas que exhiben cada uno de los procesos de captura de  $\text{CO}_2$ .

**Tabla 1.1** Ventajas y desventajas de los diferentes procesos de Captura de CO<sub>2</sub> (8).

Tipo de captura	Ventajas	Desventajas
<b>Post-combustión</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Es aplicable a la mayoría de plantas eléctricas de carbón existentes en la actualidad.</li> <li>• Requiere de menores modificaciones de plantas existentes</li> </ul>	<p>Gases de combustión:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• CO<sub>2</sub> diluido.</li> <li>• Presión atmosférica</li> </ul> <p>En consecuencia:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Baja presión parcial del CO<sub>2</sub> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Grandes volúmenes de gas a tratar</li> <li>➤ Baja presión del CO<sub>2</sub> separado en comparación con los requerimientos necesarios de almacenamiento.</li> </ul> </li> </ul>
<b>Pre-combustión</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Menor cantidad de impurezas: SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> y cenizas.</li> <li>• Es posible utilizar un amplio rango de combustibles fósiles.</li> </ul> <p>Gas de síntesis:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Concentrado en CO<sub>2</sub></li> <li>• Alta presión</li> </ul> <p>En consecuencia:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta presión parcial del CO<sub>2</sub> <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Mayor facilidad de separación del CO<sub>2</sub></li> <li>➤ Gran variedad de tecnologías factibles para la separación.</li> </ul> </li> <li>• Reducción en requerimientos de compresión</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aplicable principalmente a nuevas plantas así como a pocas plantas de gasificación actualmente en operación.</li> <li>• Limitaciones comerciales para la aplicación de la captura en pre-combustión en plantas gasificadoras. <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Disponibilidad</li> <li>➤ Costo de equipo</li> <li>➤ Requerimientos excesivos de sistemas auxiliares.</li> </ul> </li> </ul>
<b>Oxi-combustión</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Muy alta la concentración del CO<sub>2</sub> en los gases de combustión y muy baja concentración de NO<sub>x</sub>.</li> <li>• Opción tecnológica hacia la reingeniería y mejora en la eficiencia energética.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La elevada producción criogénica de O<sub>2</sub> necesaria puede resultar muy costosa.</li> <li>• Es necesario incorporar una corriente fría de recirculación de CO<sub>2</sub> para mantener el proceso en temperaturas que son manejables por los materiales de construcción: <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Decremento en la eficiencia del proceso.</li> <li>➤ Carga auxiliar adicional</li> </ul> </li> </ul>

## 1.2 TECNOLOGÍAS DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub>

### 1.2.1 ABSORCIÓN

El CO<sub>2</sub> se puede capturar mediante absorción a contracorriente en una fase líquida que fluye por una columna de platos o empaque. La disolución se regenera por desorción (“stripping”) en otra columna que opera a vacío o en una corriente ascendente de gas o vapor. Los procesos de absorción pueden ser clasificados en dos grupos; absorción reactiva y física.

#### 1.2.1.1 ABSORCIÓN REACTIVA

En la absorción reactiva se utilizan compuestos alcalinos que reaccionan químicamente con los gases ácidos de forma selectiva, algunos de los solventes utilizados también contienen activadores para promover la transferencia de masa en la absorción (8). En la Tabla 1.2 se muestran algunos de los solventes químicos que se utilizan para la captura de CO<sub>2</sub>.

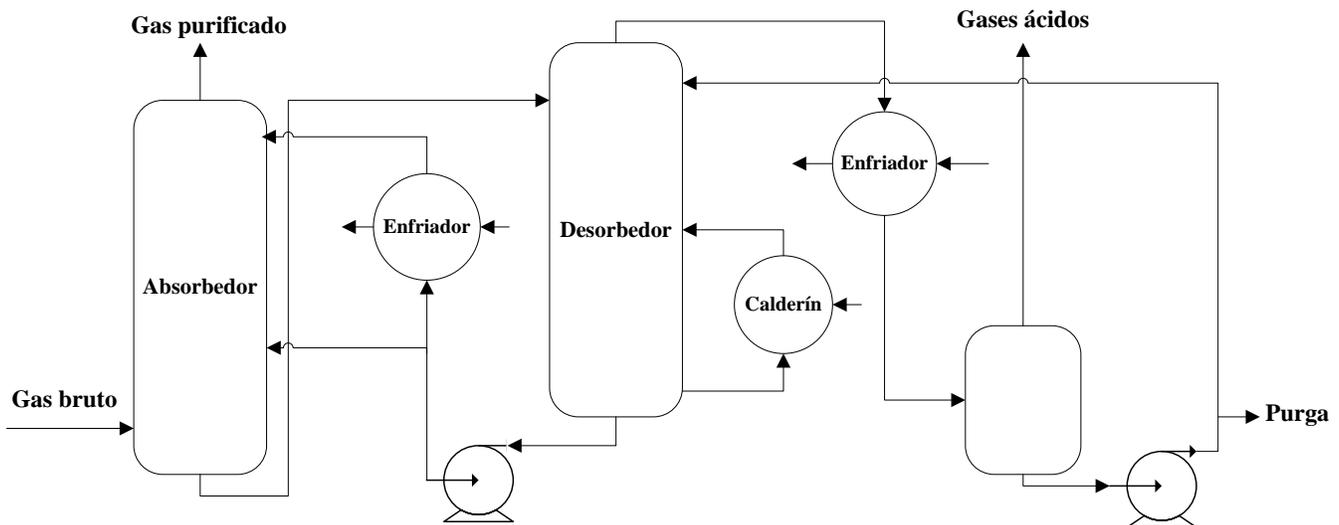
**Tabla 1.2** Algunos solventes químicos

Aminas Primarias	Aminas Secundarias	Aminas Terciarias	Otros
$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ <p>Monoetanolamina (MEA)</p>	$\begin{matrix} \text{HO} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{N}-\text{H} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{HO} \end{matrix}$ <p>Dietanolamina (DEA)</p>	$\begin{matrix} \text{HO} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{N}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{HO} \end{matrix}$ <p>Metildietanolamina (MDEA)</p>	<p>Carbonato de Potasio K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></p>
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix}$ <p>Diglicolamina (DGA)</p>	$\begin{matrix} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} \\   \\ \text{HC} \\ / \quad \backslash \\ \text{NH} \\   \\ \text{HC} \\   \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{OH} \end{matrix}$ <p>Diisopropanolamina (DIPA)</p>	$\begin{matrix} \text{HO} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\   \\ \text{HO} \end{matrix}$ <p>Trietanolamina (TEA)</p>	

El proceso de absorción química comprende básicamente de las siguientes etapas (11):

1. La mezcla gaseosa que contiene al  $\text{CO}_2$  a separar se pone en contacto con un solvente líquido en una torre de separación.
2. El solvente cargado de  $\text{CO}_2$  se transporta a otra unidad de separación donde se regenera mediante cambios de temperatura y presión y se libera el  $\text{CO}_2$ .
3. El absorbente regenerado se mezcla con una corriente fresca de solvente para compensar las pérdidas efectuadas durante la regeneración y se recircula nuevamente a la primera torre de separación.

En la Fig. 1.5 se muestra de manera general un diagrama de flujo de un sistema típico de absorción con solventes químicos. (12)



**Fig. 1.5** Proceso típico de absorción química de gases ácidos

## AMÍNAS

Entre las tecnologías de absorción existentes en la actualidad las más predominantes corresponden aquellas que usan alcanolaminas, las aminas se encuentran disponibles en tres formas (primaria, secundaria y terciaria), en donde cada uno de estos grupos tiene sus ventajas y desventajas (6).

Las aminas en general poseen al menos un grupo hidroxilo y un grupo amínico. En general, se puede considerar que el grupo hidroxilo sirve para reducir la presión de vapor e incrementar la solubilidad en agua, mientras que el grupo amínico proporciona la alcalinidad necesaria a la solución para realizar la absorción del gas ácido.

Es muy importante poder determinar la solución adecuada de aminas para el proceso de purificación, la cual variará en función de las condiciones de presión y temperatura y también de los niveles de purificación que se pretendan alcanzar. A continuación se muestra una breve descripción de las aminas que son frecuentemente utilizadas para la remoción de CO<sub>2</sub> de mezclas de gases ácidos. (12), (13), (14).

### a) Aminas primarias (MEA)

Las aminas que tienen dos átomos de hidrogeno enlazados directamente a un átomo de nitrógeno como la MEA y la DGA, se denominan aminas primarias y son generalmente las más alcalinas.

Las aminas primarias son los solventes más comunes debido a su bajo costo, siendo la monoetanolamina MEA la que cuenta con la mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub>; sin embargo en la práctica no se lleva a cabo la absorción hasta este límite debido a problemas de corrosión. La MEA es especialmente útil cuando el gas que se trata se encuentra a baja presión y se requiere una alta captura de CO<sub>2</sub>. De manera general las alcanolaminas no son corrosivas al acero sin embargo al absorber CO<sub>2</sub> la solución resultante es altamente corrosiva; la MEA posee el mayor índice de corrosión entre todas las aminas, especialmente si la solución excede del 20 % en peso; este hecho se puede contrarrestar parcialmente mediante el uso de inhibidores

de corrosión permitiendo utilizar soluciones de hasta el 30% en masa para la recuperación de aproximadamente el 80-90 % de CO<sub>2</sub> de la alimentación.

Entre las desventajas del uso de soluciones acuosas de alcanoaminas se encuentra su alta presión de vapor repercutiendo en la pérdida del solvente a través de cada reutilización aunque este problema se puede subsanar con un tratamiento de lavado sobre el gas tratado, la MEA posee la presión vapor más elevada de todas las aminas y adicionalmente la solución de MEA se caracteriza por la formación de productos irreversibles al reaccionar con algunas impurezas tales como el COS, CS<sub>2</sub> y SO<sub>x</sub> sumando este factor a la pérdida del solvente.

Otra gran desventaja del uso de la MEA es el alto calor de reacción con el CO<sub>2</sub> provocando que se requiera una mayor energía para la regeneración del solvente cargado de CO<sub>2</sub>, y en consecuencia un alto consumo de vapor en el rehervidor de la columna de agotamiento.

#### b) Aminas secundarias (DEA)

Las aminas secundarias poseen un calor de reacción con el CO<sub>2</sub> menor que las primarias necesitando por tanto una menor cantidad de energía en el proceso de recuperación del solvente. Sin embargo, la cinética de absorción del CO<sub>2</sub> en las aminas secundarias es menor que para el caso de las aminas primarias.

Las soluciones acuosas de DEA se utilizaron por muchos años en el tratamiento de gases de refinería que normalmente contienen cantidades apreciables de COS y CS<sub>2</sub>, además de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. Las aminas secundarias son menos reactivas con el COS y CS<sub>2</sub> que las aminas primarias y los productos de reacción son menos corrosivos que en el caso de la MEA. Las soluciones de DEA son normalmente utilizadas en concentraciones entre 25-30 % en peso y la carga total de gas ácido está limitada entre 0.3-0.35 moles de gas ácido por moles de amina en equipos cuyo material es acero al carbón.

Una gran desventaja de las soluciones de dietanolaminas es que para recuperar la solución contaminada se puede requerir una destilación al vacío.

c) Aminas terciarias (MDEA)

La TEA y MDEA tienen la molécula de nitrógeno completamente substituida sin ningún átomo de hidrogeno enlazado a este y son denominadas aminas terciarias.

Las aminas terciarias a comparación de las primarias y secundarias poseen el calor de reacción con el  $\text{CO}_2$  más bajo lo que significa que requieren menor energía necesaria durante el proceso de limpieza de la amina. Sin embargo, por otro lado, las aminas terciarias poseen la velocidad de reacción más baja requiriendo una tasa de recirculación de la solución amínica grande para equiparar los niveles de absorción de las aminas primarias y secundarias. Las aminas ternarias tienen menor tendencia a formar subproductos que las primarias y secundarias; adicionalmente, ofrecen menor tendencia a problemas de corrosión.

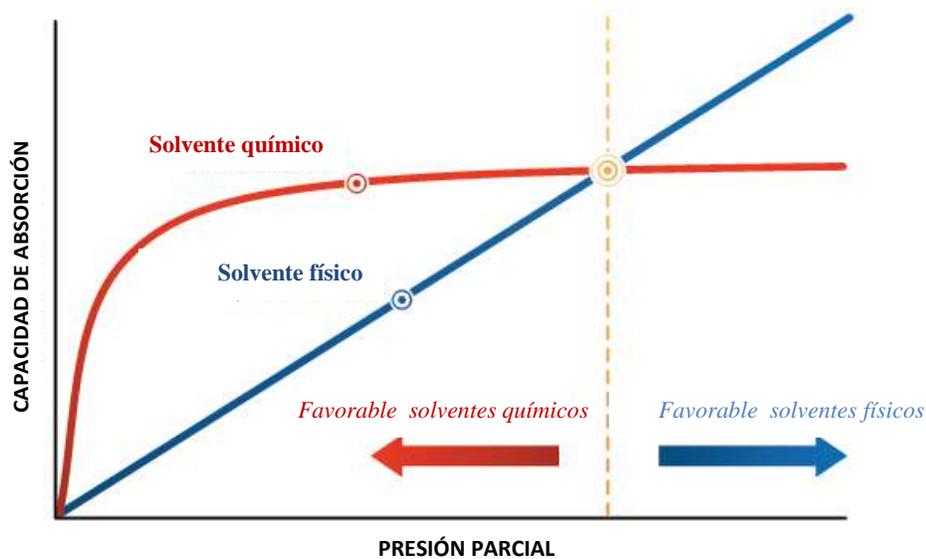
La MDEA es una amina terciaria que se caracteriza por utilizarse para la absorción selectiva de  $\text{H}_2\text{S}$  en presencia de  $\text{CO}_2$ , especialmente en el caso en que la razón de  $\text{CO}_2$  sobre el  $\text{H}_2\text{S}$  sea muy alta. La MDEA puede absorber el  $\text{H}_2\text{S}$  con una gran selectividad bajo condiciones de operación adecuadas y tiempos de contacto bajos. Últimamente, el uso de MDEA ha adquirido un interés importante en la purificación de gases que no provienen de hidrocarburos tales como los resultantes de la gasificación del carbón.

Debido a su presión de vapor baja, la MDEA puede ser usada en concentraciones entre 20-50 % en peso, sin perdidas por evaporación apreciables. Además, como son poco corrosivas pueden tener cargas de gas ácido entre 0.7-0.8 moles de gas acido por mol de amina en equipos de acero al carbón.

Una alternativa para tratar de equilibrar las cualidades y desventajas de los tres tipos de aminas es usar mezclas de las tres, en este caso el propósito general radica en incluir las velocidades de reacción altas de las aminas primarias y secundarias pero al mismo tiempo disminuir los costos de regeneración y los efectos corrosivos al incluir la amina terciaria.

### 1.2.1.2 ABSORCIÓN FÍSICA

En estos procesos no existe reacción química entre los gases y el solvente. A baja presión parcial, la capacidad de absorción de los sorbentes físicos es considerablemente inferior a la de los químicos, pero todo esto cambia cuando la presión parcial es suficientemente alta. La relación entre la capacidad de absorción y la presión tiene un comportamiento casi lineal para los solventes físicos (Ley de Henry); por tanto, la absorción física se suele emplear en procesos a alta presión. Solventes como el Selexol y similares son preferidos a los químicos cuando la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la mezcla a tratar es aproximadamente superior a 10 atm. (10)



**Fig. 1.6** Comparación entre solventes físicos y químicos

La mayor ventaja de utilizar la absorción física es que dado que no existen reacciones químicas entre el solvente y el soluto, se requiere un menor consumo de energía para la regeneración del solvente. No obstante, como la solubilidad del CO<sub>2</sub> depende fuertemente de la presión parcial del gas, en ocasiones se necesita operar a elevadas presiones y a bajas temperaturas requiriendo unidades de refrigeración. (14)

Después de la absorción del CO<sub>2</sub>, la recuperación del solvente se lleva a cabo de manera simple calentando la solución o disminuyendo la presión sobre la solución, de esta manera se induce el desprendimiento del CO<sub>2</sub> del solvente. (14)

Los solventes físicos frecuentemente son utilizados en lugar de los químicos en plantas de GICC debido a la alta presión parcial del  $\text{CO}_2$  en el gas de síntesis que emerge después del convertidor catalítico. (8)

El Selexol (dimetileter de polietilenglicol) y el Rectisol (metanol frío) son solventes que comercialmente han cobrado un gran auge en la actualidad. El Selexol se ha utilizado desde 1969 para la remoción de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  del gas natural; el proceso de absorción se lleva a cabo típicamente en temperaturas de 0-5 °C. (14)

Por otro lado, el Rectisol se utiliza frecuentemente para el tratamiento de gas de síntesis generado durante el proceso de producción de hidrogeno; el solvente que consiste básicamente de metanol frío (de -35 a -60 °C) se utiliza para separar de forma selectiva el  $\text{CO}_2$  de una mezcla que contiene mayormente  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  y  $\text{CO}$ . (15)

### 1.2.2 ADSORCIÓN FÍSICA

La adsorción se refiere al fenómeno en el que uno o varios componentes de un fluido (gas o líquido) son retenidos en la superficie o en los poros de un sólido tal como el carbón activado, zeolitas, alúminas e hidrotalcitas. La separación específica de una o varias especies se logra debido a la diferencia en la afinidad entre las moléculas de distinto tipo hacia la superficie del sólido. Dependiendo del tipo de interacción entre las moléculas del adsorbato con el adsorbedor se determina si la adsorción es química o física; la adsorción química comprende la formación de enlaces químicos que son selectivos y de gran fuerza, en contraste la adsorción física se lleva a cabo cuando se establecen enlaces débiles del tipo vander Waals y que además no son selectivos. (10)

Un proceso de separación mediante adsorción comprende de manera simplificada dos etapas; la adsorción y la desorción. El proceso de adsorción es determinante en la eficiencia de la captura de  $\text{CO}_2$  requiriendo una buena elección del adsorbedor de manera que existan grandes fuerzas de atracción entre el  $\text{CO}_2$  y el adsorbedor. Sin embargo, se debe de tomar en cuenta que al incrementar la fuerza entre el adsorbato y el adsorbente, mayor será la energía necesaria para la regeneración del adsorbato. (14)

La etapa de desorción es más difícil ya que requiere un gran consumo de energía durante la regeneración del adsorbente, siendo esta etapa la que determina la viabilidad económica del proceso. La adsorción física tiene como ventaja que el proceso de captura es muy simple implicando un consumo eficiente de la energía necesaria en la operación y regeneración. (10), (14)

La tecnología de lecho empacado es la más común para procesos de adsorción. En ella la mezcla gaseosa a tratar fluye a alta presión por el lecho hasta que se estable un equilibrio; posteriormente para regenerar el adsorbedor e inducir el desprendimiento del gas capturado se puede disminuir la presión (PSA), elevar la temperatura (TSA) o una combinación de ambas (PTSA). (14)

A pesar de sus destacadas cualidades el proceso de adsorción física no es atractivo para su utilización a nivel industrial debido a que los adsorbentes utilizados hasta ahora no son altamente selectivos al CO<sub>2</sub> y tienen baja capacidad de adsorbancia. Sin embargo, la combinación de un proceso de adsorción en conjunto con otras tecnologías puede resultar factible. (16)

### 1.2.3 MEMBRANAS

De forma general la utilización de membranas para la separación de componentes se basa en la diferencia entre las tasas a las que los gases se difunden a lo largo de los poros, los gases rápidos se reúnen en la corriente permeada y los gases lentos quedan en la corriente de residuo. La separación por membranas usa la presión parcial como fuerza impulsora y usualmente se favorece la separación cuando la corriente gaseosa de alimentación esta a alta presión y la diferencia entre el coeficiente de permeación es grande. (10)

Dependiendo del material las membranas, estas se pueden clasificar en orgánicas (ej. membranas poliméricas) e inorgánicas (ej. metálicas, cerámicas y zeolitas), destacando que las membranas orgánicas no son resistentes a altas temperaturas como las inorgánicas. (17), (18).

Las membranas orgánicas utilizadas comercialmente son las poliméricas las cuales pueden utilizarse para los siguientes procesos:

- Separación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{CH}_4$  a alta presión del dióxido de carbono
- Separación de  $\text{CO}_2$  y  $\text{N}_2$  como parte del proceso post-combustión. En este proceso tanto la presión del flujo de gas como la selectividad de la membrana suelen ser bajas, por lo que se requieren etapas posteriores de reciclaje haciendo el procedimiento no rentable.

En las membranas inorgánicas encontramos

- Membranas metálicas, utilizadas en la captura en pre-combustión, las cuales capturan el  $\text{CO}_2$  del  $\text{H}_2$  mediante compuestos con aleaciones Pd.
- Membranas transportadoras de iones, las cuales pueden ser usadas tanto en captura en pre-combustión como en oxi-combustión. Para el primer caso se utilizan membranas conductoras de protones y para el segundo membranas conductoras de oxígeno.

La separación por membranas es uno de los desarrollos más recientes pero ofrece grandes desventajas económicas, principalmente por el alto costo de compresión necesario para obtener una alta presión en la alimentación del proceso; además de eso, usualmente la selectividad de las membranas comerciales es insuficiente para alcanzar las purezas deseadas, por tanto, se puede requerir la operación en varias etapas y el uso de corrientes de recirculación lo que implica mayor complejidad, consumo energético y costo de infraestructura. (10), (14)

El uso de membranas tiene algunas ventajas en comparación con la absorción, por ejemplo, no se requiere un agente de separación y por consecuencia no se necesita una etapa de regeneración, además su uso requiere poco mantenimiento porque no existen partes móviles dentro de las mismas; este tipo de ventajas operacionales hacen que un sistema basado en membranas sea prometedor, sin embargo todavía es necesario un amplio desarrollo antes de que las membranas puedan utilizarse a gran escala para la captura de  $\text{CO}_2$  en plantas eléctricas. (14), (8)

#### 1.2.4 DESTILACIÓN CRIOGÉNICA

Este proceso aprovecha el hecho de que diferentes componentes tienen distintos puntos de congelación. Básicamente, el proceso consiste en operar a bajas temperaturas para enfriar, condensar y purificar el  $\text{CO}_2$  de una mezcla gaseosa. Cabe señalar que esta tecnología se utiliza comercialmente para separar las impurezas de una corriente de  $\text{CO}_2$  de alta concentración ( $> 90\%$ ) y alta presión como por ejemplo en los procesos de captura en pre-combustión y oxi-combustión; sin embargo, no es recomendable el uso de este procedimiento para el tratamiento de soluciones diluidas de  $\text{CO}_2$  como el caso de la captura post-combustión debido a que los costos de refrigeración no son rentables. (10), (19).

Otra desventaja es que frecuentemente las corrientes gaseosas a partir de las cuales se desea capturar el  $\text{CO}_2$  contienen otros componentes cuyos puntos de congelación son mayores a la temperatura de operación de la destilación; tal es el caso de productos de combustión que contienen sustancias como el Agua,  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$  que deben ser extraídos antes de la destilación criogénica para evitar congelamiento y taponamiento en los equipos. (20)

La separación criogénica tiene la ventaja de que permite la producción directa del  $\text{CO}_2$  en estado líquido lo que frecuentemente es conveniente para su transportación.

A pesar de que la destilación criogénica es económicamente menos viable que otras técnicas de captura de  $\text{CO}_2$ , esta puede llegar a ser atractiva cuando se combina con otras técnicas, especialmente cuando se requieren altos niveles de purificación del  $\text{CO}_2$ . (14)

## DESCRIPCIÓN DEL CASO DE ESTUDIO

---

El objetivo principal de este trabajo comprende el estudio formal de la captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión a nivel industrial; específicamente en plantas de GICC utilizando líquidos iónicos (LIs) como solventes. Para realizar la evaluación de los líquidos iónicos se tomó como caso base de comparación y simulación una mezcla problema real que es tratada en una planta piloto en la estación eléctrica de GICC ELCOGAS en Puertollano España; el solvente utilizado actualmente en esta planta piloto es una solución de MDEA.

En la primera parte de este capítulo se realiza una introducción al estudio de la tecnología de GICC, posteriormente se presenta el caso base cuyos datos se utilizarán en el capítulo 5 para la simulación y optimización del proceso aquí propuesto.

### **2.1 GASIFICACIÓN INTEGRADA EN CICLO COMBINADO (GICC)**

La tecnología de gasificación integrada en ciclo combinado consiste en términos generales en la gasificación de un combustible fósil para obtener un gas de síntesis que es posteriormente sometido a un tratamiento para finalmente ser alimentado a una turbina de gas en ciclo combinado (21). En un proceso de “ciclo combinado normal” se genera energía eléctrica por la combustión del gas de síntesis en una turbina de gas, al mismo tiempo la energía residual de esta etapa es utilizada para producir vapor que se alimenta a otra turbina para generar más energía eléctrica. En un “ciclo combinado integrado” además de la producción de energía eléctrica resultado del “ciclo combinado normal”, se genera energía eléctrica adicional producto de la alimentación de vapor a una turbina del ciclo combinado; este vapor es resultado del proceso de enfriamiento del gas de síntesis durante la etapa de gasificación. (22), (23)

La operación de plantas de GICC tiene las siguientes ventajas (24):

- La tecnología de GICC representa un proceso limpio que en la actualidad puede contribuir a la reducción de emisiones contaminantes a la atmosfera.
- En este proceso el carbón reacciona a condiciones de alta presión con oxígeno y vapor de agua en el gasificador produciendo un gas de síntesis bruto que puede ser convertido en un reactor catalítico a una mezcla principalmente de  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  en la cual la presión parcial del  $\text{CO}_2$  es alta lo que facilita su captura.
- Después de la captura del  $\text{CO}_2$ , el gas resultante es básicamente  $\text{H}_2$  que puede ser alimentado a un ciclo combinado para la generación de electricidad con altos rendimientos o para ser usado en un futuro dentro de celdas de combustible con el fin de aumentar la eficiencia global.
- La tecnología de GICC ofrece la alternativa de generar potencia así como también la producción de combustibles sintéticos o productos químicos.

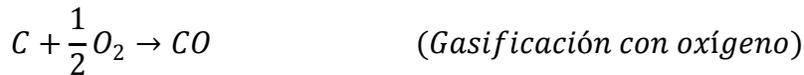
Una planta de GICC se encuentra formada por diferentes partes, a continuación se describe brevemente el funcionamiento de las unidades principales que conforman una planta de GICC.

### 2.1.1 GASIFICACIÓN

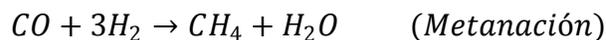
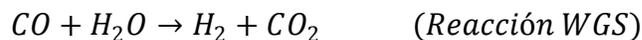
La gasificación es un proceso termoquímico en el cuál una substancia carbonosa es oxidada parcialmente con aire, oxígeno o vapor de agua para producir un combustible sintético. A diferencia de los procesos de combustión de carbón, la gasificación se realiza con defecto de oxígeno; de esta forma el gas combustible conserva la mayor parte de energía del combustible inicial. (25)

La gasificación de carbón es un proceso antiguo. A comienzos del siglo XIX ya se utilizaba para la producción de gas en algunas ciudades, empleado para la calefacción e iluminación. Posteriormente la gasificación ha sido ampliamente usada para la síntesis de amoníaco, urea, metanol y otros combustibles. (26)

En el proceso de gasificación se producen simultáneamente un gran número de reacciones químicas, pudiéndose distinguir las principales (15):



Algunas otras reacciones menores que se presentan (15):



Existen diferentes materias primas que son usadas en procesos de gasificación entre las cuales se encuentran el carbón, coque de petróleo y otros residuos de petróleo, el gas bruto producto de la gasificación de algunos de estos materiales típicamente contiene 25-30 % H<sub>2</sub>, 30-60 % CO, 5-15 % CO<sub>2</sub> y 2-3 % de agua, además de pequeñas cantidades de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, HCN, Ar, COS, Ni y Fe. (15)

La composición de la mezcla gaseosa producida durante la gasificación depende de varios factores tales como (15):

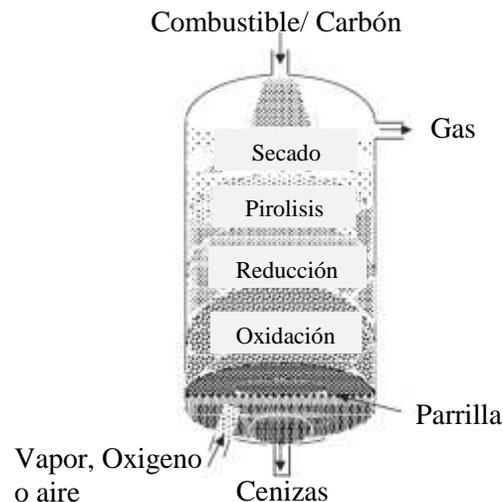
- Condiciones de operación del gasificador tales como tiempo de residencia, flujo de alimentación, temperatura y presión; estos dos últimos dependen intrínsecamente de los diferentes equilibrios que se establecen según el combustible y los agentes gasificantes (aire, oxígeno, vapor de agua).
- Composición de la materia prima: una gran cantidad de materiales son utilizados pero el más frecuente es el carbón (~49 %), seguido por los residuos de petróleo y coque (~40 %) y el resto (~11 %) corresponde al uso de gas natural, biomasa, desechos sólidos municipales, etc.
- Tipo de gasificador: Cama fija, lecho fluidizado y lecho arrastrado (*entrained bed*).

## TECNOLOGÍAS DE GASIFICACIÓN (15), (25)

- a) Lecho fijo: este tipo representa el más común de las tecnologías de gasificación, actualmente aproximadamente el 89 % del carbón del mundo es sometido a gasificación con este tipo de reactor; en ellos el combustible carbonoso se alimenta seco por la parte superior del reactor para mantener constante la profundidad del lecho, de forma estacionaria el combustible desciende lentamente reaccionando con los gases que fluyen en contracorriente a través del lecho.

En su camino descendente, el carbón experimenta de forma sucesiva los procesos de secado, calentamiento, pirólisis, gasificación y finalmente la combustión completa del combustible remanente donde se alcanza la máxima temperatura del reactor la cual comúnmente se encuentra en el intervalo de 1300-1800 °C. En este tipo de equipos el agente gasificante que puede ser aire, oxígeno y vapor de agua fluye de forma ascendente desde el inferior del gasificador.

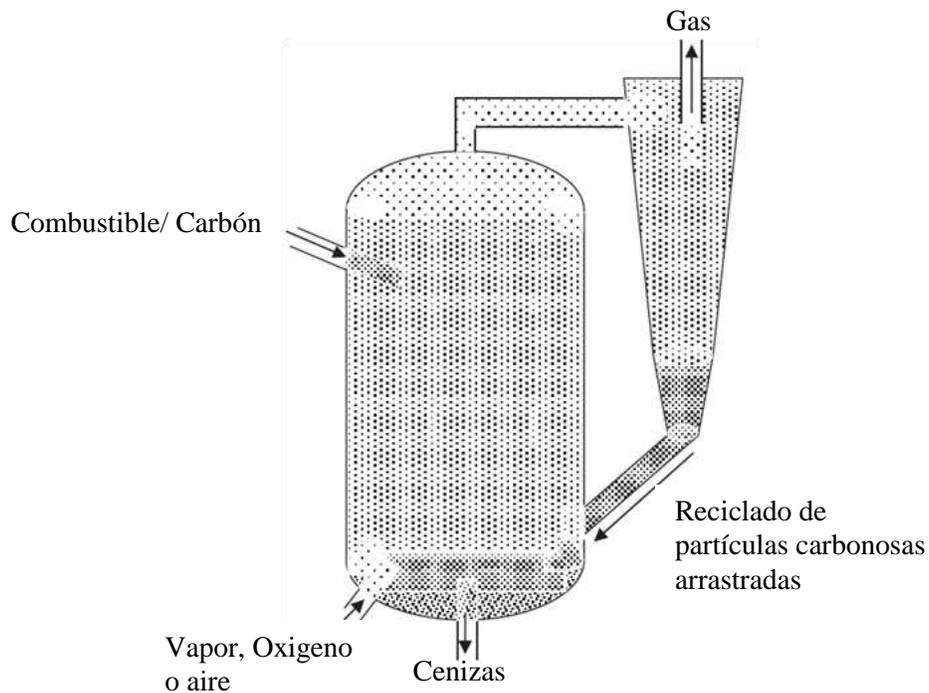
Las cenizas pueden extraerse secas o fundidas por la parte inferior mientras que el gas producto es enfriado a la salida mediante el contacto con la corriente de alimentación hasta alcanzar una temperatura entre 400-500 °C. La presión de operación en este tipo de gasificadores normalmente está comprendida en un rango de 0.15-2.45 MPa con un tiempo de residencia del combustible del orden de 15-30 min.



**Fig. 2.1** Gasificador de lecho fijo y zonas de reacción dentro del gasificador. (15)

b) Lecho fluidizado: Las partículas de combustible se introducen en un flujo ascendente de gas, en las que se encuentran suspendidas mientras se produce la reacción. Usualmente la temperatura de operación es inferior a la temperatura de fusión de cenizas del combustible (900-1050 °C) a fin de que estas se puedan descargar en forma seca y así evitar la formación de escoria y la pérdida de fluidez del lecho.

El tiempo de residencia tiene valores típicos de 10-100 seg y la presión de operación dentro del gasificador generalmente se encuentra entre 0.1-2.94 MPa



**Fig. 2.2** Diagrama esquemático de un gasificador de lecho fluidizado con reciclado de partículas de carbón finas arrastradas. (15)

La principal ventaja del uso de este tipo de gasificadores es que permite la operación de cargas variables además que el volumen de gas producido por unidad de volumen del reactor es superior al de los gasificadores de lecho fijo, lo que disminuye el costo de operación. Adicionalmente, la composición del gas es muy uniforme, variando muy poco con las condiciones de operación debido a las buenas condiciones de transferencia de materia y energía que proporciona el mezclado de la fluidización.

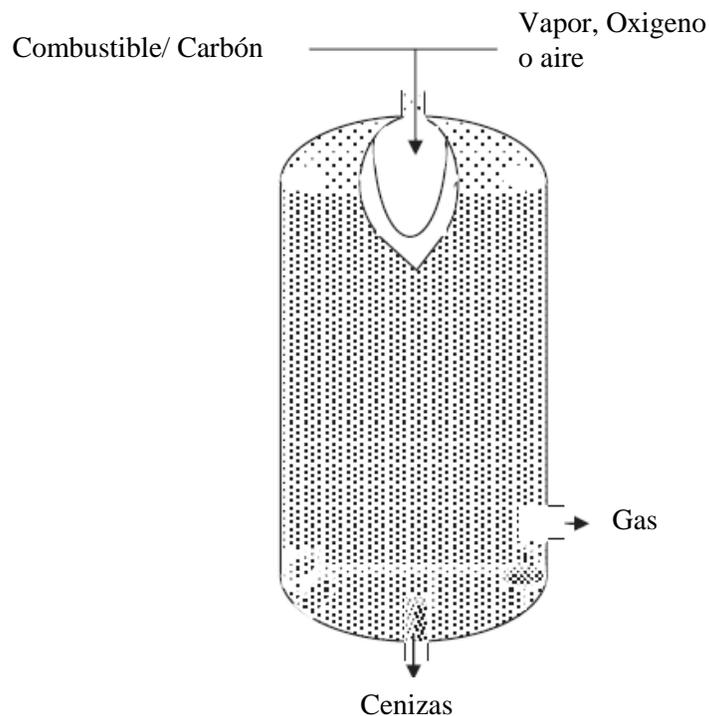
Otra gran ventaja es que es posible la captura *in situ* de azufre (cuando el contenido es menor al 5% masa). La estrategia consiste en la incorporación de un agente adsorbente tal como la caliza en la corriente de alimentación de forma que al retener el azufre en el lecho se obtiene un gas de síntesis a temperaturas menores lo que permite el uso de materiales de construcción más baratos. Adicionalmente, el contar con un gas de síntesis con bajo contenido en azufre disminuye los costos para el tratamiento y limpieza del gas sintético.

Por otra parte, el uso de un gasificador en lecho fluidizado posee la gran desventaja del arrastre de partículas que tienen gran contenido carbonoso. Sin embargo, este problema puede ser remediado mediante la incorporación de un equipo de separación de sólidos a la salida del gas de síntesis y la recirculación de estas partículas a la corriente fresca de alimentación, alcanzando de esta manera altas conversiones.

- c) Lecho arrastrado (*entrained bed*): En estos gasificadores el carbón y otras partículas de combustible sólido así como los agentes gasificantes (vapor, oxígeno y aire) fluyen en la misma dirección, con velocidades muy superiores a las que se dan en el resto de tipos de gasificadores. La alimentación del carbón pulverizado, puede ser seca (con nitrógeno) o húmeda (en mezcla con agua) requiriendo tamaños de partículas menores a 1 mm.

Este tipo de reactor es muy versátil para su aplicación en diversos procesos tales como la generación de electricidad, producción de amoníaco, metanol, ácido acético y otros compuestos químicos.

Estos equipos usualmente son operados a alta presión (2.94-3.94 MPa) y el tiempo de residencia es muy cercano a 1 seg. La temperatura de operación está por arriba de 1500 °C; esta temperatura tan elevada permite la degradación de todos los hidrocarburos, alquitranes, aceites y fenoles y también remueve la mayoría de los minerales en la alimentación tal como la escoria.



**Fig. 2.3** Gasificador de lecho arrastrado. (15)

El uso de este tipo de gasificadores permite la operación flexible de diversos combustibles sólidos o líquidos y pueden ser operados a altas temperaturas para asegurar una gran conversión del carbón. Incluso es posible operar a temperaturas por arriba del punto de fusión de las cenizas; en tal caso las cenizas se extraen por la parte inferior. Sin embargo, la operación a temperaturas elevadas tiene un impacto negativo en la vida útil del quemador y del material refractario del reactor requiriendo el uso de materiales de construcción muy sofisticados.

Además de lo anterior, otra desventaja que tiene el uso de este tipo de gasificadores es que el gas de síntesis requiere de un enfriamiento exhaustivo antes de poder ser sometido a otros tratamientos y procesos de purificación.

### 2.1.2 REACTOR DE “WATER-GAS-SHIFT” (WGS)

El gas de síntesis bruto que se produce después de la gasificación es muy caliente y contiene muchas impurezas como partículas y componentes indeseados como gases ácidos; además, contiene grandes cantidades de CO las cuales no son deseables para muchas

aplicaciones posteriores, por tanto es necesario acondicionar el gas y limpiarlo antes de utilizarlo en otros procesos.

Los gasificadores comerciales producen gas de síntesis con grandes cantidades de CO (30-60 %) que puede ser convertido en H<sub>2</sub> por medio de una reacción catalítica con vapor de agua (15):



La cinética de la reacción de conversión catalítica se favorece a altas temperaturas en las cuales el calor de reacción se puede recuperar mediante la producción de vapor a altas presiones que puede ser utilizado dentro de la planta industrial. Sin embargo, desde el punto de vista termodinámico, una mayor temperatura provoca la disminución de la conversión por lo que es necesario la optimización conjunta de estos dos fenómenos. (28)

En condiciones de equilibrio, la conversión del CO es incompleta y para lograr conversiones más altas es necesario un gran consumo de vapor; por esta razón resulta más factible el uso de varios reactores adiabáticos en serie con intercambiadores de calor entre ellos. Para este propósito los reactores utilizados en estos arreglos se pueden clasificar en dos tipos (15):

- a) Reactor a alta temperatura: Este reactor opera a temperaturas entre 320-450 °C y utiliza un catalizador que consiste fundamentalmente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este tipo de reactor es recomendado cuando la concentración de CO es elevada.
- b) Reactor a baja temperatura: El intervalo de temperaturas a las que opera el reactor está comprendido entre 200-250 °C; el límite superior generalmente está acotado por la desactivación del catalizador a temperaturas altas, lo que se suele evitar. El catalizador que se usa en este tipo de reactores de baja temperatura es una mezcla de Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; una desventaja de este catalizador es que aunque es más selectivo que el Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> también es más sensible a los sulfuros y cloruros los cuales producen el envenenamiento y desactivación del catalizador.

Si la conversión catalítica es llevada a cabo después de un proceso de desulfuración entonces la reacción de WGS se llama conversión catalítica dulce y si por el contrario el gas de síntesis no se ha sometido a ningún proceso de desulfuración la reacción WGS se nombra reacción catalítica amarga. Típicamente, la reacción catalítica dulce es llevada a cabo en 2 conversiones a alta temperatura y una conversión a baja temperatura con enfriamiento entre los reactores, mientras que para la reacción amarga se ocupan de 2 o 3 etapas de conversión y frecuentemente requiere también un mayor consumo de vapor que el caso dulce. (15)

Dependiendo de la aplicación, la posición de las unidades de conversión catalítica y de limpieza pueden ser modificadas para optimizar el proceso. Para aplicaciones de generación eléctrica, el proceso de conversión amarga es más usual mientras que en la producción de productos químicos la conversión dulce es más recomendada.

### 2.1.3 LIMPIEZA Y PURIFICACIÓN DEL GAS DE SÍNTESIS

Los componentes principales del producto de gasificación son el CO y H<sub>2</sub>; sin embargo, otros gases ácidos tales como el CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S y COS están también presentes en cantidades considerables en el gas de síntesis junto con partículas de carbón y cenizas. En la Tabla 2.1 se muestra la composición típica del gas de síntesis. (15)

**Tabla 2.1** Composición típica de un gas de síntesis amargo y dulce.

Parámetros	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CO	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	COS	H <sub>2</sub> O
% mol (Antes de la WGS)	43.01	0.35	49.98	0.05	0.39	4.36	1.61	0.08	0.16
% mol (Después de la WGS)	61.53	0.24	1.12	0.03	0.26	35.50	1.14	0.005	0.18

Aunque el objetivo primario de una planta de GICC es el de producir energía eléctrica a partir de un combustible fósil o de biomasa es posible asociar un proceso de GICC con diferentes tecnologías para obtener efectos sinérgicos positivos de diferentes modos como la generación de combustibles sintéticos y la producción de sustancias químicas. Sin embargo, para lograr tal propósito en ocasiones es necesario someter el gas

de síntesis a un tratamiento de limpieza y purificación (Tabla 2.2). Además varios de los componentes del gas de síntesis que entran en contacto con el agua forman soluciones acidas como el H<sub>2</sub>S, COS y el CO<sub>2</sub>, de modo que es deseable remover estos componentes para evitar problemas de corrosión a lo largo del proceso posterior.

**Tabla 2.2** Calidad deseada del gas de síntesis para diversas aplicaciones. (29)

Aplicación	Energía	Producción de H <sub>2</sub>	Síntesis de Químicos
Azufre (ppm)	10-15	<1	<.01-1
CO <sub>2</sub> (% vol)	-	<.01	0.05-2.0
CO	-	< 50 ppm	Según requerimientos

Aunado a lo anterior, es importante recordar que el CO<sub>2</sub> es el principal causante del efecto invernadero que a su vez contribuye en gran medida al calentamiento global. Por tal razón, la captura de CO<sub>2</sub> es de vital importancia en la estrategia de mitigación y remediación de los efectos ocasionados por la emisión de este gas a la atmosfera, favoreciendo el cumplimiento de los compromisos nacionales e internacionales relativos al control de gases de efecto invernadero.

### LIMPIEZA DE PARTÍCULAS

En la mayoría de plantas existentes, las partículas solidas son removidas por medio de lavados en separadores tipo venturi o en torres de lavado. Estas últimas consisten usualmente de una línea de enfriamiento (95 % del carbón es removido directamente por medio de rocío de agua) y una torre empacada. En la separación húmeda es posible también la separación de algunos gases solubles en agua como el NH<sub>3</sub>, HCN, HCl y HF. (30)

La separación seca es un método novedoso utilizado en algunas centrales eléctricas y frente a los sistemas húmedos, tiene una elevada eficacia y reduce las necesidades de depuración de agua. En este proceso el gas después de ser enfriado pasa por filtros cerámicos que reducen al mínimo su contenido en partículas; sin embargo, por otro lado, este proceso posee el inconveniente de presentar elevados costos de mantenimiento en función de la vida útil y la posible reutilización de los elementos filtrantes. (15)

## SEPARACIÓN DE GASES ÁCIDOS

Actualmente están disponibles un gran número de diferentes procesos que pueden ser usados para la separación de gases ácidos. La selección apropiada de alguno de estos procesos depende de factores tales como (15):

- 1) Pureza del gas de síntesis requerida por alguna aplicación específica.
- 2) Composición del gas a tratar.
- 3) Complejidad del proceso, servicios requeridos y costos.
- 4) Problemas de corrosión y degradación del solvente.

Algunos gases ácidos como el  $H_2S$  y el  $CO_2$  principalmente no pueden ser removidos durante el proceso de lavado con agua debido a la baja solubilidad de los mismos. Por lo tanto, para remover estos componentes frecuentemente se utiliza algún proceso de separación como los que se mencionaron en la sección 1.3. Dentro de esta gama de posibilidades, la más utilizada a nivel industrial es el proceso de absorción ya sea química, física o una combinación de estos dos tipos en conjunto con un proceso de recuperación del solvente que típicamente consiste en la regeneración del absorbente por medio de calentamiento, agotamiento o disminución de presión. (26)

Las soluciones amínicas comúnmente son usadas como solventes químicos tales como la MEA y MDEA. Por otro lado, existen comercialmente procesos basados en absorción física como el Rectisol y Selexol. El proceso Rectisol el cual utiliza metanol frío como solvente opera a temperaturas entre  $-30$  a  $-60$  °C; este proceso puede alcanzar altas purzas del gas tratado y es usado para aplicaciones químicas en donde los procesos catalíticos requieren que el contenido de azufre sea menor que 0.1 ppmv. (26)

El proceso Selexol utiliza Dimetileter de Polietilenglicol y es operado a temperaturas entre  $-7$  a  $-4$  °C reduciendo los requerimientos de refrigeración, con este proceso es posible alcanzar purzas hasta de 1 ppm de  $H_2S$  y COS. En la Tabla 2.3 se muestran las características principales de los procesos de absorción con MDEA, Rectisol y Selexol que comercialmente son los más utilizados en plantas de GICC. (15)

El H<sub>2</sub>S capturado mediante procesos de absorción químicos o físicos es desorbido a temperaturas altas y el azufre es recuperado por medio del proceso Claus que consiste en una oxidación catalítica en varias etapas del Sulfuro de Hidrógeno. (31)

**Tabla 2.3** Comparación entre los métodos de absorción más usados para la separación gases ácidos. (15)

<b>Solvente y Proceso</b>	<b>MDEA (Químico)</b>	<b>Selexol (Físico)</b>	<b>Rectisol (Físico)</b>
<b>Remoción (%)</b>	H <sub>2</sub> S: 98-99 CO <sub>2</sub> : ≤ 30	H <sub>2</sub> S: 99 CO <sub>2</sub> : variable	H <sub>2</sub> S: 99.5-99.9 CO <sub>2</sub> : 98.5
<b>Parámetros de operación</b>	<i>T</i> : 30-35 °C <i>P</i> : <2.94 MPa	<i>T</i> : -7 a -4 °C <i>P</i> : 6.87 MPa	<i>T</i> : -35 a -60 °C <i>P</i> : 8.04 MPa
<b>Calidad del gas tratado</b>	H <sub>2</sub> S: 10-20 ppmv	H <sub>2</sub> S: <30 ppmv	H <sub>2</sub> S: <0.1 ppmv
<b>Desarrollado por</b>	Union carbide, UOP Dow chemical, Shell	Allied Chemical Corp. Union carbide UOP	LINDE AG
<b>Comentarios</b>	El más bajo costo capital, temperatura de operación moderada (frecuentemente ambiente), solo una limitada absorción física de COS es llevada a cabo	Mayor costo que la MDEA pero el costo del sistema completo incluyendo la recuperación de azufre y tratamiento del gas de cola puede ser más barato.	El mayor costo, una mínima concentración de H <sub>2</sub> S, alta selectividad para el H <sub>2</sub> S sobre el CO <sub>2</sub> , capacidad para remover el COS

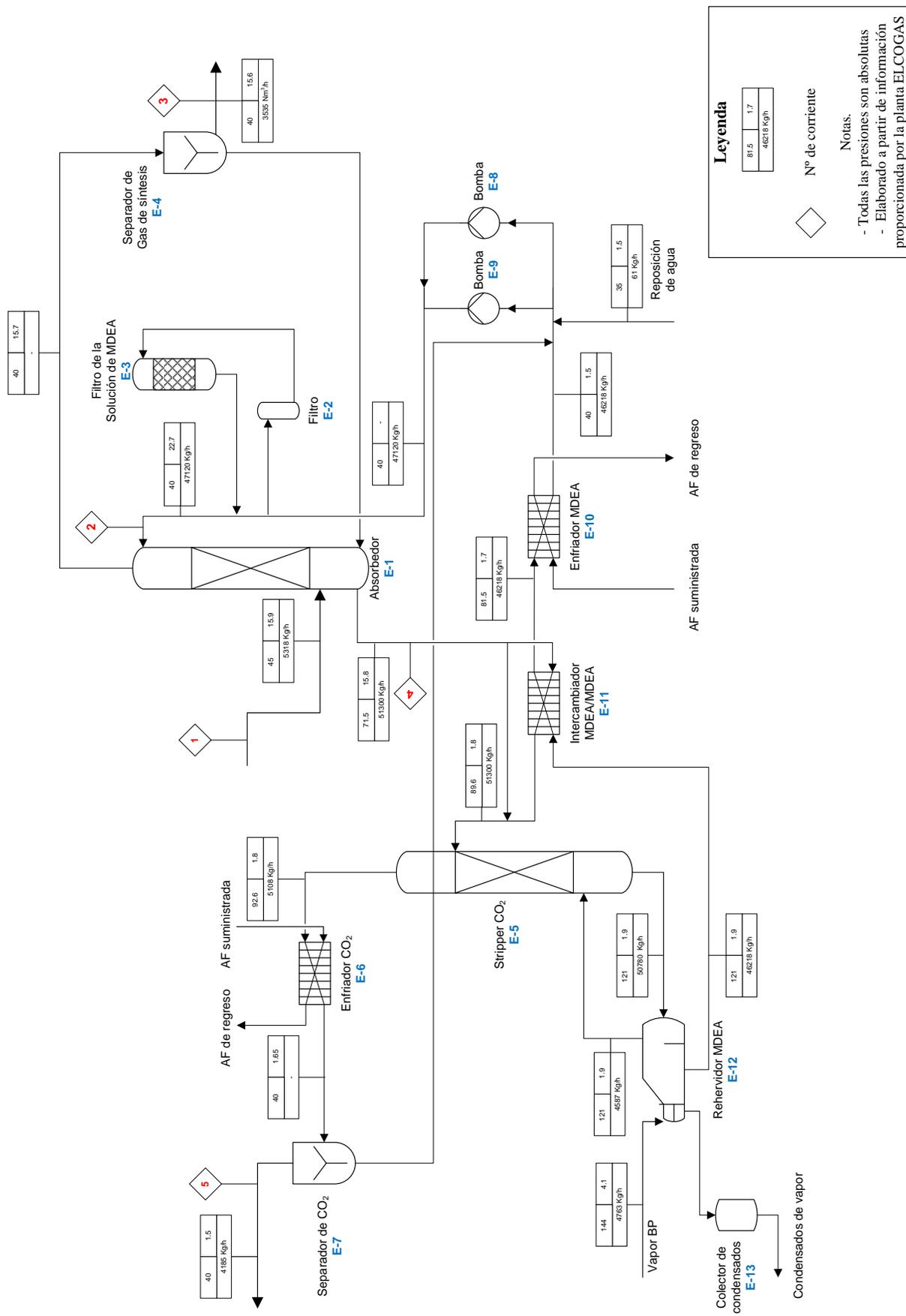
## 2.2 CASO BASE DE ESTUDIO

El caso base de estudio fue tomado de la operación de la planta piloto de GICC ubicada en la central eléctrica ELCOGAS en Puertollano España. Esta información será utilizada en el Capítulo 5 para la simulación, optimización y evaluación del uso de líquidos iónicos como solventes potenciales para la captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión.

De la planta de GICC es de interés específicamente la unidad de separación de CO<sub>2</sub>. En la Figura 2.4 se muestra el esquema de tal proceso. El funcionamiento de tal unidad consiste básicamente en la alimentación del gas de síntesis a una columna de absorción que opera a contracorriente con un flujo de solución acuosa al 40 % masa de MDEA. El gas de síntesis que entra a la torre de absorción ha sido previamente sometido al proceso de conversión catalítica dulce WGS para convertir casi en su totalidad el CO en CO<sub>2</sub>, de las dos corrientes que salen de la columna de absorción una de ellas corresponde a la solución de MDEA cargada con CO<sub>2</sub>; esta corriente es calentada y sometida a una regeneración en una columna de agotamiento para desorber el CO<sub>2</sub> contenido. La solución recuperada es entonces vuelta a utilizar en el proceso de absorción; por otro lado, la corriente de gas rico en H<sub>2</sub> que sale del absorbedor es acondicionada y llevada posteriormente a una turbina de combustión para la generación de energía eléctrica en ciclo combinado.

El equipo E-4 tiene como función recuperar pequeñas gotas de MDEA que son arrastradas durante el proceso de absorción, y el equipo E-7 separa el agua que fue evaporada en la columna de agotamiento para reutilizarla al mezclarla con la solución de MDEA concentrada que sale del proceso de limpieza del solvente.

En la Tabla 2.4 se muestran los parámetros de operación de las corrientes principales y en la Tabla 2.5 se presentan detalles de algunos de los equipos más importantes.



**Fig. 2.4** Diagrama de Flujo del Proceso de Captura de CO<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub> en la planta piloto de la estación eléctrica ELCOGAS.

**Tabla 2.4** Detalles de las corrientes de proceso proporcionadas por la planta ELCOGAS

Nº de corriente	1		3		5	
Descripción de la corriente	Alimentación del gas de síntesis		Gas rico en H <sub>2</sub>		Producto CO <sub>2</sub>	
Fase	Vapor		Vapor		Vapor	
Temperatura (°C)	45		40		40	
Presión (bar)	15.9		15.6		1.5	
Flujo másico (kg/h)	5318		1190.1		4185	
Flujo molar (kmol/h)	252.34		157.7		97.872	
Fracción de vapor	1		1		1	
Composición	kmol/h	%	kmol/h	%	kmol/h	%
CO <sub>2</sub>	94.1	37.3	0.7885	0.5	93.29	95.32
CO	7.32	2.9	7.301	4.63	0	0
H <sub>2</sub>	125.42	49.7	125.167	79.37	0.176	0.18
N <sub>2</sub>	21.96	8.7	21.92	13.9	0.009	0.01
Ar	1.77	0.7	1.766	1.12	0.0196	0.02
H <sub>2</sub> O	1.77	0.7	0.757	0.48	4.37	4.47
H <sub>2</sub> S	0	0	0	0	0	0
COS	0	0	0	0	0	0

**Tabla 2.5** Parámetros de diseño y operación de las columnas de absorción y agotamiento.

Equipo	Columna de Absorción	Columna de agotamiento
Altura de la sección empacada	7.5 m	10 m
Diámetro interno	1 m	1.3 m
Tipo de empaque	Novalox, acero inoxidable 1"	Novalox, acero inoxidable 1"
Presión	15.9 bar (domo)	1.9 bar (rehervidor)
Caída de presión	0.15 bar	0.1 bar

Respecto a la corriente 2 de la solución de MDEA que entra al absorbedor, solo fue posible recabar el dato experimental de la densidad y el flujo másico total; sin embargo al conocer que dicha corriente tiene una relación de 40/60 de MDEA sobre agua en base másica, que la densidad de la corriente es de  $1028.81 \text{ kg/m}^3$  y asumiendo que la corriente solo contiene  $\text{CO}_2$ , agua y MDEA, entonces es posible calcular la cantidad de  $\text{CO}_2$  que contiene dicho flujo. Este cálculo se realizó en ASPEN PLUS V7.2 mediante el método ELECNRTL recomendado para procesos con aminas.

El cálculo concerniente al párrafo anterior arrojó un resultado de  $28.22 \text{ kmol/h}$  de  $\text{CO}_2$  en la corriente 2; con este dato y efectuando un sencillo balance de masa para el  $\text{CO}_2$  se calculó la cantidad de  $\text{CO}_2$  que lleva la corriente 4 y que abandona el absorbedor siendo igual a  $121.51 \text{ kmol/h}$  de  $\text{CO}_2$ .

Con base en los cálculos efectuados se puede conocer el valor de los siguientes parámetros que serán importantes para comparar el desempeño de los líquidos iónicos en el Capítulo 5:

**Tabla 2.6** Índices de captura y remoción de  $\text{CO}_2$ .

% $\text{CO}_2$ absorbido	$\frac{93.29 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}}{94.1 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}} * 100 = 99.14 \%$
% $\text{CO}_2$ removido en el agotamiento.	$\frac{93.29 \frac{\text{kmol}}{\text{h}}}{(94.1 + 28.22) \frac{\text{kmol}}{\text{h}}} * 100 = 76.78 \%$

# LÍQUIDOS IÓNICOS

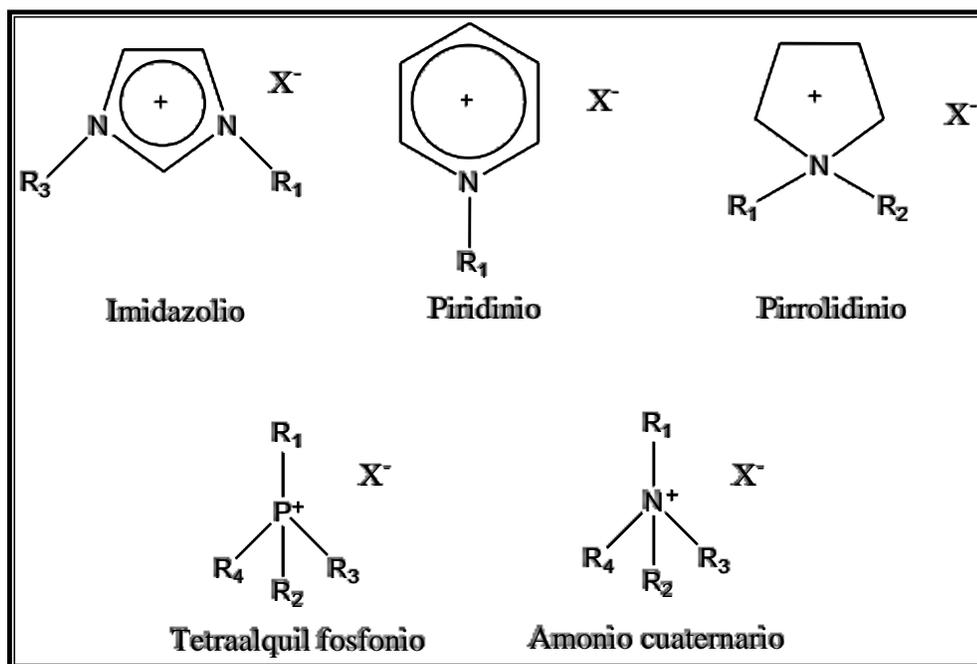
---

Cuando un compuesto iónico se encuentra en fase líquida se dispone de un líquido que está formado exclusivamente por iones. La bibliografía científica así como la literatura de patentes reserva el término líquido iónico (LI) para designar a los compuestos que están formados exclusivamente por iones y que son líquidos a temperaturas moderadas (menor a 100 °C). (32)

El cloruro de sodio disuelto en agua es un compuesto iónico pero no es un líquido iónico debido a que los iones son formados por la interacción con el agua que es un disolvente molecular, no obstante el cloruro de sodio fundido podría ser catalogado como líquido iónico porque se encuentra constituido únicamente por iones, sin embargo como la temperatura a la que se encuentra en fase líquida es de unos 800 °C el término líquido iónico no se utiliza para designar a las sales fundidas.

En la segunda mitad del siglo XX Hurley y Weir descubren que es posible la síntesis de sales iónicas que son líquidas a temperatura ambiente; mezclando cloruro de alquilpiridinio con cloruro de aluminio se produce una reacción cuyo resultado es un líquido incoloro. Este descubrimiento permaneció mucho tiempo como una mera curiosidad científica. No fue hasta que se conocieron sus propiedades singulares que despertó el interés en cuanto la síntesis y estudio de este tipo de compuestos. (33)

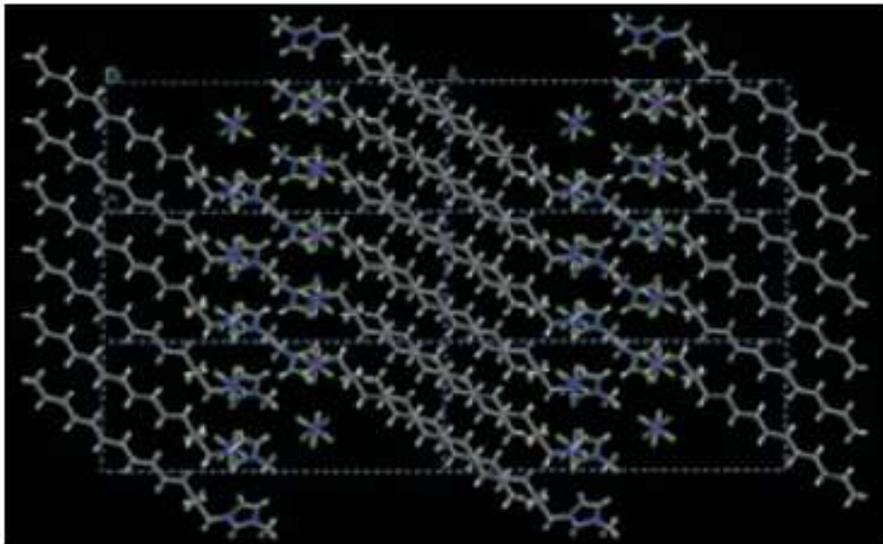
Los diferentes líquidos iónicos están formados por un catión y un anión. La mayor parte de los cationes tienen naturaleza orgánica y están formados frecuentemente por heterociclos nitrogenados, mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes especies químicas tanto de carácter orgánico como inorgánico (32). Algunos de los líquidos iónicos más conocidos se muestran en la Figura 3.1.



**Fig. 3.1** Ejemplo de diferentes líquidos iónicos; donde R podría ser un grupo metilo, etilo, butilo, hexilo, octilo o decilo y  $X^-$  podría ser  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ , etc. (32)

Los ejemplos mostrados en la Fig. 3.1 representan sólo una pequeña muestra de la extensa variedad disponible; las opciones posibles entre el catión y anión que resultan en la formación de un LI son muy numerosas. Una importante característica asociada con los líquidos iónicos es que sus propiedades podrían ser ajustadas para una aplicación específica con la elección apropiada del anión y catión que conforman su estructura. El diseño del líquido iónico dispone de un componente, el catión, principal responsable del comportamiento químico y de otro, el anión, que aporta la mayor parte de las propiedades físicas. (34)

Los Líquidos Iónicos (LIs) son sales formadas por iones muy asimétricos y de gran tamaño por lo que las fuerzas atractivas catión-anión son más débiles que las que intervienen en las sales iónicas fundidas convencionales. Cuando se van uniendo dos iones poco uniformes y uno de ellos, el catión orgánico es muy asimétrico, no puede lograrse un empaquetamiento que dé lugar a una estructura compacta, basta un pequeño aporte energético para separar los aniones y los cationes que configuran el sólido y transformarlo en líquido, este pequeño aporte de energía se logra cuando se expone a temperaturas cercanas a las del ambiente. (35)



**Fig. 3.2** Empaquetamiento de los iones  $[\text{C}_{14}\text{mim}]^+$  y  $[\text{PF}_6]^-$  en la red cristalina. (36)

Los LIs poseen varias ventajas sobre muchos solventes moleculares; entre ellas destacan principalmente su baja presión de vapor, alta estabilidad térmica, son inflamables y el intervalo de temperatura de aplicabilidad es muy amplio; por tanto estos fluidos representan una alternativa muy atractiva frente a los compuestos orgánicos volátiles (COVs) para el diseño de procesos limpios, ya que al remplazar los solventes convencionales con los líquidos iónicos se prevería las emisiones a la atmósfera de COVs que representa una fuente importante de contaminación ambiental. (37)

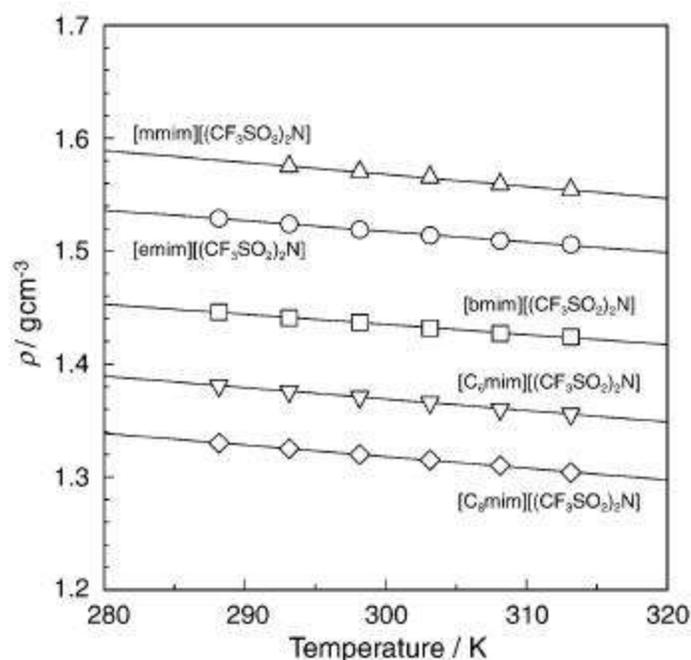
### 3.1 PROPIEDADES DE LOS LÍQUIDOS IÓNICOS

#### 3.1.1 DENSIDAD

Se ha medido esta propiedad física para la mayor parte de los líquidos iónicos ya que es requerida para el diseño de muchos procesos y equipos industriales tales como condensadores, rehervidores, tecnologías de separación y recipientes de almacenamiento.

En general, casi todos los líquidos iónicos tienen una densidad mayor que la del agua y a condiciones de presión y temperatura ambiente el valor de la densidad para la mayoría de los líquidos iónicos se encuentra típicamente en el intervalo de  $1.05\text{-}1.35\text{ g/cm}^3$  (38). La densidad de los líquidos iónicos puede modificarse cambiando la longitud de la cadena del grupo alquilo en el catión, observándose un decremento de la densidad a medida

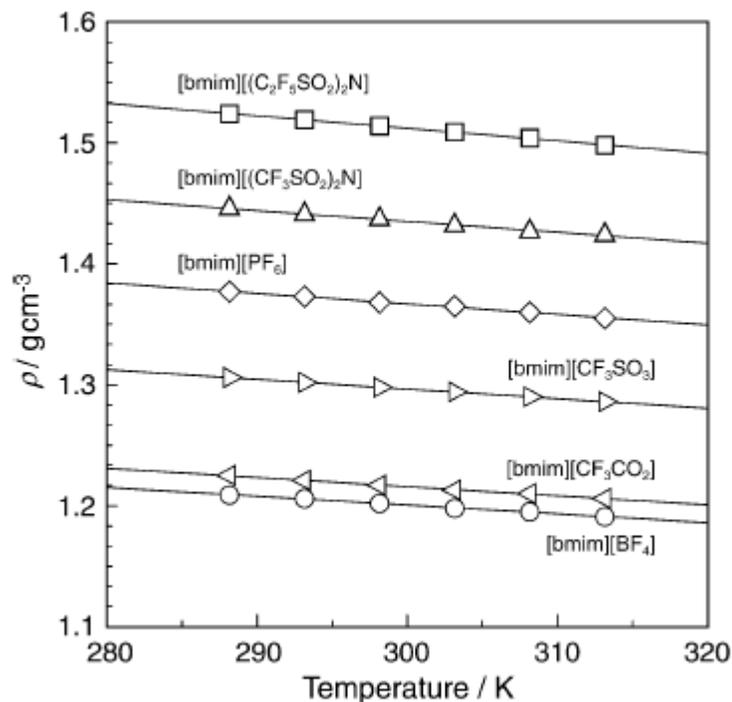
que el sustituyente alquilo es mayor; esto puede explicarse fácilmente debido a la habilidad que tiene el líquido iónico con un catión substituido por una cadena corta para formar un empaquetamiento muy compacto, lo que le permite por tal razón alcanzar una alta densidad, mientras que por otro lado la voluminosidad de la cadena más larga se ve reflejado en un empaquetamiento menos efectivo que conlleva a una densidad más baja (39). En la Figura 3.3 se muestra la variación de la densidad de la familia de líquidos iónicos  $[Rmim][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  con diferentes sustituyentes alquilos que contiene el catión.



**Fig. 3.3** Densidad de los líquidos iónicos  $[Rmim][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  como una función de la temperatura. (40)

Las densidades de los líquidos iónicos también se ven afectadas por el tipo de anión, en la Fig. 3.4 se muestra una grafica de la densidad de varios LIs que contienen al catión  $[bmim]$  en combinación con diferentes aniones en función de la temperatura.

El valor de la densidad de los LIs dependen también de la humedad presente o impurezas tales como trazas de compuestos halogenados, que por lo general reducen la densidad.



**Fig. 3.4** Densidad varios líquidos iónicos con base [bmim] y diferentes aniones. (41)

### 3.1.2 PUNTO DE FUSIÓN

Esta es la principal característica de los LIs que está fuertemente correlacionada con la estructura y composición del líquido iónico; la selección tanto del catión como del anión determina el punto de fusión del LI. (35)

Un líquido iónico con un catión con baja simetría tiene un punto de fusión más bajo que uno con mayor simetría; por otra parte el incremento de la cadena alquilo del catión causa un decremento en el punto de fusión, por ejemplo el punto de fusión para el 1-etil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato es de 333-334 K mientras que para el 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato es de 276-284 K. (38)

También el tamaño del anión influencia el punto de fusión de los LIs; por lo regular un incremento en el tamaño del anión conservando la misma carga produce una disminución en el valor del punto de fusión. Por ejemplo, para los LIs que contienen el catión 1-etil-3-metilimidazolio en combinación con los aniones [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> y [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> tienen valores del punto de fusión de 15°C, -3°C y -20°C, respectivamente. (42)

En la Tabla 3.1 se muestran valores del punto de fusión normal de algunos líquidos iónicos. El efecto de la presión fue estudiado por *Domanska y Moravsky* (43) mostrando un notable incremento en la temperatura de fusión con un incremento en la presión. (38)

**Tabla 3.1** Puntos de fusión para varios LIs. (44)

Líquido iónico	Punto de Fusión normal (°C)	Líquido iónico	Punto de Fusión normal (°C)
[C <sub>4</sub> mim][Cl]	41	[C <sub>2</sub> mim]CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	45
[C <sub>4</sub> mim][I]	-72	[C <sub>2</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	58-60
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	10	[C <sub>2</sub> mim][TfO]	9
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	-5.54 <sup>a</sup>	[C <sub>2</sub> mim][NfO]	28
[C <sub>1</sub> mim][AlCl <sub>4</sub> ]	125	[C <sub>2</sub> mim]Tf <sub>2</sub> N]	4
[C <sub>2</sub> mim][AlCl <sub>4</sub> ]	84	[C <sub>2</sub> mim][TA]	14
[C <sub>3</sub> mim][AlCl <sub>4</sub> ]	60	[C <sub>3</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	40
[C <sub>4</sub> mim][AlCl <sub>4</sub> ]	65	[ <i>i</i> -C <sub>3</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	102
[C <sub>2</sub> mim][NO <sub>3</sub> ]	38	[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	-81
[C <sub>2</sub> mim][NO <sub>2</sub> ]	55	[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	-61

<sup>a</sup> *Troncoso et al.* (45)

### 3.1.3 ESTABILIDAD TÉRMICA

La descomposición térmica define el límite superior del intervalo de temperatura en el que pueden utilizarse los LIs. La mayoría de líquidos iónicos son estables hasta temperaturas cercanas a 400°C; la descomposición térmica depende más de la naturaleza del anión que la del catión. Un incremento en el tamaño del catión no ocasiona un cambio drástico en la temperatura de descomposición; por ejemplo para el 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato su temperatura de descomposición es de 676.15 K mientras que para el 1-octadecil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato es de 633.15 K. (38)

Líquidos iónicos como el 1-etil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato, y 1,2-dimetil-3-propilimidazolio bis(trifluorosulfonil)amida son estables hasta temperaturas de 445°C y 457 °C, respectivamente; sin embargo, estas altas temperaturas pueden ser toleradas por un breve lapso de tiempo antes de que empiece a ocurrir la descomposición térmica. (46)

La estabilidad térmica se establece como la temperatura a la que se inicia el cambio en la curva de análisis termogravimétrico (TGA). Este criterio tiene la ventaja de ser reproducible y de sencilla determinación pero con su aplicación no se garantiza que la descomposición del líquido iónico sea despreciable. Los experimentos gravimétricos e isotérmicos aportan unos resultados más confiables para asegurar la estabilidad térmica. (47) Algunas temperaturas de descomposición para varios LIs se muestran en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2** Temperaturas de descomposición de algunos líquidos iónicos. (44)

Líquido iónico	Temperatura de descomposición (°C)	Líquido iónico	Temperatura de descomposición (°C)
[C <sub>4</sub> mim][Cl]	254	[C <sub>2</sub> mim][Cl]	285
[C <sub>4</sub> mim][I]	265	[C <sub>2</sub> mim][I]	303
[C <sub>4</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	403	[C <sub>2</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	375
[C <sub>4</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	349	[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	412
[C <sub>4</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	439	[C <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	455
[C <sub>6</sub> mim][Cl]	253	[C <sub>3</sub> mim][Cl]	282
[C <sub>6</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	417	[C <sub>3</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	335
[C <sub>8</sub> mim][Cl]	243	[C <sub>3</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]	452
[C <sub>8</sub> mim][PF <sub>6</sub> ]	376	[C <sub>18</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	360

### 3.1.4 PRESIÓN DE VAPOR

En contraste con los solventes orgánicos tradicionales, los líquidos iónicos poseen interacciones lo suficientemente fuertes como para que en la mayoría de los casos la presión de vapor sea despreciable a temperatura ambiente; por ejemplo a 298.15 K la presión de vapor para él [bmim][PF<sub>6</sub>] es de 10<sup>-11</sup> Pa. (35)

Debido a la baja presión de vapor de los LIs estos son considerados como solventes “verdes” y resultan muy atractivos como sustitutos de compuestos orgánicos volátiles cuyas emisiones a la atmósfera representan una importante fuente de contaminación, además la baja presión de vapor de los LIs ofrece otras ventajas como el hecho que no son explosivos, el riesgo a la salud por exposición a los vapores es muy bajo y pueden ser fácilmente limpiados y reutilizados varias veces. (35)

A pesar de que la presión de vapor es prácticamente nula para los LIs, no es precisamente cero. *Earle et al.* (48) reportó que varios líquidos iónicos que se han considerado con una volatilidad nula como el  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  pueden ser destilados a altas temperaturas y bajas presiones (300°C y 0.1 mbar) sin observarse descomposición alguna. Por tal razón, es posible diseñar líquidos iónicos con un grado mayor de volatilidad en el caso que sea deseable para alguna aplicación específica.

### 3.1.5 VISCOSIDAD

La viscosidad es una propiedad que afecta a la difusión de los solutos y a importantes parámetros técnicos de la operación industrial como la agitación de una mezcla y el bombeo de los fluidos; además es una propiedad indispensable para el diseño de procesos de separación, métodos de medición de flujo y es una pieza clave en el estudio de los fenómenos de transferencia de calor y masa.

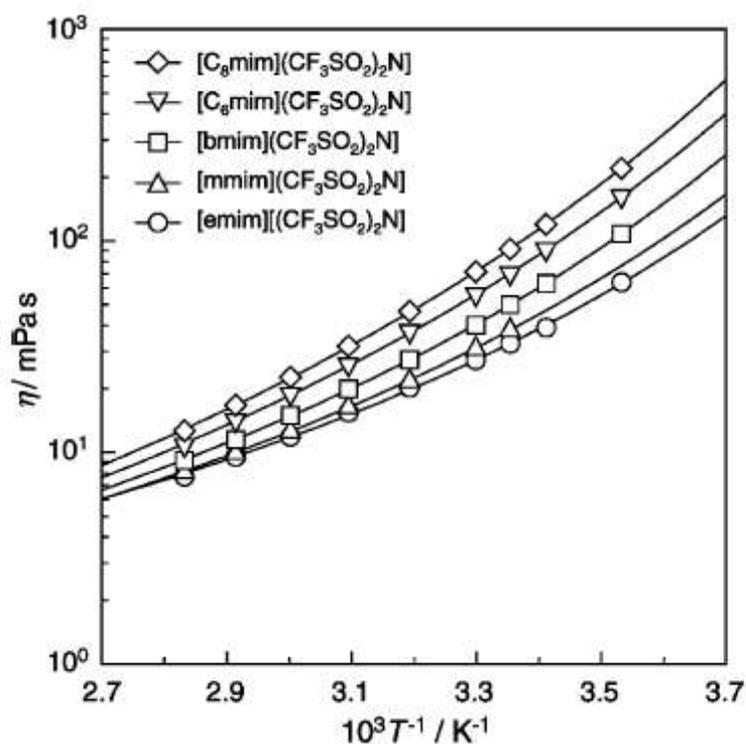
Los líquidos iónicos son, por su propia naturaleza iónica, mucho más viscosos que otros solventes moleculares convencionales y sus valores de viscosidad se encuentran típicamente comprendidos en el intervalo de 10 cP a 500 cP. Esta alta viscosidad puede llegar a representar una gran desventaja para su aplicación industrial afectando la operación de algunos procesos tales como el bombeo, agitación y mezclado, por el contrario la elevada viscosidad de los LIs podría ser favorable en algunas aplicaciones específicas tales como la lubricación (38). No obstante la viscosidad es una propiedad que se puede ajustar a través de una combinación adecuada del catión y del anión que forman al LI para una aplicación deseada; sin embargo, para lograr esto es necesario contar con una vasta colección de datos experimentales de diferentes familias para así poder dilucidar la relación que existe entre la viscosidad y las fuerzas intermoleculares que intervienen.

Para los cationes con base imidazolio, la viscosidad de los líquidos iónicos es dependiente tanto de la longitud de la cadena del sustituyente como de la naturaleza del anión; por ejemplo en la Figura 3.5 se observa la variación con la temperatura de varios líquidos iónicos que contienen al  $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ , el aumento de la viscosidad con el

aumento de la cadena del grupo alquilo es debido al incremento en la posibilidad de formación de interacciones del tipo van der Waals entre los cationes. (42)

Además de la longitud de la cadena del grupo alquilo, la simetría del anión, la masa molar y la habilidad de formar enlaces de hidrógeno son factores que influyen en la viscosidad. Aniones fluorados tales como el  $[\text{BF}_4]^-$  y  $[\text{PF}_6]^-$  forman líquidos iónicos muy viscosos debido a la formación de complejos producto de interacciones del tipo puente de hidrógeno. (49)

El efecto de la temperatura en la viscosidad es mucho más complicado en los líquidos iónicos, no puede describirse con la ecuación de Arrhenius que usualmente representa bien el comportamiento de los disolventes moleculares. A pesar de ello algunos esfuerzos para modelar la viscosidad de los LIs han mostrado que la variación de la viscosidad con la temperatura de muchos LIs se ajusta a la ecuación de Vogel-Tammann-Fulcher (VFT). (40)



**Fig. 3.5** Viscosidad de los LIs  $[\text{Rmim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  en función de la temperatura. (40)

Muchas discrepancias de los valores reportados en la literatura para los LIs son debido a impurezas o humedad contenida en los líquidos iónicos al momento de realizar la medición; por ejemplo es conocido que la presencia de trazas de  $\text{Cl}^-$  en los líquidos iónicos incrementa considerablemente la viscosidad, en la tabla 3.3 se muestra esta variación para él  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$  y  $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NO}_3]$ . (50)

**Tabla 3.3** Variación de la viscosidad a 20°C debido a impurezas presentes. (50)

Líquido iónico	$[\text{Cl}^-]/\text{mol kg}^{-1}$	$\eta / \text{mPa s}$
$[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$	0.01	66.5
	1.8	92.4
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	0.01	154
	0.5	201
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{NO}_3]^a$	0.02	67
	1.7	222.7
$[\text{C}_8\text{mim}][\text{NO}_3]$	0.01	1238
	2.2	8465

<sup>a</sup> 45 °C

### 3.1.6 TENSIÓN SUPERFICIAL

Muchas de las aplicaciones ingenieriles en la industria de procesos químicos, tales como operaciones de transferencia de masa como la destilación, extracción, absorción y adsorción requieren de datos de tensión superficial. La mayoría de datos de tensión superficial existentes para LIs han sido estudiados en un estrecho intervalo de temperatura y muchos otros en solo una temperatura.

Las impurezas tienen un efecto importante en las tensiones superficiales de los LIs, para el caso de líquidos iónicos hidrofílicos la presencia de agua en el líquido iónico tiene un efecto más ponderable que para el caso de los LIs hidrofóbicos, sin embargo de forma cualitativa el efecto que tiene la presencia de agua aun no está bien establecido, ya que mientras algunos autores reportan un decremento aunado a un posterior incremento de la tensión superficial con el aumento en el contenido de agua, otros autores muestran que la variación de la tensión superficial con el contenido de agua es casi lineal; por tanto es posible que el efecto del contenido de agua en los líquidos iónicos dependa del tipo de líquido iónico y de las interacciones a nivel molecular que puedan establecerse con el agua.

En la Figura 3.6 se muestra la variación con la temperatura de la tensión superficial para varios líquidos iónicos, se puede advertir que la tensión superficial disminuye con el aumento de la cadena del grupo alquilo del catión y decrece linealmente con el aumento en la temperatura.

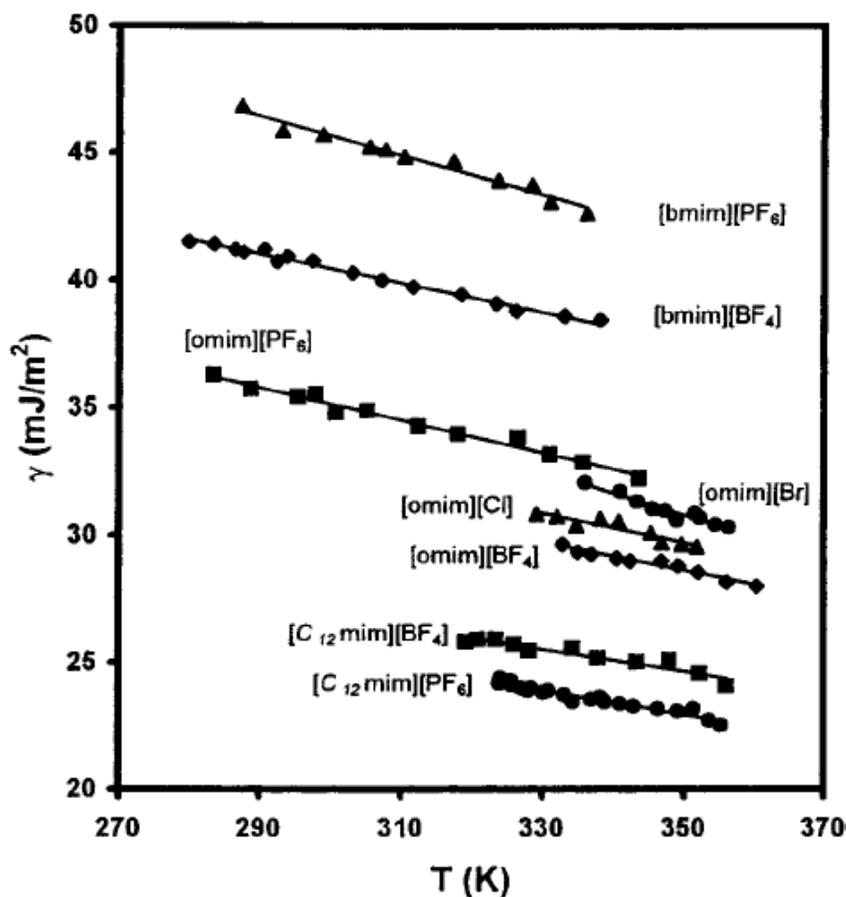


Fig. 3.6 Tensión superficial para varios líquidos iónicos. (135)

### 3.1.7 MISCIBILIDAD CON AGUA

La solubilidad del agua en los líquidos iónicos está fuertemente influenciada por su estructura y en particular por la naturaleza del anión (51). A temperatura ambiente, todos los líquidos iónicos correspondientes a las familias  $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$  y  $[C_n\text{mim}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$  son hidrofóbicos, y todos los líquidos iónicos basados en haluros, nitratos y trifluoroacetatos son completamente solubles en agua. Los líquidos iónicos basados en  $[\text{BF}_4]^-$  y  $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$  pueden ubicarse como compuestos solubles o insolubles en agua, esto depende de la longitud de la cadena del grupo alquilo en el catión; por ejemplo el

[C<sub>2</sub>mim][BF<sub>4</sub>] y el [C<sub>4</sub>mim][BF<sub>4</sub>] son miscibles en agua, mientras que los líquidos [C<sub>n</sub>mim][BF<sub>4</sub>], n>4 forman sistemas bifásicos al contacto con el agua. Por lo tanto, se puede concluir que el anión tiene un efecto primario sobre la miscibilidad de los LIs en agua mientras que el catión ejerce un efecto secundario. (50)

Las solubilidades mutuas para los líquidos iónicos [C<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] y [C<sub>8</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] fueron estudiados por *Freire et al.* (52) en un intervalo de temperaturas de 288.15 a 318.15 K y presión atmosférica. Los resultados muestran que el equilibrio liquido-liquido tiene un comportamiento en el cual la miscibilidad se incrementa con el aumento en la temperatura, y a pesar de ser considerados como “hidrofóbicos”, estos LIs presentan solubilidades del agua considerables lo que los convierte en sustancias higroscópicas. (52)

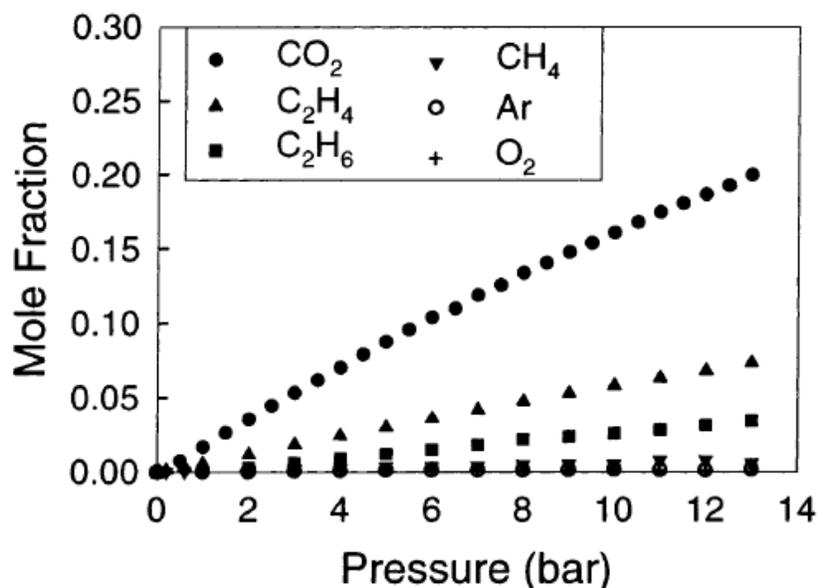
Es importante señalar que algunos líquidos iónicos son sensibles, sufren modificaciones en su estructura en presencia de agua; tal es el caso de los líquidos iónicos que contienen al anión [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> que al estar en contacto con agua llevan a cabo reacciones de descomposición para producir HF. (53)

La razón esencial de considerar a los líquidos iónicos como solventes “verdes” es debido a su baja volatilidad lo que los hace substitutos atractivos de los solventes orgánicos volátiles convencionales; sin embargo, la ecotoxicidad es un factor muy importante que restringe la aplicabilidad de los LIs. Así que es crucial la realización de un estudio cuidadoso de ellos, ya que la liberación en ambientes acuáticos podría causar contaminación del agua debido a su potencial toxicidad y limite de biodegradabilidad. (52)

### **3.2 SOLUBILIDAD DEL CO<sub>2</sub> EN LÍQUIDOS IÓNICOS**

Varios estudios experimentales sobre la solubilidad de gases en líquidos iónicos han sido realizados, y muchas de estas investigaciones han revelado que el CO<sub>2</sub> es notablemente soluble en varios LIs (ver Fig 3.6). De acuerdo con características estructurales y mecanismos de absorción los LIs pueden ser clasificados en tres categorías; líquidos iónicos convencionales o también llamados líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs

de las siglas en ingles de *Room Temperature Ionic Liquids*), líquidos iónicos funcionalizados (TSILs de las siglas en ingles de *Task Specific Ionic Liquids*) o conocidos también como líquidos iónicos para tareas específicas y en una tercera parte se tiene a cualquiera de los dos tipos de LIs anteriores pero soportados en una membrana (SILMs de las siglas en ingles de *Supported Ionic Liquids Membranes*). (54)



**Fig. 3.7** Solubilidad de diferentes gases en [bmim][PF<sub>6</sub>] a 25°C. (55)

Los líquidos iónicos convencionales absorben menos cantidad de CO<sub>2</sub> que los funcionalizados (56), esto debido a que la naturaleza de las interacciones entre el CO<sub>2</sub> y el LI es solo de carácter físico, mientras que para el caso de los líquidos iónicos funcionalizados con grupos alcalinos las interacciones entre el CO<sub>2</sub> y el LI son más fuertes ya que corresponden a una naturaleza química, esto permite por tanto que la cantidad de CO<sub>2</sub> capturada por parte de este tipo de LIs sea substancialmente mayor.

Debido al panorama actual tan drástico en las concentraciones de CO<sub>2</sub> en la atmosfera, los líquidos iónicos se vislumbran como sustancias muy atractivas para la captura del CO<sub>2</sub> producto de efluentes gaseosos de combustión o gasificación (56). La mayoría de procesos de separación de CO<sub>2</sub> usados en la actualidad utilizan alcanolaminas; sin embargo, el uso de estas sustancias como medio de absorción lleva consigo algunos inconvenientes tales como su gran volatilidad, alta corrosión asociada y gran consumo de

energía necesario para la regeneración del solvente cargado (57); este último rubro puede llegar a representar hasta el 70 % del costo total de operación del sistema de separación (58). Por otra parte, la mayoría de los líquidos iónicos han demostrado poseer bajo poder de corrosión y presión de vapor extremadamente baja, lo que evita pérdidas de solvente por evaporación y facilita su regeneración que en muchos casos puede llevarse a cabo simplemente mediante calentamiento, agitación con un gas inerte o despresurización, representando un considerable ahorro en la demanda energética para la etapa de limpieza del solvente. (56)

A continuación se discute de forma más detallada la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los diferentes tipos de líquidos iónicos.

### 3.2.1 LÍQUIDOS IÓNICOS A TEMPERATURA AMBIENTE (RTILs)

Muchos estudios han mostrado que diferentes gases son solubles en líquidos iónicos a temperatura ambiente, presentando en algunos casos mayor solubilidad que en solventes orgánicos tradicionales. En la Tabla 3.4 se muestra la solubilidad de varios gases en diferentes solventes, incluyendo al líquido iónico [bmim][PF<sub>6</sub>].

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente exhiben un comportamiento típico de un solvente físico.

**Tabla 3.4** Constantes de Henry (en bar a 25°C) para varios gases en varios solventes. (55)

Gas	[bmim][PF <sub>6</sub> ]	Heptano	Ciclohexano	Benceno	Etanol	Acetona
CO <sub>2</sub>	53.4	84.3	133.3	104.1	159.2	54.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	173	44.2	-	82.2	166.0	92.9
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	355	31.7	43.0	68.1	148.2	105.2
CH <sub>4</sub>	1690	293.4	309.4	487.8	791.6	552.2
O <sub>2</sub>	8000	467.8	811.9	1241.0	1734.7	1208.7
Ar	8000	407.4	684.6	1149.5	1626.1	1117.5
CO	-	587.7	1022.5	1516.8	2092.2	1312.7
N <sub>2</sub>	-	748.3	1331.5	2271.4	2820.1	1878.1
H <sub>2</sub>	-	1477.3	2446.3	3927.3	4902.0	3382.0

Recientemente, se ha reportado en la literatura una cantidad significativa de trabajos experimentales sobre la solubilidad del CO<sub>2</sub> en varios LIs a diferentes condiciones de

temperatura y presión. Muchos de estos líquidos iónicos exhiben una alta solubilidad del CO<sub>2</sub> en ellos, el momento cuadrupolar podría ser el principal responsable de esta característica además de las fuerzas de dispersión que actúan entre el CO<sub>2</sub> y el LI. Factores como el volumen libre, número de iones y la fuerza de las interacciones catión-anión en la estructura del líquido iónico también determinan la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el líquido iónico. (59)

La longitud del grupo alquilo acoplado a la base imidazolio afecta la solubilidad del CO<sub>2</sub>, sin embargo, la elección del anión es la que impacta más en el grado de solubilidad. Cuando la cadena alquilo se incrementa la solubilidad del CO<sub>2</sub> se eleva debido al aumento en los espacios libres disponibles para alojar al gas. Aunado a esto, se produce una disminución en las interacciones catión-anión. La introducción del grupo Flúor a la cadena alquilo aumenta notablemente la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el líquido iónico, sin embargo, también la viscosidad se acrecienta de forma considerable representando una gran desventaja para su uso a nivel industrial. (56)

Diferentes estudios experimentales han mostrado que el CO<sub>2</sub> es altamente soluble en líquidos iónicos que contienen el anión [Tf<sub>2</sub>N] en combinación con la base imidazolio. En la Tabla 3.5 se presenta la solubilidad del CO<sub>2</sub> en varios líquidos iónicos a temperatura ambiente.

**Tabla 3.5** Constantes de Henry (*H*) para el CO<sub>2</sub> en diferentes líquidos iónicos. (1)

Líquido iónico	<i>H</i> <sub>CO<sub>2</sub></sub> (bar)
C <sub>3</sub> mimTf <sub>2</sub> N	37 ± 7
C <sub>3</sub> mimPF <sub>6</sub>	52 ± 7
C <sub>4</sub> mimTf <sub>2</sub> N	37 ± 7
C <sub>4</sub> mimTf <sub>2</sub> N con 2.7 % polietilenamina	38 ± 7
C <sub>6</sub> mimTf <sub>2</sub> N	35 ± 7
C <sub>8</sub> mimTf <sub>2</sub> N	30 ± 7
C <sub>8</sub> mimTf <sub>2</sub> N con 20 % de H.R.	30 ± 7
C <sub>8</sub> mimTf <sub>2</sub> N con 40 % de H.R.	27 ± 7
C <sub>8</sub> F <sub>13</sub> mimTf <sub>2</sub> N	4.5 ± 7
C <sub>8</sub> mimTf <sub>2</sub> N (58% mol)/C <sub>8</sub> F <sub>13</sub> mimTf <sub>2</sub> N (42% mol)	15 ± 7
1,4-Dibutyl-3-phenylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	63 ± 7
1-Butyl-3-phenylimidazoliumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide	180 ± 7

Los líquidos iónicos a temperatura ambiente parecen buenos candidatos para su aplicación en la purificación de hidrogeno debido a su alta selectividad para capturar el CO<sub>2</sub> en pre-combustión. Además, ya que la selectividad varía con la temperatura y la presión, se puede aprovechar este hecho para regenerar el solvente para su posterior reutilización. Una característica atractiva del uso de líquidos iónicos para la recuperación del CO<sub>2</sub> es que el líquido iónico puede ser regenerado hasta 6 veces sin observarse cambio en la capacidad de captura del gas. (59)

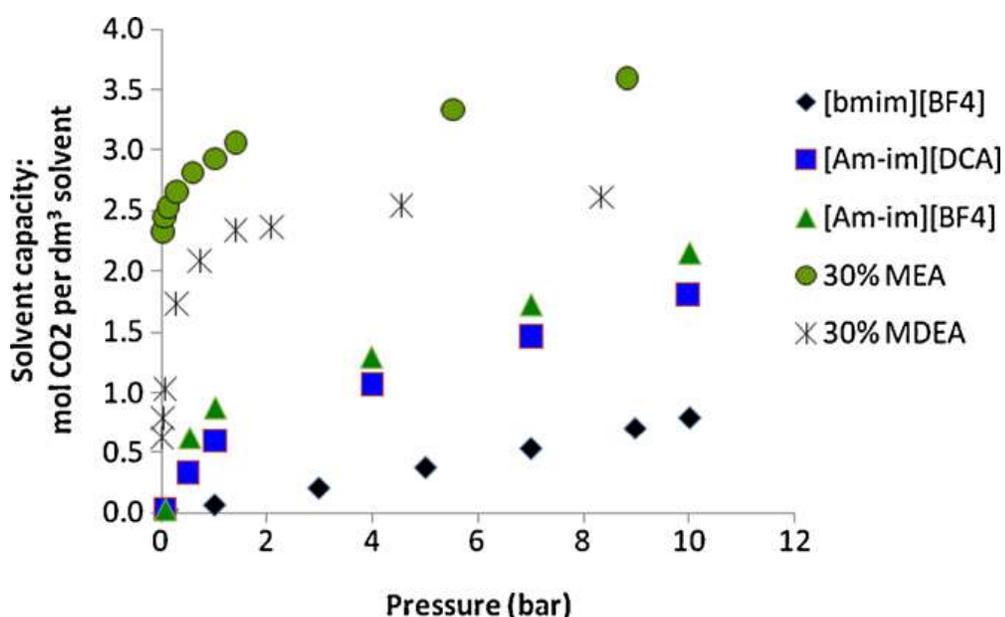
Otra ventaja del uso de líquidos iónicos como medio de purificación de gases es que algunos de ellos presentan una selectividad del H<sub>2</sub>S hasta 3 veces mayor que la del CO<sub>2</sub>, sin embargo, como generalmente la concentración de H<sub>2</sub>S en productos de combustión o gasificación es muy pequeña es posible la remoción tanto del CO<sub>2</sub> como del H<sub>2</sub>S mediante una optimización adecuada de las condiciones de operación en el proceso de captura. (60)

La viscosidad de los RTILs más comunes es bastante alta, por ejemplo el [bmim][BF<sub>4</sub>] posee una viscosidad que es 40 veces mayor que una solución al 30 % de MEA a la misma temperatura (61). Sin embargo, el problema de la gran viscosidad de los líquidos iónicos puede ser remediado mediante la utilización de mezclas de modo que se incluya algún líquido iónico con alta solubilidad del CO<sub>2</sub> en combinación con otro liquido iónico que tenga baja viscosidad u algún otro solvente orgánico. Otra opción factible puede ser también la mezcla de una solución amínica con un líquido iónico, con el objetivo de aprovechar la baja volatilidad, alta estabilidad térmica y baja capacidad calorífica del líquido iónico en combinación con la alta cinética de absorción y baja viscosidad de la amina. (56)

### 3.2.2 LÍQUIDOS IÓNICOS FUNCIONALIZADOS (TSILs)

A pesar de que el CO<sub>2</sub> es suficientemente soluble en líquidos iónicos a temperatura ambiente (RTILs), la captura del CO<sub>2</sub> puede ser mejorada si se incluye un grupo básico en el líquido iónico como podría ser un grupo amínico; de este modo la solubilidad del CO<sub>2</sub> en dicho liquido iónico se puede incrementar hasta 3 veces que su análogo RTIL. (62), (63)

Existe evidencia de que el proceso de captura de CO<sub>2</sub> mediante la utilización de líquidos iónicos funcionalizados, implica al fenómeno de absorción de carácter tanto físico como químico; por ejemplo los líquidos iónicos [Amim][BF<sub>4</sub>] y [Am-im][DCA] actúan como solventes químicos a bajas presiones ( $\leq 1$ bar) y exhiben un comportamiento físico parecido al [bmim][BF<sub>4</sub>] a altas presiones. En la Figura 3.7 se presenta la capacidad de captura de CO<sub>2</sub> con estos líquidos iónicos en comparación con soluciones acuosas de MEA y MDEA al 30 % masa, en ella se aprecia que los líquidos iónicos funcionalizados tienen un comportamiento parecido al de las aminas a baja presión, sin embargo a alta presión las soluciones amínicas muestran una capacidad de captura casi constante aun cuando la presión se sigue incrementando, no así para el caso de los TSILs cuyo comportamiento de la capacidad de captura muestra un aumento casi lineal con el incremento de la presión; un comportamiento típico de los solventes físicos. (56)



**Fig. 3.8** Capacidad de captura para varios solventes (Datos de LIs a 30°C, datos para la MEA y MDEA a 40°C). (56)

Se ha encontrado que el líquido iónico funcionalizado [pabim][BF<sub>4</sub>] no exhibe ninguna pérdida en su eficiencia de captura después de haberse utilizado durante 5 ciclos de absorción de CO<sub>2</sub>; además el [pabim][BF<sub>4</sub>] muestra mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub> debido al fenómeno químico implicado en comparación con el [hmim][PF<sub>6</sub>]. (56)

La incorporación de agua a los TSILs aumenta la capacidad de captura del CO<sub>2</sub> probablemente debido a la formación de bicarbonatos. (54)

Una gran desventaja en el caso de los TSILs es que la viscosidad es muy elevada, aun mayor que los RTILs implicando serios problemas para usarlos en procesos a escala industrial; además la captura de CO<sub>2</sub> en los TSILs incrementa aún más la viscosidad llegando incluso a la formación de geles. Este problema tan serio puede aminorarse utilizando mezclas de TSILs y RTILs o soportando al TSIL dentro de una membrana porosa. (56)

### 3.2.3 LÍQUIDOS IÓNICOS SOPORTADOS EN MEMBRANAS (SILMs)

Como se ha mencionado ya en repetidas ocasiones, los líquidos iónicos RTILs y TSILs poseen algunas características favorables tales como baja presión de vapor, alta estabilidad térmica y química; por otro lado su elevada viscosidad es una limitante importante para su aplicación industrial, sin embargo, es posible la eliminación de este problema mientras se aprovechan sus características benéficas y se favorece la solubilidad del CO<sub>2</sub> aumentando el área interfacial entre el líquido iónico y el gas mediante el uso de una membrana. (56)

Líquidos iónicos como el [bmim][PF<sub>6</sub>] pueden ser adsorbidos dentro de un material poroso tal como las zeolitas o cerámicos introduciendo la corriente gaseosa presurizada por un lado de la membrana y recolectando a la salida de la misma la solución gaseosa pobre en CO<sub>2</sub> (64). Estudios mostraron que líquidos iónicos funcionalizados con grupos amínicos soportados sobre sílica incrementaron la captura del CO<sub>2</sub> respecto a los líquidos iónicos puros no soportados. (56)

En una membrana porosa de politetrafluoroetileno (PTFE) cargada con RTILs como el [C<sub>4</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N], el proceso de permeación del gas es debido a un mecanismo de disolución y difusión mientras que para el caso de líquidos iónicos funcionalizados como el [C<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>mim][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] o [C<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>mim][Tf<sub>2</sub>N] soportados en la membrana, la permeación

del CO<sub>2</sub> se ve adicionalmente mejorada debido a las interacciones químicas por parte del grupo amínico. (56)

Se ha demostrado que el incremento en la presión tiene un efecto positivo sobre la selectividad de la captura del CO<sub>2</sub>; por el contrario, en la mayor parte de los casos el aumento en la temperatura repercute negativamente sobre la permeación del CO<sub>2</sub>, además de la disminución de la fuerza de las interacciones entre el CO<sub>2</sub> y el grupo amínico (para el caso de líquidos iónicos funcionalizados soportados). Para el caso de membranas compuestas por sustancias hidrofílicas la presencia de humedad en la corriente gaseosa en la entrada de la membrana afecta la eficiencia de la captura del CO<sub>2</sub>. (56)

Algunos estudios realizados sobre LIs soportados en membranas han mostrado que tienen una alta estabilidad térmica, verificada por la operación continua de la membrana durante 260 días sin presentarse alguna pérdida detectable en la eficiencia de esta. (65)

El desarrollo de SILMs más eficientes y económicamente viables requiere de un estudio profundo sobre la influencia que tiene el catión y el anión en la optimización del volumen molar del LI de forma que permita la fabricación de membranas más estables y más permeables pero al mismo tiempo más delgadas y resistentes. (66)

En la Tabla 3.6 se muestra un resumen de las ventajas y desventajas que presentan los diferentes tipos de líquidos iónicos descritos previamente.

**Tabla 3.6** Resumen de la captura de CO<sub>2</sub> con líquidos iónicos. (56)

Tipo	Ejemplos	Tiempo de equilibrio	Ventajas	Desventajas
RTILs en bulto	[hmpy][Tf <sub>2</sub> N] [hmim][Tf <sub>2</sub> N] [bmim][Tf <sub>2</sub> N] [bmim][PF <sub>6</sub> ]	> 90 min, dependiendo de la viscosidad	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Presión de vapor despreciable</li> <li>• Térmicamente estable (aun después de varios experimentos de absorción/desorción),</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Alta viscosidad que impacta en la transferencia de masa.</li> <li>• Largo tiempo para alcanzar el equilibrio</li> </ul>

	[bmim][BF <sub>4</sub> ] [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> F <sub>9</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]		sin pérdida de masa detectable) • Captura de CO <sub>2</sub> >90 %	
TSILs en bulto	[Amim][BF <sub>4</sub> ] [Pabim][BF <sub>4</sub> ] [Am-im]DCA [Am-im][BF <sub>4</sub> ]	≥ 180 min	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La funcionalización incrementa la carga de CO<sub>2</sub> capturada hasta 3 veces</li> <li>• Incremento continuo de la carga de CO<sub>2</sub> con el incremento en la presión</li> <li>• Carga del gas alcanzada hasta del 0.5</li> <li>• Comparable con el desempeño de aminas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Viscosidad extremadamente alta ≥2000 cP, incremento adicional debido a la reacción con el CO<sub>2</sub></li> <li>• Mayor tiempo para alcanzar el equilibrio</li> <li>• Largo tiempo de regeneración ≥24 h</li> </ul>
SILMs basadas en RTILs	[bmim][BF <sub>4</sub> ] + PVDF	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Volatilidad extremadamente baja que evita pérdida de solvente.</li> <li>• Selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> del 25-45</li> <li>• Selectividad CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> ≥127</li> <li>• Selectividad CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> &lt;10</li> <li>• Mejor desempeño a bajas temperaturas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altas temperaturas repercuten en una disminución de la selectividad.</li> </ul>
SILMs basadas en TSILs	[C <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> mim][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]+PTFE [C <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]+PTFE [H <sub>2</sub> NC <sub>3</sub> H <sub>6</sub> mim][Tf <sub>2</sub> N]+ Nylon 66 reticulado	-	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Selectividad CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> del 100-120.</li> <li>• Selectividad CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> &gt;15</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La selectividad se incrementa hasta los 85 °C y después disminuye con la temperatura</li> </ul>

Los líquidos iónicos elegidos en este trabajo se encuentran dentro de la familia de LIs para los cuales la absorción de CO<sub>2</sub> en ellos se lleva a cabo de forma física; esto representa una gran ventaja ya que la energía necesaria para la recuperación de los LIs es mucho menor que para el caso de la absorción química.

# MODELADO DEL ELV Y PROPIEDADES FÍSICAS

---

El equilibrio líquido–vapor (ELV) tiene gran importancia en las operaciones de separación basadas en el principio de la diferencia relativa de volatilidades como son evaporación instantánea, destilación, absorción, extracción, etc. El diseño o simulación de los equipos usados en estas operaciones requiere un conocimiento cuantitativo lo más preciso posible de las propiedades parciales de equilibrio de los componentes de una mezcla. Estas estimaciones preferentemente se deben basar en datos experimentales confiables para la mezcla particular en estudio, a las condiciones de presión, temperatura y concentración de interés. Sin embargo, dada la enorme cantidad de mezclas posibles que existen en la práctica, no siempre se pueden conseguir datos experimentales que cumplan con los requisitos de calidad, cantidad y condiciones de estado necesarias.

La solubilidad de gases en líquidos iónicos depende fuertemente de las condiciones de presión, temperatura y composición del sistema. En la realidad, los datos precisos de solubilidad de gases en líquidos iónicos puros a diferentes condiciones de temperatura y presión no son abundantes y los datos de solubilidad de gases en soluciones de líquidos iónicos son aun más escasos; el contar con un modelo que permita representar de manera cuantitativa las propiedades del equilibrio de fases es parte medular del diseño de un proceso de absorción. De este modo a partir de algunos datos experimentales se modela el fenómeno físico para después a través de este realizar interpolaciones o extrapolaciones para encontrar las condiciones óptimas de operación del proceso.

Los métodos gráficos y aproximados para el diseño o simulación de columnas de separación gas-líquido sólo son válidos para el estudio de casos sencillos tales como la

destilación binaria, absorción de un sólo componente y para el estudio de diseños preliminares. Un diseño más preciso de un proceso de separación requiere una determinación rigurosa de temperaturas, presiones, flujos de las corrientes, composiciones y velocidades de transferencia de calor y masa para cada etapa de separación. Esta determinación se realiza resolviendo balances de materia y energía así como las relaciones de equilibrio para cada etapa. Desafortunadamente, para el establecimiento de estas ecuaciones es necesario tener además del modelo de solubilidad modelos que representen de manera precisa las propiedades termofísicas y de transporte que están implicadas en la representación de fenómenos hidráulicos y de transferencia de calor y masa.

#### 4.1 MODELADO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR

La condición del equilibrio de fases en un sistema cerrado con trabajo  $P$ - $V$  solamente viene dada por la ecuación  $\sum_{\alpha} \sum_i \bar{G}_i^{\alpha} d\bar{G}_i^{\alpha} = 0$ . Para un sistema cerrado en equilibrio térmico y mecánico con trabajo  $P$ - $V$  solamente, la relación anterior se reduce a la igualación del potencial químico de cada especie en cada fase, esto es:

$$\bar{G}_j^{\beta} = \bar{G}_j^{\delta} \quad (4.1)$$

La dificultad de manejar el equilibrio de fases con la relación fundamental anterior es que el potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el mundo físico y por ello es deseable expresar el potencial químico en términos de alguna función auxiliar que pueda ser identificada más fácilmente con la realidad física. Haciendo uso del concepto de fugacidad introducido por Lewis es posible encontrar una condición análoga a la Ecuación 4.1 para el establecimiento del equilibrio de fases y esta es la igualación de las fugacidades de cada especie en cada fase:

$$f_j^{\beta} = f_j^{\delta} \quad (4.2)$$

$$\phi_j^{\beta} x_j^{\beta} = \phi_j^{\delta} x_j^{\delta} \quad (4.3)$$

La ecuación anterior es una relación abstracta en donde la complejidad para encontrar una solución adecuada radica más que en la aplicación de algún método numérico

apropiado en la dificultad de contar con un modelo termodinámico que represente de forma precisa las propiedades y el comportamiento termodinámico de las especies involucradas en el problema del equilibrio de fases. Actualmente no existe un modelo de validez general que sea aplicable a un gran número de sustancias puras y sus mezclas en un amplio intervalo de condiciones, incluyendo a la fase líquida.

Hoy en día se cuenta con diferentes recursos para el modelado del equilibrio de fases entre las que figuran las siguientes:

1. Ecuaciones de estado cúbicas.
2. Métodos de contribución de grupos y modelos de coeficientes de actividad.
3. Teorías mecanocuánticas y estadísticas.

Las ecuaciones de estado cubicas representan una forma relativamente simple y practica de modelar el equilibrio Líquido-Vapor. A pesar de que las ecuaciones de estado en general no son aplicables a mezclas no ideales y que involucran componentes polares, las imprecisiones sobre los términos de repulsión y atracción se pueden resolver usando una regla de mezclado apropiada; incluyendo las que se fundamentan en modelos de energía libre de Gibbs o en parámetros dependientes de la concentración.

En este trabajo se plantea el uso de la ecuación de Peng-Robinson (Ec. 4.4) (67) junto con reglas de mezclado del tipo clásicas, de van der Waals modificadas, de Klotz-Mathias-Prausnitz (MKP) y de Wong-Sandler (WS) en combinación con el modelo de solución UNIQUAC como modelo de energía libre de Gibbs en exceso (ver Tabla 4.1). El objetivo de esta etapa será optimizar los parámetros implicados en el modelo propuesto mediante algoritmos genéticos utilizando datos experimentales para finalmente contar con un medio que permita describir cuantativamente y de manera precisa el ELV de las mezclas involucradas.

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (4.4)$$

**Tabla 4.1** Reglas de mezclado consideradas en este trabajo para el modelado del ELV.

NOMBRE	ECUACIONES	PARÁMETROS AJUSTABLES	FUENTE
<p>WONG-SANDLER</p>	$b_m = \frac{\sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij}}{1 - \left[ \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_\infty^E}{\frac{\ln(\sqrt{2}-1)}{\sqrt{2}} RT} \right]}$ $\frac{a_m}{RT} = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} \left\{ \frac{\sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_\infty^E}{\frac{\ln(\sqrt{2}-1)}{\sqrt{2}} RT}}{1 - \left[ \sum_i x_i \frac{a_i}{b_i RT} + \frac{A_\infty^E}{\frac{\ln(\sqrt{2}-1)}{\sqrt{2}} RT} \right]} \right\}$ $\left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} = \frac{\left(b - \frac{a}{RT}\right)_i + \left(b - \frac{a}{RT}\right)_j}{2} (1 - k_{ij}) \quad k_{ij} = k_{ji}$ <p>DONDE EL MODELO DE SOLUCIÓN UTILIZADO FUE UNQUAC:</p> $G^E = G_{comb}^E + G_{res}^E$ $\frac{G_{comb}^E}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\Phi_i}{x_i} + 5 \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\Phi_i}$ $\frac{G_{res}^E}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right)$ $\Phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad \theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j}$ $\tau_{ij} = e^{-\frac{A_{ij}}{RT} + B_{ij} \ln T + C_{ij}}$	<p><math>k_{ij}, A_{ij}, A_{ji}</math> <math>B_{ij}, B_{ji}, C_{ij}, C_{ji}</math></p>	<p>(68), (69) y (70)</p>
<p>CLÁSICAS</p>	$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$ $b_m = \sum_i x_i b_i$ $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad k_{ij} = k_{ji}$ $k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + k_{ij}^{(3)} / T$	<p><math>k_{ij}^{(1)}, k_{ij}^{(2)}, k_{ij}^{(3)}</math></p>	<p>(67) y (70)</p>

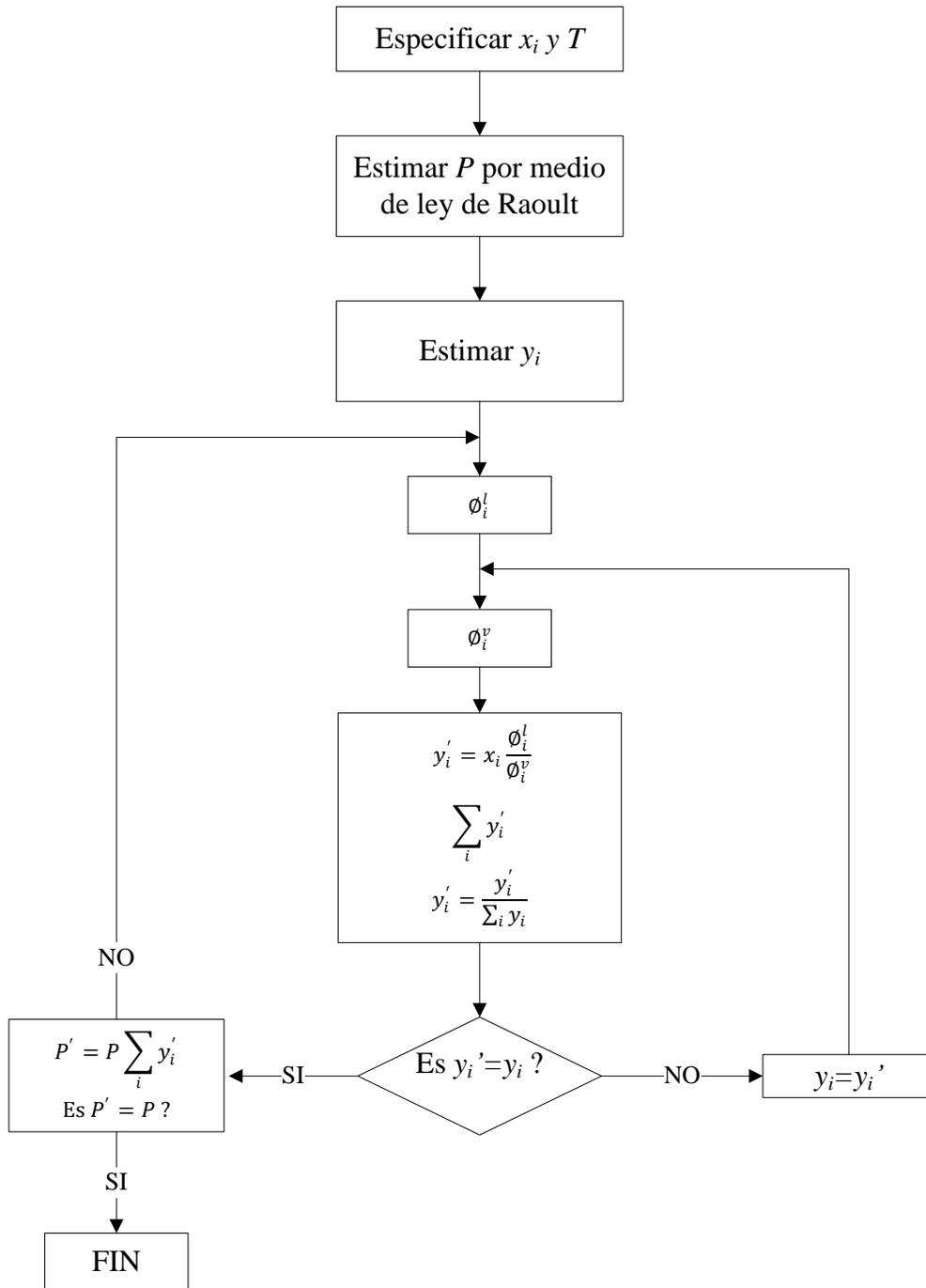
<p>VANDER WAALS MODIFICADAS</p>	$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij}$ $b_m = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij}$ $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $b_{ij} = \sqrt{b_i b_j} (1 - l_{ij})$ $k_{ij} = k_{ji} \quad l_{ij} = l_{ji}$	$k_{ij}, l_{ij}$	
<p>MKP</p>	$a_m = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} + \sum_i x_i \left[ \sum_j x_j (\sqrt{a_i a_j} l_{ij})^{1/3} \right]^3$ $b_m = \sum_i x_i b_i$ $a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij})$ $k_{ij} = k_{ji} \quad l_{ij} \neq l_{ji}$	$k_{ij}, l_{ij}, l_{ji}$	<p>(71)</p>

La solución del problema de equilibrio de fases (Ec.4.3) se llevó a cabo de forma iterativa. En el Figura 4.1 se muestra el diagrama de flujo de la estructura del algoritmo de solución; la codificación correspondiente fue programada en lenguaje MATLAB.

Para el ajuste de los parámetros de interacción binaria implicados en cada modelo se minimizó el %DAP (Ec. 4.5) como función objetivo (FO) para lo cual se utilizó el método de optimización de algoritmos genéticos.

$$\%DAP = FO = \frac{1}{N} \sum_i^N \left| \frac{P_{i,exp} - P_{i,cal}}{P_{i,exp}} \right| \times 100 \quad (4.5)$$

Los algoritmos genéticos (AGs) son una técnica de resolución de problemas de búsqueda y optimización inspirada en la teoría evolutiva de las especies y la selección natural. Estos algoritmos reúnen características de búsqueda aleatoria con características de búsqueda dirigida que provienen del mecanismo de selección de los individuos más adaptados. La unión de ambas características les permite abordar los problemas de una



**Fig. 4.1** Diagrama de flujo de punto burbuja para el cálculo del ELV.

forma muy particular, ya que tienen capacidad para acceder a cualquier región del espacio de búsqueda, capacidad de la que carecen otros métodos de búsqueda dirigida tales como los basados en el gradiente, a la vez que exploran el espacio de soluciones de una forma mucho más eficiente que los métodos puramente aleatorios. En el Apéndice A se describe brevemente el funcionamiento de los algoritmos genéticos como método de optimización. El manejo del método de algoritmos genéticos fue manipulado a través del Global Optimization Toolbox de MATLAB.

### SISTEMAS CONSIDERADOS PARA EL MODELADO DEL ELV

Los líquidos iónicos implicados en el modelado del ELV que fueron seleccionados son el [emim][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][Tf<sub>2</sub>N], [omim][Tf<sub>2</sub>N], [emim][PF<sub>6</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>]. Esta selección se realizó en primera instancia porque se ha encontrado en la literatura científica que los líquidos iónicos basados en el grupo imidazolio en combinación con el anión [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> y [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> presentan alta solubilidad del CO<sub>2</sub> en ellos (56); en segunda instancia, se consideraron líquidos iónicos basados en la estructura mencionada para los cuales existiera disponibilidad de datos experimentales. Los sistemas considerados para la correlación de su ELV fueron los siguientes:

**Tabla 4.2** Sistemas binarios considerados para la correlación del ELV.

Nº de sistema	Sistema
1	(1) CO <sub>2</sub> - (2) LI
2	(1) Agua - (2) LI
3	(1) CO <sub>2</sub> - (2) Agua

Los componentes involucrados en el problema de equilibrio de fases fueron tomados de los componentes principales que contiene la mezcla gaseosa problema de la cual se desea separar el CO<sub>2</sub>. Según el caso base de estudio presentado en el Capítulo 2 la corriente gaseosa a tratar contiene H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O y Ar; para efecto de la simulación del proceso de absorción con líquidos iónicos se ha descartado al N<sub>2</sub>, CO y Ar por ser componentes que están presentes en pequeñas cantidades y además son gases con muy baja solubilidad ya sea en los LI utilizados o en el agua (ver Tabla 4.3). Los pares binarios

H<sub>2</sub>- LI y H<sub>2</sub>-Agua tampoco fueron ajustados debido a que la solubilidad del H<sub>2</sub> tanto en el LI como en el agua es muy baja (ver Tabla 4.3) y sin necesidad de realizar un ajuste de los parámetros de interacción binaria el simulador arroja una solubilidad muy baja.

**Tabla 4.3** Solubilidad de varios gases en agua y en algunos LIs.

Solvente	Constantes de Henry <i>H</i> (bar)			
	10 °C	25 °C	50 °C	55 °C
Argón				
[bmim][PF <sub>6</sub> ] <sup>(a)</sup>	22 000 ± 10 000	8000 ± 3800	1340 ± 220	-
Agua <sup>(b)</sup>	-	40300	-	-
Monóxido de Carbono				
[bmim][PF <sub>6</sub> ] <sup>(a)</sup>	No detectado (>20 000)	No detectado (>20 000)	No detectado (>20 000)	-
Agua <sup>(b)</sup>	-	58800	-	-
Nitrógeno				
[bmim][PF <sub>6</sub> ] <sup>(a)</sup>	No detectado (>20 000)	No detectado (>20 000)	No detectado (>20 000)	-
[emim][Tf <sub>2</sub> N] <sup>(c)</sup>	-	1418,55 ± 17.23	-	1013,25 ± 19.25
[hmim][Tf <sub>2</sub> N] <sup>(c)</sup>	-	1013,25 ± 8.11	-	729,54 ± 11.15
Agua <sup>(b)</sup>	-	86400	-	-
Hidrogeno				
[bmim][PF <sub>6</sub> ] <sup>(a)</sup>	No detectado (>1500)	No detectado (>1500)	No detectado (>1500)	-
[emim][Tf <sub>2</sub> N] <sup>(c)</sup>	-	2634,45 ± 12.16	-	1418,55 ± 2.03
[hmim][Tf <sub>2</sub> N] <sup>(c)</sup>	-	1823,85 ± 35.46	-	911,92 ± 13.17
Agua <sup>(b)</sup>	-	71700	-	-

<sup>(a)</sup> (55), <sup>(b)</sup> (72), <sup>(c)</sup> (73)

En la Tabla 4.4 se detallan las fuentes de datos experimentales utilizadas para el modelamiento del ELV para los diferentes sistemas considerados y en la Tabla 4.5 se presentan los parámetros de cada compuesto requeridos por los modelos utilizados.

**Tabla 4.4** Bases de datos utilizadas para el modelado del ELV.

Sistema	Fuente de datos	Intervalo de $T$ (K)	Intervalo de $P$ (kPa)	Incertidumbre max. sobre $x_{CO_2}$ o $P_{CO_2}$ (NIST)	Dentro del NIST
CO <sub>2</sub> -[emim][Tf <sub>2</sub> N]	<i>Schilderman et al. (2007)</i> (74)	313.15-453.15	639-14770	-	x
	<i>Cadena et al. (2004)</i> (75)	283.15-323.15	1.2-1300	102 % ( $x_{CO_2}$ )	✓
	<i>Kim et al. (2005)</i> (76)	213-903	298.15	20% ( $x_{CO_2}$ )	✓
CO <sub>2</sub> -[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	<i>Anthony et al. (2005)</i> (77)	283.1-323.1	0.0288-1300	105 % ( $x_{CO_2}$ )	✓
	<i>Lee y Outcalt (2006)</i> (78)	279.98-339.97	291.8-4799.9	2.17% ( $x_{CO_2}$ )	✓
	<i>Aki et al. (2004)</i> (79)	298.1-333.3	1165-1.32x10 <sup>4</sup>	20.02 % ( $x_{CO_2}$ )	✓
CO <sub>2</sub> -[omim][Tf <sub>2</sub> N]	<i>Aki et al. (2004)</i> (79)	298.2-333.3	1326-1.15x10 <sup>4</sup>	18.24 % ( $x_{CO_2}$ )	✓
CO <sub>2</sub> -[emim][PF <sub>6</sub> ]	<i>Shariati y Peters (2004)</i> (80)	313.01-352.88	1490-9.71x10 <sup>4</sup>	13.4 % ( $P_{CO_2}$ )	✓
CO <sub>2</sub> -[bmim][PF <sub>6</sub> ]	<i>Anthony et al. (2002)</i> (55)	283.15-323.15	3-1299	100 % ( $x_{CO_2}$ )	✓
	<i>Aki et al. (2004)</i> (79)	298.2	1331-5371	16.40 % ( $x_{CO_2}$ )	✓
	<i>Cadena et al. (2004)</i> (75)	283.15-323.15	3.17-1300	100.5 % ( $x_{CO_2}$ )	✓
	<i>Anthony et al. (2005)</i> (77)	283.1-323.1	0.01-1300	101 % ( $x_{CO_2}$ )	✓
H <sub>2</sub> O-[bmim][PF <sub>6</sub> ]	<i>Anthony et al. (2005)</i> (77)	283.1-323.1	0.00298-4.99	100 % ( $x_{CO_2}$ )	✓
H <sub>2</sub> O-[emim][Tf <sub>2</sub> N]	<i>Döker y Gmehling (2005)</i> (81)	353.15	3.193-40.748	1.88 % ( $P_{CO_2}$ )	✓
	<i>Kato y Gmehling (2005)</i> (82)		3.19-40.72	1.63 % ( $P_{CO_2}$ )	✓
H <sub>2</sub> O-[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	<i>Döker y Gmehling (2005)</i> (81)	353.15	5.317-43.678	1.28 % ( $P_{CO_2}$ )	✓
	<i>Kato y Gmehling (2005)</i> (82)		5.32-43.68	1.32 % ( $P_{CO_2}$ )	✓
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	<i>Carroll et al. (1991)</i> (83)	273.15-353.15	50-1000	-	x

**Tabla 4.5** Parámetros de los compuestos puros requeridos para el modelamiento del ELV.

Compuesto	$P_c$ (bar)	$T_c$ (K)	$\omega$	$q$	$r$
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	32.6 <sup>(a)</sup>	1244.9 <sup>(a)</sup>	.1818 <sup>(a)</sup>	8.059 <sup>(b)</sup>	10.1066 <sup>(b)</sup>
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	27.6 <sup>(a)</sup>	1265.0 <sup>(a)</sup>	.2656 <sup>(a)</sup>	20.6844 <sup>(c)</sup>	32.6710 <sup>(c)</sup>
[omim][Tf <sub>2</sub> N]	21.0 <sup>(a)</sup>	1311.9 <sup>(a)</sup>	.4453 <sup>(a)</sup>	11.227 <sup>(b)</sup>	14.1544 <sup>(b)</sup>
[emim][PF <sub>6</sub> ]	19.5 <sup>(a)</sup>	663.5 <sup>(a)</sup>	.6708 <sup>(a)</sup>	8.1306 <sup>(c)</sup>	20.1303 <sup>(c)</sup>
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	17.3 <sup>(a)</sup>	708.9 <sup>(a)</sup>	.7553 <sup>(a)</sup>	6.808 <sup>(b)</sup>	8.4606 <sup>(b)</sup>
CO <sub>2</sub>	73.83 <sup>(d)</sup>	304.21 <sup>(d)</sup>	0.223621 <sup>(d)</sup>	1.292 <sup>(d)</sup>	1.29862 <sup>(d)</sup>
H <sub>2</sub> O	220.64 <sup>(d)</sup>	647.096 <sup>(d)</sup>	0.344861 <sup>(d)</sup>	1.4 <sup>(d)</sup>	0.92 <sup>(d)</sup>

(a) (84), (b) (85), (c) (86), (d) Pure component Databank, ASPEN ONE V 7.0

## 4.2 RESULTADOS DEL MODELADO DEL EQUILIBRIO DE FASES IMPLICADO EN EL PROCESO DE ABSORCIÓN DE CO<sub>2</sub> CON LIs.

En primera instancia, se propuso el modelado del ELV para los diferentes sistemas considerados en el problema de absorción de CO<sub>2</sub> con LIs mediante el uso de la ecuación de PR-WS en combinación con el modelo de solución UNIQUAC, el cual para algunos casos hubo la necesidad de usar una versión extendida con 6 parámetros de interacción binaria para lograr una mejor correlación de los datos experimentales. En las Tablas 4.7 y 4.8 se muestran los valores de los parámetros ajustados así como el %DAP resultante.

La otra opción considerada también en principio fue el uso del modelo PR en combinación con reglas de mezclado del tipo van der-Waals modificadas con 2 parámetros de interacción binaria. Los %DAP fueron en su mayoría más grandes que los obtenidos con el modelo de PR-WS-UNIQUAC; sólo para el sistema CO<sub>2</sub>-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] se obtuvo un %DAP ligeramente menor con el uso de reglas de van der-Waals modificadas. Por tal motivo este modelo se descartó para su uso en la simulación del proceso de absorción; aunado a lo anterior otra dificultad para su aplicación dentro del simulador es que ASPEN PLUS no cuenta con esta estructura programada entre las reglas de mezclado disponibles lo que complicaría significativamente su incorporación.

En las Fig. 4.2, 4.3 y 4.4 se muestran algunos datos de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en líquidos iónicos, en ausencia de datos experimentales se incluyen algunas predicciones del modelo PR-WS; en ellas se puede apreciar que la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los LIs basados en el anión [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> es por mucho mayor a los basados en el [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Además, la viscosidad de los LIs que contienen la parte [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> es más pequeña que los que tienen al anión [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> (ver Tabla 4.6); por esta razón se descartaron los compuestos [emim][PF<sub>6</sub>] y [bmim][PF<sub>6</sub>] para su aplicación al diseño del proceso de absorción. Por otro lado, una exhaustiva búsqueda de datos experimentales de propiedades termofísicas y de transporte para la familia de LIs [nmim][Tf<sub>2</sub>N] revela que existe una gran carencia de información para el líquido iónico [omim][Tf<sub>2</sub>N]; por tal motivo finalmente se eligieron únicamente al [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] para la simulación del proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

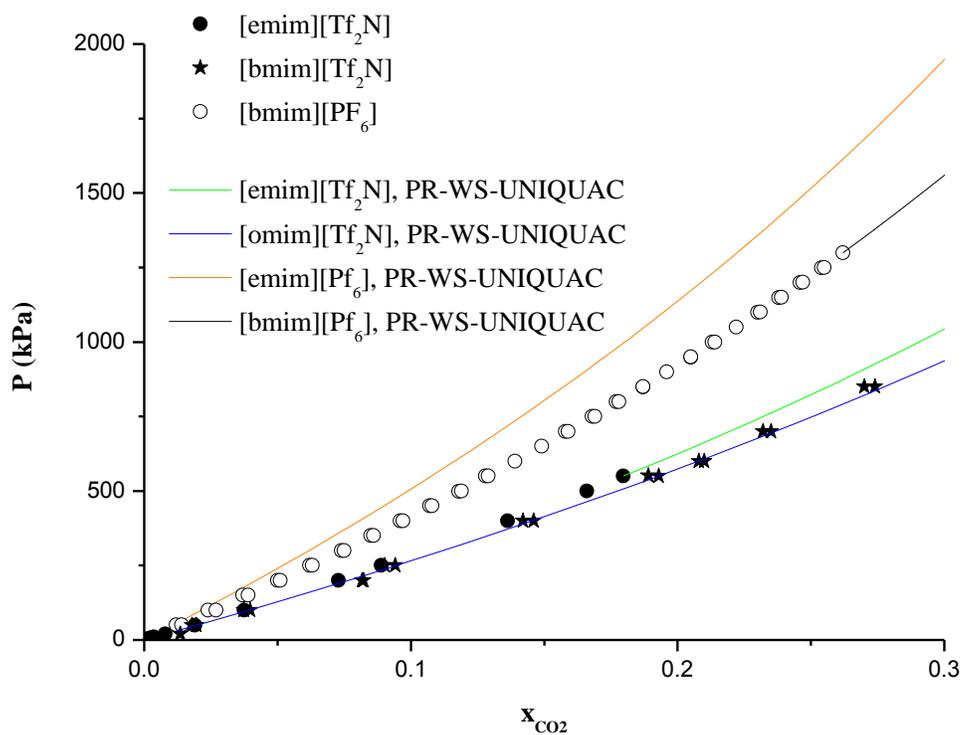


Fig. 4.2 Solubilidad del CO<sub>2</sub> en varios LIs a 298.15 K

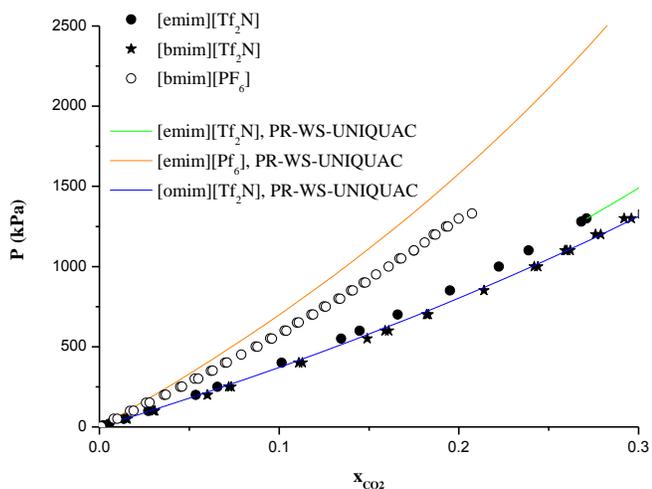


Fig. 4.3 Solubilidad del CO<sub>2</sub> en varios LIs a 283.15 K

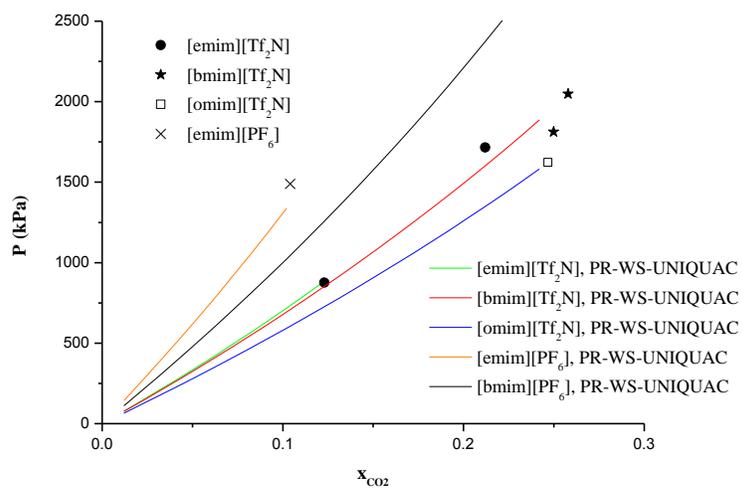


Fig. 4.4 Solubilidad del CO<sub>2</sub> en varios LIs a 333.15 K

**Tabla 4.6** Viscosidades (Pa.s) de los LIs propuestos inicialmente en este trabajo. Valores obtenidos del NIST

Líquido iónico	10 °C	25 °C	60 °C
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	0.06130 ± 0.0021 <sup>(a)</sup>	0.03429 ± 2.6E-4 <sup>(b)</sup>	0.01160 ± 4.2E-4 <sup>(a)</sup>
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	0.10700 ± 0.0090 <sup>(a)</sup>	0.0509 ± 0.0017 <sup>(c)</sup>	0.01480 ± 5.3E-4 <sup>(a)</sup>
[omim][Tf <sub>2</sub> N]	0.21786 ± 0.034 <sup>(a)</sup>	0.09251 ± 0.0013 <sup>(d)</sup>	0.02244 ± 8.1E-04 <sup>(a)</sup>
[emim][PF <sub>6</sub> ]	-	0.17 <sup>(e)</sup>	-
[bmim][PF <sub>6</sub> ]	0.8020931 ± 15 <sup>(f)</sup>	0.2822442 ± .033 <sup>(f)</sup>	0.0503784 ± 2.6E-4 <sup>(f)</sup>

<sup>(a)</sup> (40), <sup>(b)</sup> (87), <sup>(c)</sup> (88), <sup>(d)</sup> (89), <sup>(e)</sup> (90), <sup>(f)</sup> (91)

A pesar de que con el modelo PR-WS-UNIQUAC se logró una buena correlación del ELV para los sistemas considerados, existieron muchos problemas de convergencia asociados a la simulación del proceso de absorción; probablemente debido a la dificultad para la resolución de las ecuaciones de balance en combinación con un modelo complejo y altamente no lineal como lo fue PR-WS-UNIQUAC. Por tal motivo, se optó por usar las reglas de mezclado MKP que vienen incluidas y recomendadas en ASPEN PLUS para el manejo de sistemas altamente asimétricos y no ideales; en este caso únicamente los LIs considerados fueron el [emim][Tf<sub>2</sub>N] y el [bmim][Tf<sub>2</sub>N] que fueron elegidos entre los que inicialmente se propusieron. Además, sólo se utilizaron bases de datos con presiones menores a 1.3 MPa ya que para efectos de la simulación es suficiente ese intervalo de ajuste para las condiciones de operación que se manejan en el absorbedor y en las corrientes de alimentación. La correlación obtenida mediante este modelo fue adecuada, presentando una DAP máxima de 3.88 %. En la Tabla 4.10 se muestran los resultados de los parámetros optimizados; sin embargo, una vez más existieron muchas complicaciones durante su aplicación en la simulación del proceso de absorción, por lo que finalmente se optó por utilizar reglas clásicas de mezclado. En la Tabla 4.11 se muestran los resultados mediante este abordaje.

En el Apéndice B se presentan los resultados en forma gráfica de todas las correlaciones realizadas mediante los diferentes modelos considerados.

**Tabla 4.7** Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR-WS-

$$\text{UNIQUAC (Modelo original de UNIQUAC: } \tau_{ij} = e^{-\frac{A_{ij}}{RT}} \text{)}$$

SISTEMA	CO <sub>2</sub> (1) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + [omim][Tf <sub>2</sub> N] (2)
FUENTE DE DATOS EXP.	(74), (75), (76)	(77), (78), (79)	(79)
RANGO DE T (K)	283.15 - 453.15	279.98 - 339.97	298.2 - 333.3
A <sub>12</sub> (J/mol)	4469.441	-1073.248	226.686
A <sub>21</sub> (J/mol)	-663.344	3826.322	1784.114
k <sub>12</sub>	0.7923	0.9054	0.8888
%DAP	2.09	4.82	3.86
SISTEMA	CO <sub>2</sub> (1) + [emim][Pf <sub>6</sub> ] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + [bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + H <sub>2</sub> O (2)
FUENTE DE DATOS EXP.	(80)	(55), (79), (75), (77)	(83)
RANGO DE T (K)	313 - 353	283.1 - 323.15	273.15 - 353.15
A <sub>12</sub> (J/mol)	7400.557	442232.655	35014.251
A <sub>21</sub> (J/mol)	-1614.208	199.004	-671.374
k <sub>12</sub>	0.8436	0.8020	1.0000
%DAP	5.61	3.99	13.22
SISTEMA	H <sub>2</sub> O (1) + [bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2)	H <sub>2</sub> O (1) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	H <sub>2</sub> O (1) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2)
FUENTE DE DATOS EXP.	(77)	(81), (82)	(81), (82)
RANGO DE T (K)	283.1 - 323.1	353.15	353.15
A <sub>12</sub> (J/mol)	2290.893	5690.404	997.156
A <sub>21</sub> (J/mol)	4730.051	3208.153	5814.196
k <sub>12</sub>	0.7914	0.5780	0.5320
%DAP	18.66	0.43	0.62

**Tabla 4.8** Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR-WS-

$$\text{UNIQUAC (Modelo extendido de UNIQUAC: } \tau_{ij} = e^{-\frac{A_{ij}}{RT} + B_{ij} \ln T + C_{ij}} \text{)}$$

SISTEMA	CO <sub>2</sub> (1) + H <sub>2</sub> O (2)	H <sub>2</sub> O (1) + [bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2)
FUENTE DE DATOS EXP.	(83)	(77)
RANGO DE T (K)	273.15-353.15	283.1-323.1
A <sub>12</sub> (J/mol)	39985.988	5968.582
A <sub>21</sub> (J/mol)	-461.003	-575.244
B <sub>12</sub>	-8.2779	2.6176
B <sub>21</sub>	-4.3578	-0.3313
C <sub>12</sub>	61.8766	-12.7872
C <sub>21</sub>	24.6711	-0.4486
k <sub>12</sub>	1.0000	0.9920
%DAP	0.69	15.40

**Tabla 4.9** Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR en combinación con reglas de mezclado tipo Vander-Waals modificadas.

SISTEMA	CO <sub>2</sub> (1) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + [omim][Tf <sub>2</sub> N] (2)
FUENTE DE DATOS EXP.	(74), (75), (76)	(77), (78), (79)	(79)
RANGO DE T (K)	283.15 - 453.15	279.98 - 339.97	298.2 - 333.3
$k_{12}$	0.03162	0.0340	0.0303
$l_{12}$	0.02059	0.0220	0.0241
%DAP	7.77	4.78	7.96
SISTEMA	CO <sub>2</sub> (1) + [emim][Pf <sub>6</sub> ] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + [bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + H <sub>2</sub> O (2)
FUENTE DE DATOS EXP.	(80)	(55), (79), (75), (77)	(83)
RANGO DE T (K)	313 - 353	283.1 - 323.15	273.15 - 353.15
$k_{12}$	0.3204	0.0811	-0.6939
$l_{12}$	0.1366	0.0084	-0.3258
%DAP	35.34	6.87	29.97
SISTEMA	H <sub>2</sub> O (1) + [bmim][Pf <sub>6</sub> ] (2)	H <sub>2</sub> O (1) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	H <sub>2</sub> O (1) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2)
FUENTE DE DATOS EXP.	(77)	(81), (82)	(81), (82)
RANGO DE T (K)	283.1 - 323.1	353.15	353.15
$k_{12}$	-0.4270	-0.1879	-.1941
$l_{12}$	-0.0692	-0.0185	-.0120
%DAP	15.56	0.96	1.06

**Tabla 4.10** Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR en combinación con reglas de mezclado MKP.

SISTEMA	CO <sub>2</sub> (1) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2)
FUENTE DE DATOS EXP.	(75)	(77)
RANGO DE T (K)	283.15-323.15	283.1-323.1
$k_{12}$	-0.03257	-0.04093
$l_{12}$	0.03076	0.05119
$l_{21}$	-0.19606	-0.16564
%DAP	3.88	3.43

**Tabla 4.11** Resultados de los parámetros de interacción binaria con el modelo PR en combinación con reglas de mezclado clásicas.

SISTEMA	CO <sub>2</sub> (1) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	CO <sub>2</sub> (1) + H <sub>2</sub> O (2)
FUENTE DE DATOS EXP.	(75)	(77)	(83)
RANGO DE T (K)	283.15-323.15	283.1-323.1	273.15-353.15
$k_{12}^{(1)}$	-0.04001	0.12378	-0.1394
$k_{12}^{(2)}$	0	-5.7401E-4	0.0006472
$k_{12}^{(3)}$	0	0.03683	-55.33
%DAP	6.72	7.26	1.33
SISTEMA	H <sub>2</sub> O (1) + [emim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	H <sub>2</sub> O (1) + [bmim][Tf <sub>2</sub> N] (2)	
FUENTE DE DATOS EXP.	(81), (82)	(81), (82)	
RANGO DE T (K)	353.15	353.15	
$k_{12}^{(1)}$	-0.1477	-0.1692	
$k_{12}^{(2)}$	0	0	
$k_{12}^{(3)}$	0	0	
%DAP	4.68	3.96	

#### 4.3 MODELADO DE LAS PROPIEDADES TERMOFÍSICAS Y DE TRANSPORTE.

La simulación de una columna de absorción en modo de no-equilibrio requiere además del modelo de solubilidad modelos que representen de manera precisa las propiedades termofísicas y de transporte. Sin embargo, la mayoría de los modelos predictivos existentes en la actualidad no reproducen de manera apropiada dichas propiedades para el caso de los LIs; así que la metodología utilizada para resolver este problema fue la recopilación de datos experimentales para las propiedades y su correlación a través de modelos empíricos.

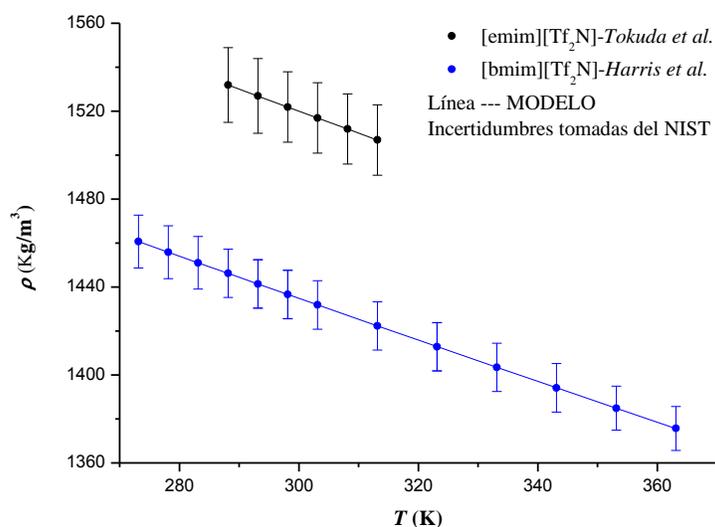
En esta sección, se muestran los modelos utilizados para las propiedades físicas tanto de los compuestos puros como de sus mezclas. Para el caso de la fase líquida, sólo se consideró la influencia del agua en el comportamiento de las propiedades de los líquidos iónicos; esto debido a que las mezclas de LIs con otros componentes diferentes al agua han sido poco estudiadas. En el Apéndice B se incluyen las diferentes bases de datos experimentales analizadas para el modelado de las propiedades físicas y la discusión de los criterios de selección utilizados.

### 4.3.1 FASE LÍQUIDA

#### DENSIDAD DE LOS LIs PUROS

La variación de la densidad con la temperatura de los líquidos iónicos puros fue considerada a través de correlaciones empíricas de tipo polinomial encontradas en la literatura (Ec. 4.6 y Tabla 4.12). Es importante comentar que el modelo seleccionado sólo incluye el efecto de la temperatura, la razón de elegir un modelo independiente de la presión fue debido a que los modelos preestablecidos dentro de ASPEN sólo incluyen el efecto de la temperatura, además de lo anterior se ha reportado en la literatura que el efecto de la presión sobre la densidad de estos LIs no tiene un efecto muy significativo.

$$\rho(g/cm^3) = C_1 + C_2T + C_3T^2 \quad (4.6)$$



**Fig. 4.5** Correlación de la densidad con la temperatura de los LIs.

**Tabla 4.12** Parámetros de la ecuación (4.6)

Fuente	Intervalo de datos experimentales	Parámetros	Medida del ajuste
<b>[emim][Tf<sub>2</sub>N]</b>			
(40)	1 atm (15-40) °C	$C_1/g\ cm^{-3}=1.82$ $C_2/10^{-4}(g\ cm^{-3}K^{-1})=-10$ $C_3=0$	$R^2 = 1.0$
<b>[bmim][Tf<sub>2</sub>N]</b>			
(88)	1 atm (0-90) °C	$C_1/g\ cm^{-3}=1.74649$ $C_2/10^{-4}(g\ cm^{-3}K^{-1})=-11.22448$ $C_3/10^{-7}(g\ cm^{-3}K^{-2})=2.78909$	Incertidumbre estándar de $\pm 0.00002\ g.cm^{-3}$

## DENSIDAD DE LA MEZCLA LI-AGUA

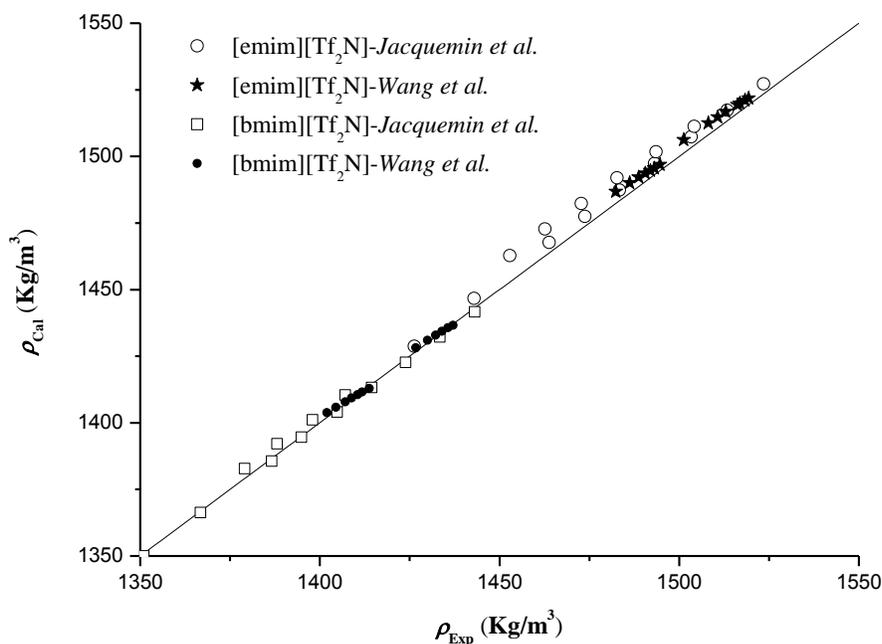
Fueron recopilados de la literatura (92) y (93), datos de densidad de mezclas de líquidos iónicos con agua a diferentes composiciones y temperaturas. Estos datos fueron correlacionados mediante la consideración de mezcla ideal (Ecs. 4.7 y 4.8) arrojando los resultados mostrados en la Tabla 4.13:

$$V_{mezcla} = x_w V_w + x_{LI} V_{LI} \quad (4.7)$$

$$\rho_{mezcla} = \frac{x_w M_w + x_{LI} M_{LI}}{V_{mezcla}} \quad (4.8)$$

**Tabla 4.13** Resultados de la correlación para la densidad (Ec. 4.8) de la mezcla LI-Agua.

Fuente de datos	Intervalo de datos experimentales	%DAP
<b>[emim][Tf<sub>2</sub>N]+H<sub>2</sub>O</b>		
(92) y (93)	292.79-391.29 K $x_w = 0-.305$ 1 atm	0.31
<b>[bmim][Tf<sub>2</sub>N]+H<sub>2</sub>O</b>		
(92) y (93)	292.88-391.28 K $x_w = 0-.321$ 1 atm	0.09



**Fig. 4.6** Correlación de la densidad de la mezcla LI-Agua

## VISCOSIDAD DE LOS LIs PUROS

Estudios realizados sobre la viscosidad de los líquidos iónicos muestran que la variación de la viscosidad con la temperatura tiene una forma exponencial, *Harris et al.* (94) y (88) reporta dos modelos para los líquidos iónicos uno de ellos es dependiente de la temperatura y la presión (Ec. 4.9), mientras que el otro sólo considera el efecto de la temperatura (Ec. 4.10).

$$\mu = A' e^{\left(\frac{B'}{T-T_0}\right)} \quad (4.9) \quad \mu/cP = e^{A'' + B'' P + \frac{(C'' + D'' P + E'' P^2)}{T^3}} \quad (4.10)$$

Se optó por elegir la ecuación 4.10 debido a que esta estructura se encuentra programada en ASPEN PLUS. Reacomodando la ecuación 4.10 y considerando una presión de 1 atm la ecuación 4.10 cobra la siguiente forma:

$$\mu/cP = e^{\left(C_1 + \frac{C_4}{T^3}\right)} \quad (4.11)$$

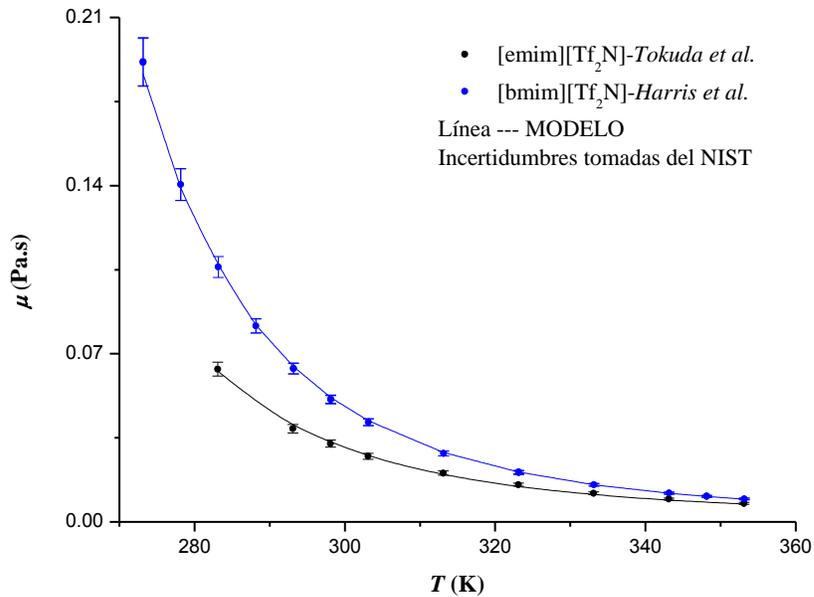


Fig. 4.7 Variación de la viscosidad con la T

Tabla 4.14 Resultados de la correlación para la viscosidad (Ec. 4.11).

Fuente	Intervalo de datos experimentales	Parámetros	Medida del ajuste
<b>[emim][Tf<sub>2</sub>N]</b>			
(95) *	1 atm (10-80) °C	$C_1 = -.2766$ $C_4/10^8 (K^3) = 1.002$	$R^2 = 1.0$
<b>[bmim][Tf<sub>2</sub>N]</b>			
(88)	1 atm (0-80) °C	$C_1 = -.031918$ $C_4/10^8 (K^3) = 1.13049$	1.1 % de incertidumbre estándar

\* Ajustados los parámetros en este trabajo

## VISCOSIDAD DE LA MEZCLA LI-AGUA

La viscosidad de la mezcla LI-Agua fue modelada a través de dos ecuaciones empíricas: el modelo de Andrade (Ecs. 4.12-4.14) y el de ASPEN (Ecs. 4.15-4.16), los cuales, están basados en la regla de mezclado ideal con la incorporación de otra parte adicional que contiene parámetros ajustables. (70)

$$\ln(\mu/cP) = \sum_i x_i \ln(\mu_i/cP) + \sum_i \sum_j s_{ij} x_i x_j + m_{ij} x_i^2 x_j^2 \quad (4.12)$$

$$s_{ij} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} \quad (4.13)$$

$$m_{ij} = c_{ij} + \frac{d_{ij}}{T} \quad (4.14)$$

**Tabla 4.15** Correlación para la viscosidad de la mezcla LI-Agua mediante el modelo de Andrade

<b>H<sub>2</sub>O (1) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (2)</b>						
<b>Fuente de datos</b>	<b>Intervalo de datos exp.</b>	<b>a<sub>12</sub></b>	<b>b<sub>21</sub></b>	<b>c<sub>12</sub></b>	<b>d<sub>12</sub></b>	<b>%DAP</b>
(92) y (96)	293.15-388.19 K x <sub>w</sub> = 2.17174x10 <sup>-4</sup> - 0.305 1 atm	1.9989	-389.1711	18.2999	-2459.9964	3.68
<b>H<sub>2</sub>O (1) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2)</b>						
(92), (96) y (97)	293.15-387.51 x <sub>w</sub> = 0 - 0.321 1 atm	1.4181	-36.5860	20.6921	-3962.7284	3.38

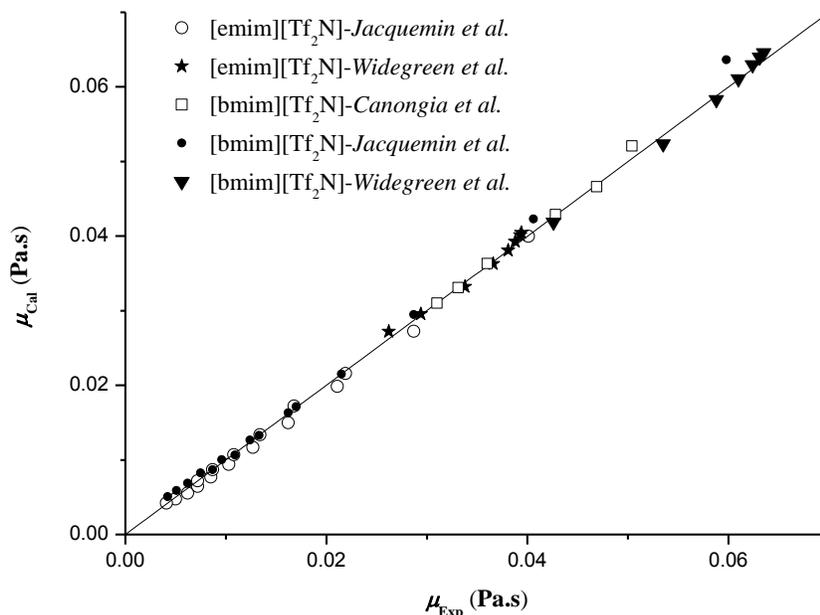
$$\ln(\mu/cP) = \sum_i x_i \ln(\mu_i/cP) + \sum_{j>i} t_{ij} x_i x_j \ln(\mu_{ij}/cP) + \sum_i \left\{ \sum_{j \neq i} x_j [h_{ij} \ln(\mu_{ij}/cP)]^{1/3} \right\}^3 \quad (4.15)$$

$$\ln \mu_{ij} = \frac{|\mu_i - \mu_j|}{2} \quad (4.16)$$

**Tabla 4.16** Correlación para la viscosidad de la mezcla LI-Agua mediante el modelo de ASPEN.

<b>H<sub>2</sub>O (1) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (2)</b>				
<b>Fuente de datos</b>	<b>Intervalo de datos exp.</b>	<b>t<sub>12</sub></b>	<b>h<sub>12</sub></b>	<b>%DAP</b>
(92) y (96)	293.15-388.19 K x <sub>w</sub> = 2.17174x10 <sup>-4</sup> - 0.305 1 atm	2.6947	-2.3899	4.99
<b>H<sub>2</sub>O (1) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2)</b>				
(92), (96) y (97)	293.15-387.51 x <sub>w</sub> = 0 - 0.321 1 atm	2.1836	-1.582	4.30

Como se puede apreciar el modelo de Andrade arroja DAP menores a las generadas por el modelo de ASPEN, por tal motivo fue elegido el modelo de Andrade para su incorporación dentro de ASPEN PLUS.



**Fig. 4.8** Correlación de la viscosidad de la mezcla LI-Agua mediante el modelo de Andrade.

#### TENSIÓN SUPERFICIAL DE LOS LIs PUROS

*Klomfar et al.* (98) correlacionó la variación de la tensión superficial para los LIs [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] mediante la siguiente ecuación:

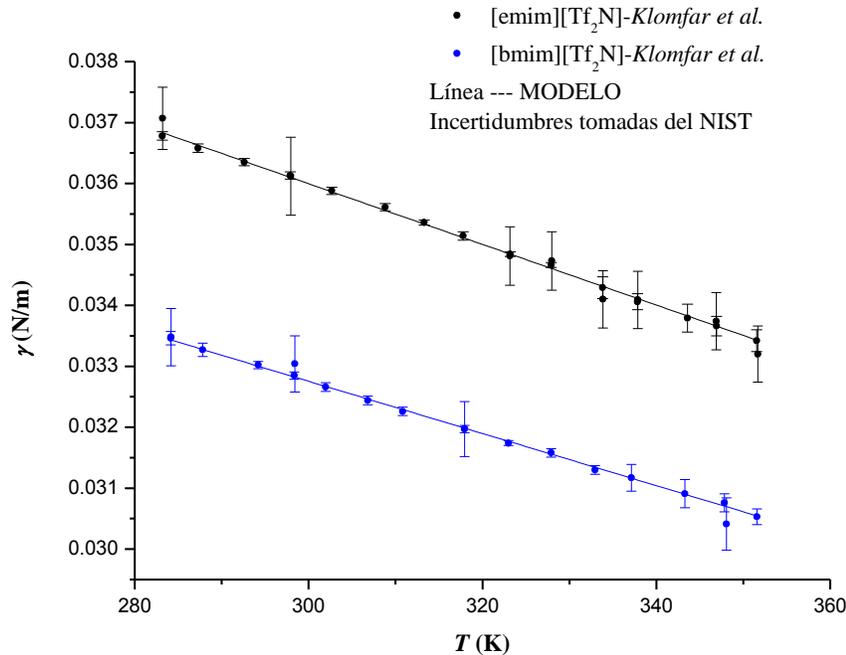
$$\gamma / (mN \cdot m^{-1}) = \gamma_0 / (mN \cdot m^{-1}) \left( 1 - \frac{T}{T_c} \right) \quad (4.17)$$

La ecuación 16 fue reacomodada para tener la estructura requerida por ASPEN:

$$\gamma / (mN \cdot m^{-1}) = C_1 + C_2 T \quad (4.18)$$

**Tabla 4.17** Parámetros de la ecuación (4.18)

Fuente	Intervalo de datos experimentales	Parámetros	Medida del ajuste
<b>[emim][TF<sub>2</sub>N]</b>			
(98)	(283.16-351.67) K 1 atm	$C_1/mN m^{-1}=50.93$ $C_2/10^{-2}(mN m^{-1}K^{-1})=-4.978$	$R^2 = .9934$
<b>[bmim][TF<sub>2</sub>N]</b>			
(98)	(284.15-351.56) K 1 atm	$C_1/mN m^{-1}=45.60$ $C_2/10^{-2}(mN m^{-1}K^{-1})=-4.282$	$R^2 = .9992$



**Fig. 4.9** Variación de la tensión superficial con la  $T$ .

### TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA MEZCLA LI-AGUA

Son muy pocos los datos disponibles en la literatura sobre el estudio del efecto del agua sobre la tensión superficial de los líquidos iónicos. *Freire et al.* (99) estudió esta influencia para el [bmim][Tf<sub>2</sub>N] para una concentración fija de agua y diferentes temperaturas. Además del trabajo de Freire se encuentra el de *Hudleston et al.* (44) quién realizó solo una medición para el [bmim][Tf<sub>2</sub>N] a una sola concentración.

Se encontraron 2 modelos en la literatura para el cálculo de la tensión superficial de mezclas líquidas. (100)

El primer modelo es llamado “ley de la potencia”:

$$(\gamma^l)^r = \sum_i x_i (\gamma_i^{*l})^r \quad (4.19)$$

*Hadden* (101) sugiere que el valor de  $r$  es 1 para la mayoría de mezclas de hidrocarburos. Por otro lado, Reid recomienda que el valor de  $r$  para la mayoría de los compuestos se encuentra en el intervalo de -1 a -3.

El segundo modelo, el modelo de MacLeod Sudgen, es una modificación del anterior incorporando además de la fracción mol los volúmenes molares del compuesto puro y el volumen molar de la mezcla; en este modelo se considera una  $r = .25$

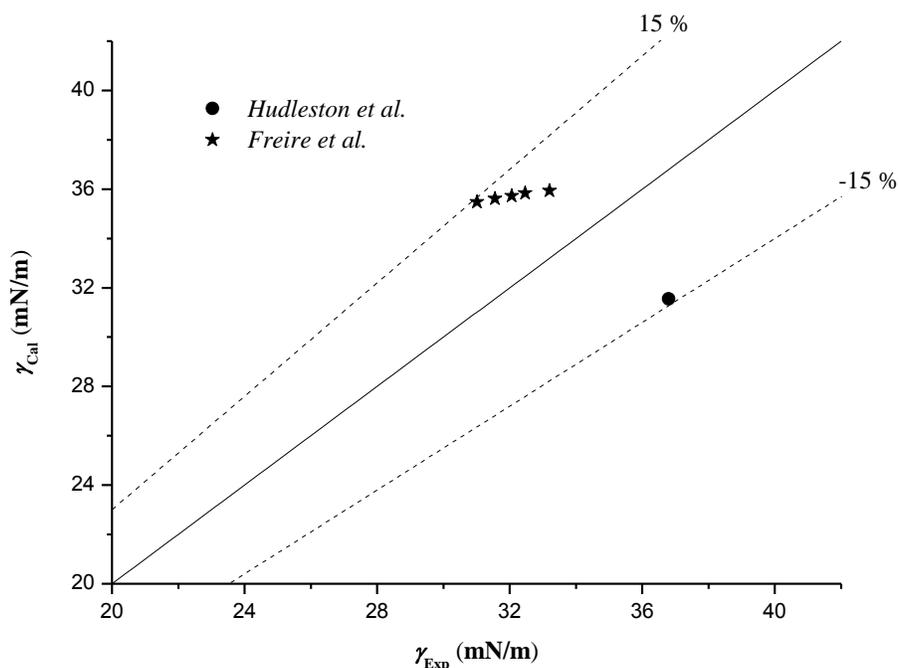
$$(\gamma^l)^{0.25} = \frac{\sum_i V_i^{*l} x_i (\gamma_i^{*l})^{0.25}}{V_m^l} \quad (4.20)$$

**Tabla 4.18** %DAP calculados para los diferentes modelos.

H <sub>2</sub> O + [bmim][Tf <sub>2</sub> N]						
Intervalo de datos exp.	MacLeod Sudgen*	Ley de potencia $r = .25$	Ley de potencia $r = 1$	Ley de potencia $r = -1$	Ley de potencia $r = -2$	Ley de potencia $r = -3$
293.15-343.15 K $x_w = .07115 - .26509$ 1 atm	11.93 %	19.93 %	24.59 %	13.97 %	10.73 %	8.52 %

\* El cálculo con el modelo de MacLeod Sudgen se llevo a cabo en ASPEN PLUS, utilizando por defecto el modelo de Rackett para el cálculo del  $V^l$ .

Se opto por elegir el modelo de MacLeod Sudgen debido a que es un método meramente predictivo. Por otro lado, se descarto el modelo de la ley de la potencia porque es necesaria la optimización del exponente ya que los LIs considerados son altamente polares, sin embargo, es poco confiable hacer una optimización con solo 2 concentraciones.



**Fig. 4.10** Correlación de la tensión superficial de la mezcla LI-Agua

## CAPACIDAD CALORÍFICA DE LOS LIs PUROS

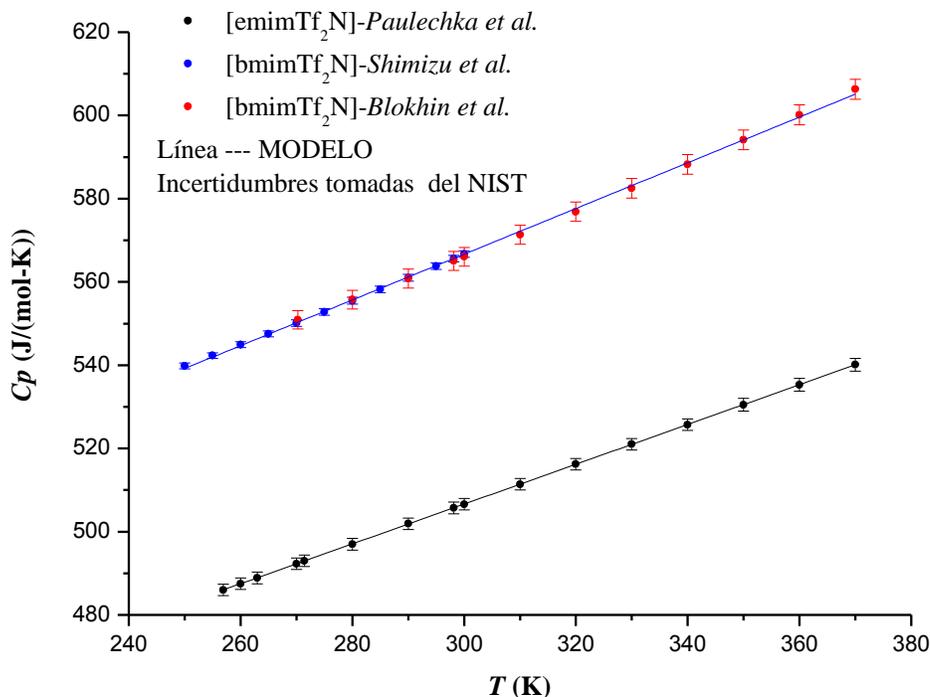
Los datos experimentales fueron correlacionados mediante una regresión lineal, a continuación se dan los valores de los parámetros de dicha correlaciones:

$$C_p(\text{J/mol.K}) = C_1 + C_2T \quad (4.21)$$

**Tabla 4.19** Resultados de la correlación para la capacidad calorífica (Ec. 4.21).

Fuente de datos	Intervalo de datos experimentales	Parámetros	Medida del ajuste
<b>[emim][TF<sub>2</sub>N]</b>			
(102)*	(256.91-370) K 1 atm	$C_1/(\text{J/mol.K})=363.2$ $C_2/(\text{J/mol.K}^2)=.4781$	$R^2 = 1.0$
<b>[bmim][TF<sub>2</sub>N]</b>			
(103) y (104)*	(250-370) K 1 atm	$C_1/(\text{J/mol.K})=401.9$ $C_2/(\text{J/mol.K}^2)=0.5492$	$R^2 = .9993$

\* Ajustados los parámetros en este trabajo



**Fig. 4.11** Variación de la capacidad calorífica con la  $T$ .

## CAPACIDAD CALORÍFICA DE GAS IDEAL DE LOS LIs PUROS

La capacidad calorífica de gas ideal fue tomada de la extensión del método de Joback para líquidos iónicos realizado por *Ge et al.* (105). Usando datos experimentales de capacidad calorífica de muchos líquidos iónicos Ge optimizó grupos específicos para los LIs utilizando el modelo modificado de Lydersen-Joback-Reid. Los grupos optimizados se muestran a continuación en la Tabla 4.20.

**Tabla 4.20** Grupos ajustados para LIs en la extensión del método de Joback (Ec. 4.22).

GRUPO	$A_{Cpk} (J.mol^{-1}.K^2)$	$10^3 B_{Cpk} (J.mol^{-1}.K^2)$
-SO <sub>2</sub> -	90.184	7.53
B	-71.235	211
P	-72.867	287

Una vez optimizados los grupos, la capacidad calorífica de gas ideal se puede calcular con el método de Joback:

$$Cp^{ig} = \left[ \sum_k n_k A_{Cpk} - 37.93 \right] + \left[ \sum_k n_k B_{Cpk} + 0.210 \right] T + \left[ \sum_k n_k C_{Cpk} - 3.91 \times 10^{-4} \right] T^2 + \left[ \sum_k n_k D_{Cpk} + 2.06 \times 10^{-7} \right] T^3 \quad (4.22)$$

La capacidad calorífica en función de la temperatura del [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] queda de la siguiente forma:

$$Cp^{ig} = C_1 + C_2 T + C_3 T^2 + C_4 T^3 \quad (4.23)$$

**Tabla 4.21** Resultados de la correlación de la capacidad calorífica de gas ideal (Ec. 4.23).

Fuente de datos	Intervalo de datos experimentales	Parámetros	Medida del ajuste
<b>[emim][TF<sub>2</sub>N]</b>			
(105)	(256-470) K .1 MPa	$C_1/(J/mol.K) = 1.873 \times 10^2$ $C_2/(J/mol.K^2) = 1.002$ $C_3/(J/mol.K^3) = -5.133 \times 10^{-4}$ $C_4/(J/mol.K^4) = 5.480 \times 10^{-8}$	DAP = 2.9 %
<b>[bmim][TF<sub>2</sub>N]</b>			
(105)	(256-470) K .1 MPa	$C_1/(J/mol.K) = 1.855 \times 10^2$ $C_2/(J/mol.K^2) = 1.192$ $C_3/(J/mol.K^3) = -6.221 \times 10^{-4}$ $C_4/(J/mol.K^4) = 7.860 \times 10^{-8}$	DAP = 2.9 %

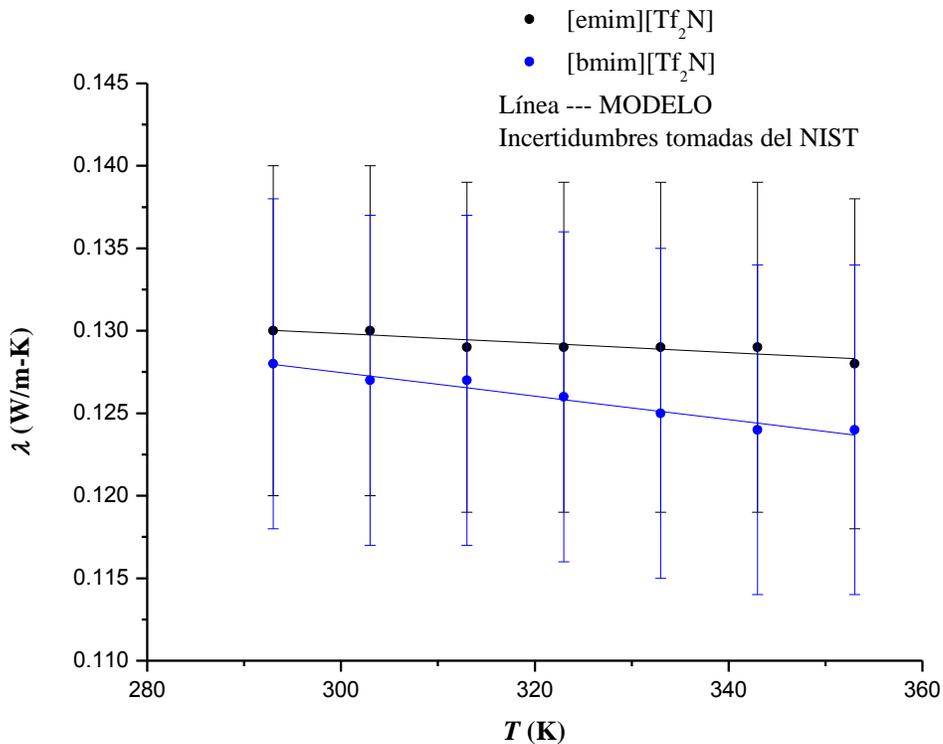
## CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS LIS PUROS

La conductividad térmica de los líquidos iónicos puros fue medida por *Ge et al.* (106). En su mismo trabajo, se presentan correlaciones para la conductividad térmica en función de la temperatura, estas son de carácter lineal (Ec. 4.24).

$$\lambda = C_1 + C_2T \quad (4.24)$$

**Tabla 4.22** Parámetros de la ecuación (4.24)

Fuente	Intervalo de datos experimentales	Parámetros	Medida del ajuste
<b>[emim][TF<sub>2</sub>N]</b>			
(106)	(293-353) K 1 atm	$C_1/(W/m.K) = 0.1384$ $C_2/(W/m.K^2) = -2.857 \times 10^{-5}$	$R^2 = 0.8$
<b>[bmim][TF<sub>2</sub>N]</b>			
(106)	(293-353) K 1 atm	$C_1/(W/m.K) = 0.1489$ $C_2/(W/m.K^2) = -7.143 \times 10^{-5}$	$R^2 = 0.9615$



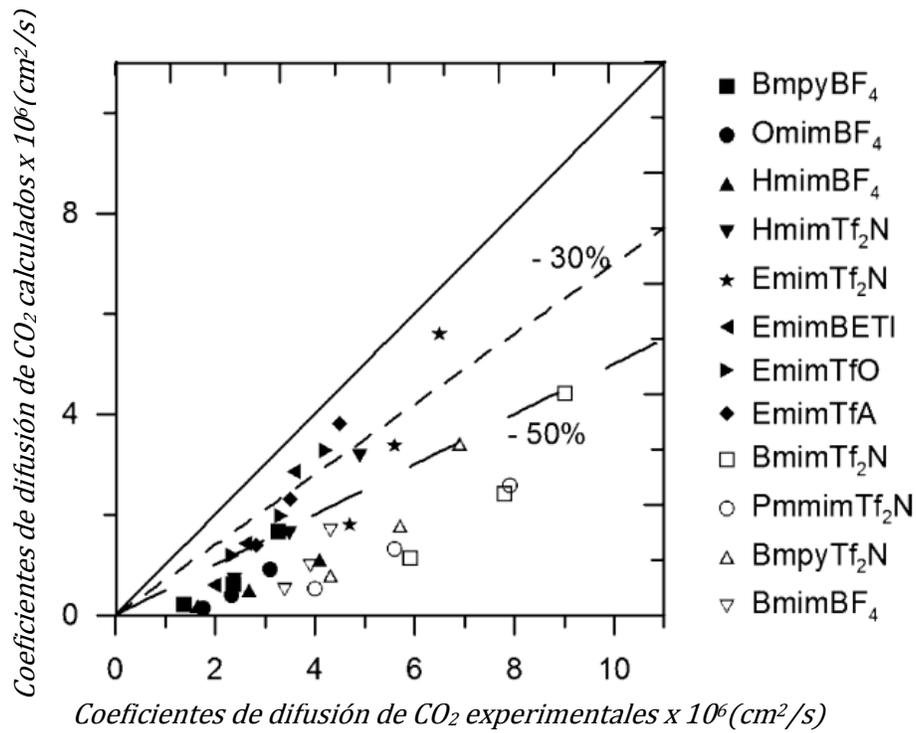
**Fig. 4.12** Variación de la conductividad térmica con la  $T$ .

## COEFICIENTE DE DIFUSIÓN A DILUCIÓN INFINITA DEL CO<sub>2</sub> EN LIs

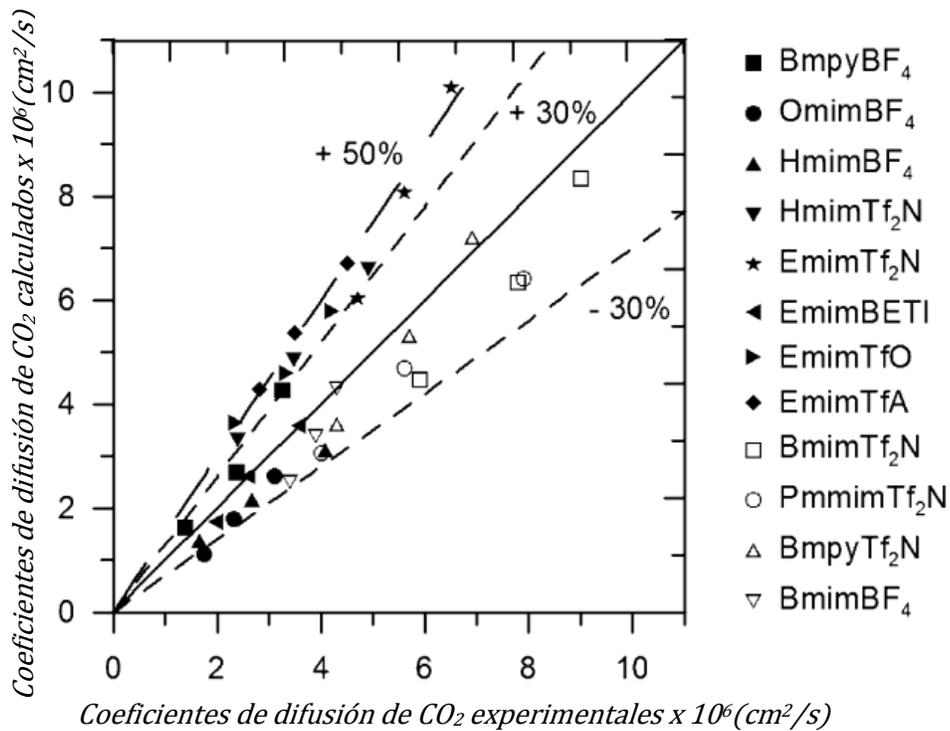
Diferentes modelos de difusividad de uso común se muestran en la Tabla 4.23. Todos estos modelos fallan en la predicción de la difusividad del CO<sub>2</sub> en LIs, seguramente porque su desarrollo no contempla algunos aspectos importantes concernientes a los líquidos iónicos. En la literatura se encuentran algunos análisis de estos modelos (107), (108) y (59). En las Figuras 4.13 y 4.14 se presentan la correlación de la difusividad del CO<sub>2</sub> en varios LIs mediante el uso de algunos de estos modelos de difusividad.

**Tabla 4.23** Modelos de uso común para la representación de la difusividad. (107), (108) y (59)

Correlación	Ecuación	Constantes determinadas para LIs	Comentarios
Stokes-Einstein	$D_{12} = \frac{k_B T}{6\pi r_1 \mu_2}$	Predictivo	Desarrollada para moléculas de soluto grandes que se difunden en moléculas de solvente pequeñas
Wilke-Chan	$D_{12} = 7.48 \times 10^{-8} \frac{T(\alpha' M_2)^{1/2}}{\mu_2 \tilde{V}_1^{0.6}}$	$\alpha = 0.15$	$(\alpha M_2)^{1/2}$ es utilizado para tomar en cuenta las asociaciones y tamaño de las moléculas del solvente
Scheibel	$D_{12} = C \frac{T \left( 1 + \left( 3 \frac{\tilde{V}_2}{\tilde{V}_1} \right)^{2/3} \right)}{\mu_2 \tilde{V}_1^{1/3}}$ $C = 8.2 \times 10^{-8}$	$C = 2.7 \times 10^{-7}$	Substituye el factor de asociación en la correlación de Wilke-Chan con un término que incluye los efectos moleculares del solvente a través de los volúmenes molares
Arnold	$D_{12} = \left[ \frac{0.010}{A_1 A_2} \right] \frac{\left( \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2}}{\mu_2^{1/2} (\tilde{V}_1^{1/3} + \tilde{V}_1^{1/3})^2}$	$A_1 A_2 = 0.714$	Combinación de teoría hidrodinámica y cinética; $A_i$ es un factor que toma en cuenta las no-idealidades
Hayduk and Chen	$D_{CO_2} = a \mu_L^b$ $a = 3.5 \times 10^{-5}$ $b = -0.44$	$a = 3.6 \times 10^{-5}$ $b = -0.44$	-
Akgerman and Gainer	$D_{12} = \left( \frac{k_B T N^{1/3}}{6} \right) \left( \frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2} \left( \frac{1}{\mu_2} \right) \left( \frac{1}{V_1 V_2} \right)^{1/6} e^{\left( \frac{E_a^{vis} - E_a^D}{RT} \right)}$	Predictivo	Basada en la teoría de Eyring.



**Fig. 4.13** Correlación de la difusividad del CO<sub>2</sub> en diferentes LIs mediante el modelo reparametrizado de Wilke-Chan. Figura adaptada de (108)



**Fig. 4.14** Correlación de la difusividad del CO<sub>2</sub> en diferentes LIs mediante el modelo reparametrizado de Arnold. Figura adaptada de (108)

En la literatura científica se encuentran algunos intentos para modelar el coeficiente de difusividad del CO<sub>2</sub> en LIs; todos ellos son de carácter empírico. A continuación se revisan los modelos disponibles en la literatura para el cálculo del  $D_{CO_2-LI}$ , y también se realiza una evaluación de la capacidad de estos modelos para representar los datos de difusividad que previamente fueron seleccionados en este trabajo (ver Apéndice B).

*Moganty y Baltus* (108) proponen un modelo de difusividad del CO<sub>2</sub> en LIs basados en el anión [Tf<sub>2</sub>N], el modelo es en una combinación del tipo Arrhenius con un término adicional que involucra a la viscosidad:

$$D(cm^2/s) = A * \mu_{IL}^B e^{\frac{C}{T}} \quad (4.25)$$

Los parámetros de ajuste de la correlación anterior fueron obtenidos por Moganty mediante el uso de 15 datos de difusividad correspondientes a 5 LIs, entre ellos el [emim][Tf<sub>2</sub>N] y el [bmim][Tf<sub>2</sub>N]. En la Tabla 4.24 se muestran los %DAP para las bases de datos elegidas en este trabajo; los %DAP reportados corresponden al uso de la ecuación 4.25 con los parámetros reportados originalmente por Moganty así como con valores optimizados en este trabajo para cada sistema. Las unidades correspondientes a las propiedades utilizadas por el modelo son:  $\mu_{IL}(cP)$  y  $T(K)$ . Los valores de viscosidad involucrados se derivan de los correspondientes modelos de viscosidad reportados aquí.

**Tabla 4.24** Valores originales de los parámetros de la Ec. 4.25 y valores reajustados.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>Ajustado en</b>	<b>%DAP</b>
<b>[bmim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	1.0 x10 <sup>-5</sup>	-0.6	17.3 x 32	(108)	21.04
	9.398 x10 <sup>-8</sup>	-1.016	2512.766	Este trabajo	1.75
<b>[emim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	1.0 x10 <sup>-5</sup>	-0.6	17.3 x 24	(108)	45.39
	0.510	0.189	-3578.416	Este trabajo	3.11

NOTA: Las desviaciones con los parámetros de Moganty para él [emim][Tf<sub>2</sub>N] son mucho mayores a las que reporta Moganty en su artículo porque aquí se han evaluado los datos de Camper que difieren apreciablemente de los de Moganty.

*Hou y Baltus* (59), proponen un modelo de difusividad dependiente de la  $\mu_{IL}$ ,  $M_{IL}$ ,  $\rho_{IL}$  y la temperatura de la siguiente forma:

$$D(cm^2/s) = A * \mu_{IL}^B \rho_{IL}^C T^D \quad (4.26)$$

La formulación original del modelo propuesto por Hou fue optimizado para 24 datos de difusividad correspondientes a 6 LIs, entre los cuales se encuentra el [bmim][Tf<sub>2</sub>N]. Además, el modelo original incluye la dependencia de la  $M_{IL}$  de manera explícita, sin embargo, en este trabajo el interés es el de obtener correlaciones específicas para cada sistema de LI-CO<sub>2</sub> por lo que el modelo aquí presentado agrupa el termino que involucra a  $M_{IL}$  dentro del factor A. Las unidades de las propiedades físicas involucradas en el modelo son,  $\mu_{IL}(cP)$ ,  $T(K)$ ,  $\rho_{IL}(g/cm^3)$ . En la Tabla 4.25, se muestran las desviaciones de los datos seleccionados en este trabajo en torno al modelo propuesto con diferentes valores de los parámetros. Para el [bmim][Tf<sub>2</sub>N], las desviaciones aquí reportadas para los datos seleccionados son un poco mayores que en el artículo de Hou ya que los valores de densidad y viscosidad utilizados en este trabajo son diferentes a los que utiliza Hou para su correlación.

**Tabla 4.25** Valores originales de los parámetros de la Ec. 4.26 y valores reajustados.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>Ajustado en</b>	<b>%DAP</b>
<b>[bmim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	$6.7 \times 10^5 * 419.37^{-.89}$	-0.66	4.8	-3.3	(59)	14.10
	3134.124	-0.682	4.784	-3.309	Este trabajo	1.86
<b>[emim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	$6.7 \times 10^5 * 391.32^{-.89}$	-0.66	4.8	-3.3	(59)	60.51
	7971.303	-1.140	-9.842	-2.281	Este trabajo	3.91

*Morgan et al.* (107) propuso un modelo para la difusividad de diferentes gases en líquidos iónicos con base imidazolio; este fue correlacionado con datos a 30 °C para 5 líquidos iónicos entre los que se encuentra el [emim][Tf<sub>2</sub>N]. Este modelo no incluye la dependencia de la temperatura de manera explícita únicamente en el efecto que infieren las propiedades físicas. Las unidades de las propiedades físicas involucradas en el modelo son:  $\mu_{IL}(cP)$ ,  $T(K)$ ,  $V(cm^3/mol)$  y  $\rho(g/cm^3)$ . Aquí  $V_1$  es el volumen molar a la temperatura de ebullición del gas que se difunde (en este caso CO<sub>2</sub>)

A continuación se hace una evaluación del modelo con los datos aquí seleccionados:

$$D_{12}(cm^2/s) = 2.66 \times 10^{-3} \frac{1}{\mu_2^{0.66 \pm 0.03} V_1^{1.04 \pm 0.08}} \quad (4.27)$$

$$D_{12}(cm^2/s) = 3.7 \times 10^{-3} \frac{1}{\mu_2^{0.59 \pm 0.02} V_1^{1.00 \pm 0.07} \rho_2^{2.0 \pm 0.1}} \quad (4.28)$$

**Tabla 4.26** %DAP de los modelos de Morgan para los datos de difusividad seleccionados.

Modelo	LI	Ajustado por	%DAP
Ec. 4.27	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	(107)	33.01
	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	(107)	16.69
Ec. 4.28	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	(107)	31.85
	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	(107)	27.75

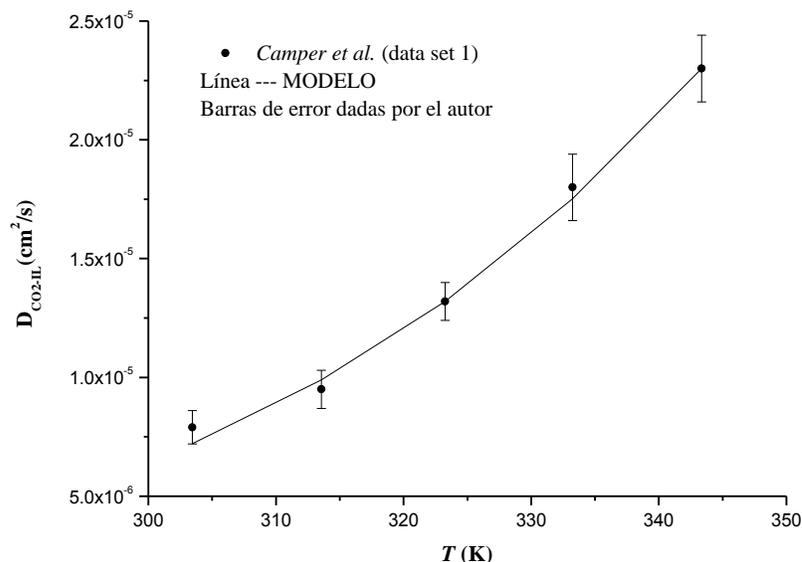
Tanto Morgan como Hou y Moganty sugieren una dependencia de los coeficientes de difusividad con la temperatura del tipo de Arrhenius. Este modelo fue optimizado con los datos experimentales seleccionados y a continuación se muestran las desviaciones obtenidas:

$$D(\text{cm}^2/\text{s}) = Ae^{-\frac{b}{T}} \quad (4.29)$$

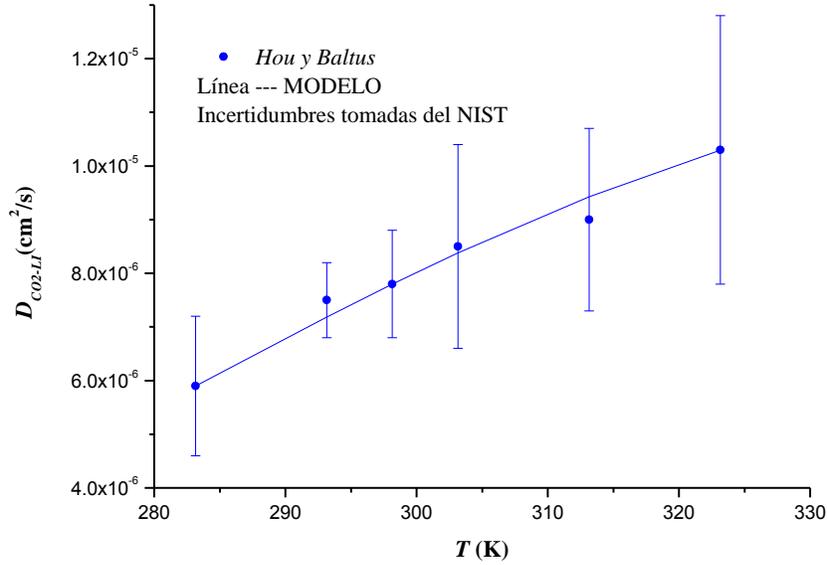
**Tabla 4.27** Parámetros optimizados para la ecuación (4.29).

	A	b	Ajustado en	%DAP
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	2.837x10 <sup>-4</sup>	1071.458	Este trabajo	2.85
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	0.174	3066.123	Este trabajo	3.26

Finalmente, se eligió la estructura propuesta por Moganty como modelo de difusividad del CO<sub>2</sub> en LIs para su incorporación dentro de la simulación del proceso de absorción. Este modelo ajustado para los datos seleccionados en este trabajo es el que arroja el menor %DAP. En las figuras 4.14 y 4.15 se muestra la correlación del coeficiente de difusión para el CO<sub>2</sub> en el [emim][Tf<sub>2</sub>N] y el [bmim][Tf<sub>2</sub>N], respectivamente.



**Fig. 4.15** Correlación del modelo elegido para la difusividad del CO<sub>2</sub> en el [emim][Tf<sub>2</sub>N]



**Fig. 4.16** Correlación del modelo elegido para la difusividad del CO<sub>2</sub> en el [bmim][Tf<sub>2</sub>N]

#### COEFICIENTE DE DIFUSIÓN A DILUCIÓN INFINITA DE LIs EN AGUA

Tanto en los trabajos de *Heintz et al.* (109) y (110) como en el de *Sarraute et al.* (111) se sugiere una dependencia de los coeficientes de difusividad de LIs en agua con la temperatura del tipo de Arrhenius (Ec. 4.30). En la Tabla 4.28 se muestra la comparación de este modelo evaluado con los parámetros reportados en la literatura y los optimizados en este trabajo con los datos experimentales seleccionados para los sistemas [emim][Tf<sub>2</sub>N]-Agua y [bmim][Tf<sub>2</sub>N]-Agua, (ver Apéndice B).

$$D(m^2/s) = Ae^{-\frac{b}{T}} \quad (4.30)$$

**Tabla 4.28** Valores de los parámetros ajustados para ecuación (4.30).

	<i>A</i>	<i>b</i>	Ajustado en	%DAP
[emim][Tf <sub>2</sub> N]	2.17e-6	18900/8.31447	(109)	21.08
	1.08e-6	17600/8.31447	(111)	0.98
	1.108E-6	2123.882	Este trabajo	0.94
[bmim][Tf <sub>2</sub> N]	2.15e-6	19300/8.31447	(109)	8.36
	7.6e-7	16890/8.31447	(111)	2.50
	7.206e-7	2006.746	Este trabajo	0.82

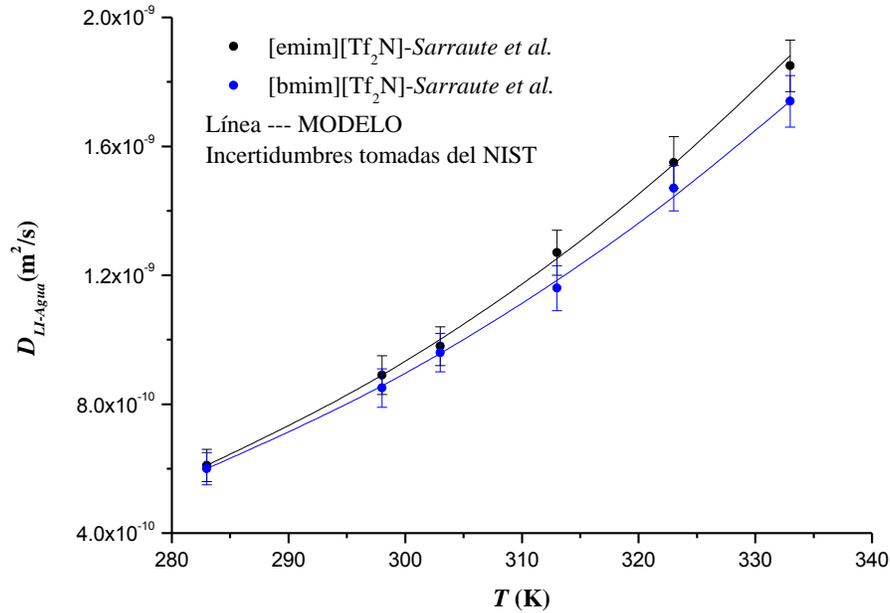
Sarraute considera la ecuación de Wilke-Chan para el  $D_{LI-Agua}$ , y sus resultados muestran que la correlación original sobre estima los valores de difusividad para líquidos iónicos, por lo que procede a hacer una optimización del factor de asociación del solvente. Cabe destacar que Sarraute utiliza los volúmenes molares dependientes de la temperatura para el líquido iónico, un enfoque distinto a la correlación original de Wilke-Chan. En la Tabla 4.29 se muestran las desviaciones del modelo de Wilke-Chan para diferentes valores del parámetro de asociación del Agua reparametrizado; para la comparación se usa tanto el valor propuesto por Sarraute como valores optimizados en este trabajo utilizando el volumen normal de ebullición del soluto como en la formulación original de Wilke-Chan y el volumen molar a la temperatura del sistema como lo propone Sarraute.

$$D_{IL-w} (cm^2/s) = C \frac{\sqrt{M_w}}{\mu_w V_{IL}^{0.6}} T \quad (4.31)$$

**Tabla 4.29** Correlación de la difusividad de los LIs en agua mediante la ecuación de Wilke-Chan con el factor de asociación del solvente reparametrizado.

	$C$	$V_{IL}$	Ajustado en	%DAP
<b>[emim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	$1.76 \times 10^{-7}$	$V_T$	Sarraute	1.91
	2.072E-7	$V_b$	Este trabajo	1.76
	1.789e-7	$V_T$	Este trabajo	1.35
<b>[bmim][Tf<sub>2</sub>N]</b>	$1.76 \times 10^{-7}$	$V_T$	Sarraute	4.47
	2.153E-7	$V_b$	Este trabajo	2.87
	1.831e-7	$V_T$	Este trabajo	2.33

El modelo elegido para la correlación de la difusividad de los LI en agua fue la ecuación de Arrhenius en conjunto con los parámetros ajustados en este trabajo. Esta combinación arroja la DAP mas baja entre todas las propuestas evaluadas; además, este modelo puede ser generalizado dentro del modelo de Moganty cuando la constante  $B$  se hace cero. Este resultado es muy útil ya que sólo es necesaria la programación de una sola estructura para representar tanto el  $D_{CO_2-LI}$  como el  $D_{LI-Agua}$ . En la Fig. 4.16 se presenta la correlación de los datos experimentales con el modelo seleccionado.



**Fig. 4.17** Correlación la difusividad de los LIs en agua mediante el modelo seleccionado

### COEFICIENTES DE DIFUSIÓN BINARIA CORREGIDOS POR COMPOSICIÓN PARA LA FASE LÍQUIDA

Muchos de los métodos que permiten predecir el coeficiente de difusión binario en soluciones concentradas intentan hacerlo mediante la combinación de los coeficientes a dilución infinita  $D_{ij}^0$ , los cuales pueden estimarse por medio de correlaciones teóricas o empíricas. Para sistemas binarios el modelo más sencillo, propuesto por Caldwell y Babb, involucra una combinación lineal.

$$D_{12} = x_2 D_{12}^0 + x_1 D_{21}^0 \quad (4.32)$$

No obstante la relación que proporciona mejores resultados es la de Vignes que tiene la siguiente forma:

$$D_{12} = (D_{12}^0)^{x_2} (D_{21}^0)^{x_1} \quad (4.33)$$

para sistemas multicomponentes, es necesario generalizar la ecuación de Vignes tal como lo proponen *Wesselingh* y *Krishna* (112).

$$D_{ij} = (D_{ij}^0)^{x_j} (D_{ji}^0)^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i,j}}^C (D_{ij, x_k \rightarrow 1})^{x_k} \quad (4.34)$$

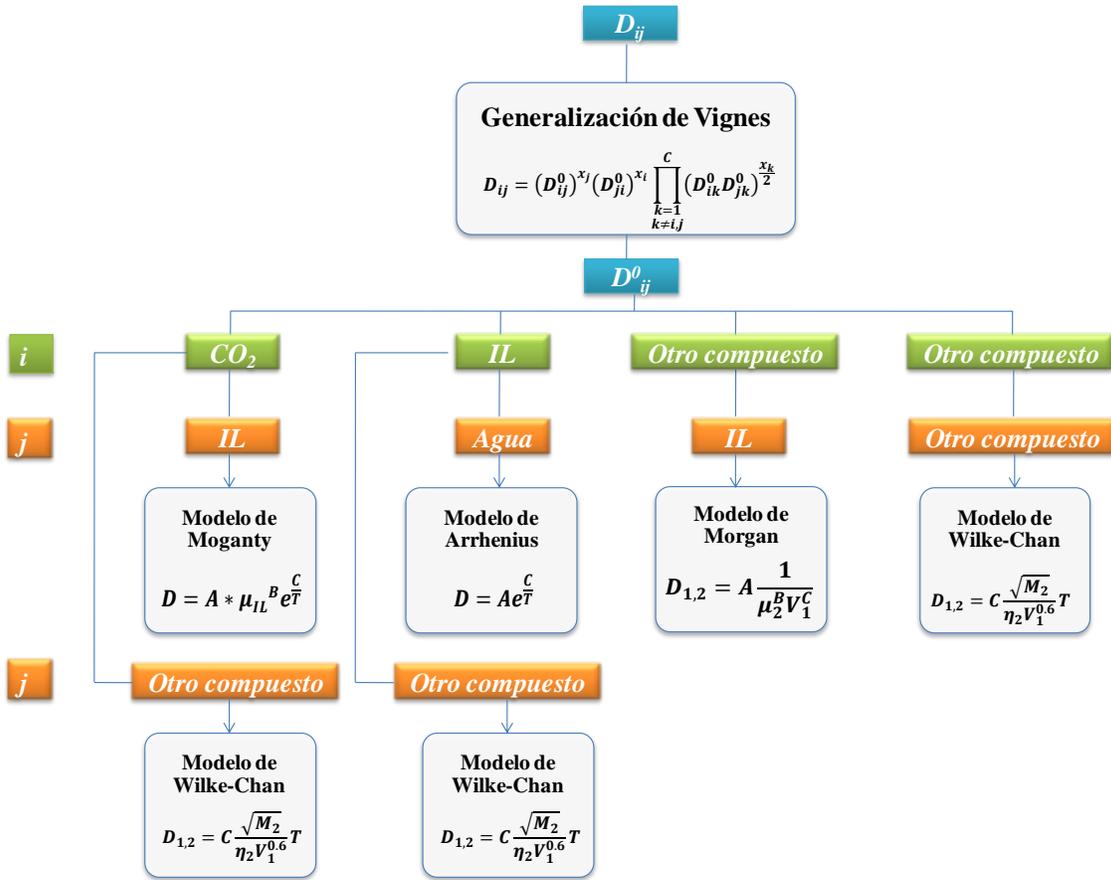
Para completar la ecuación anterior solo falta encontrar una expresión para el término  $D_{ij, x_k \rightarrow 1}$  que es la difusividad límite; *Kooijman y Taylor* (113) proponen la siguiente expresión:

$$D_{ij, x_k \rightarrow 1} = \sqrt{D_{ik}^0 D_{jk}^0} \quad (4.35)$$

De modo que finalmente la generalización de Vignes queda simplificada a la siguiente forma:

$$D_{ij} = (D_{ij}^0)^{x_j} (D_{ji}^0)^{x_i} \prod_{\substack{k=1 \\ k \neq i,j}}^C (D_{ik}^0 D_{jk}^0)^{\frac{x_k}{2}} \quad (4.36)$$

Por último, es importante destacar que uno de los grandes inconvenientes que se presentaron para la incorporación de los modelos de difusividad seleccionados a la simulación del proceso de absorción es que ASPEN PLUS no cuenta entre sus opciones disponibles la forma de los modelos aquí propuestos. Por tal motivo, hubo la necesidad de implementar una subrutina de usuario especial dentro de ASPEN PLUS; tal subrutina fue programada en lenguaje Fortran 77 y consta de varias estructuras de decisión que determinan el modelo a usar dependiendo del sistema binario considerado. En la Fig. 4.18 se muestra un esquema de la subrutina y en el Apéndice C se muestra el código fuente de la programación.



**Fig. 4.18** Estructura de la subrutina implementada en ASPEN PLUS para el cálculo del coeficiente de difusión binaria.

#### 4.3.2 FASE GASEOSA

Para la fase gaseosa se utilizó el conjunto de propiedades que agrupa el método ELCNRTL incluido dentro de ASPEN PLUS. Este método está ampliamente recomendado para el manejo de procesos de absorción de gases ácidos con solventes amínicos. Ya que para nuestro caso, la fase gaseosa no se encuentra influenciada por la presencia de los líquido iónicos debido a su volatilidad casi nula, podría considerarse que la fase gaseosa está sometida a interacciones muy similares como en el caso de absorción con aminas. El método ELNRTL ha sido validado para varios casos de estudio. (114), (115), (116)

En la Tabla 4.30 se describe brevemente los modelos que utiliza el método ELCNRTL para la fase gas.

**Tabla 4.30** Modelos utilizados para las propiedades físicas principales de la fase gaseosa.

Propiedad	Modelo	Referencias
<b>PUROS</b>		
<b>Densidad</b>	Ecuación de estado PR-reglas clásicas de mezclado	(67)
<b>Viscosidad</b>	Ecuación de Chapman-Enskog-Brokaw y otras correlaciones empíricas	(100), (70)
<b>Conductividad Térmica</b>	Stiel-Thodos y otras correlaciones empíricas	(100), (70)
<b>MEZCLA</b>		
<b>Densidad</b>	Ecuación de estado PR-reglas clásicas de mezclado	(67)
<b>Viscosidad</b>	Ecuación de Chapman-Enskog-Brokaw	(117)
<b>Conductividad Térmica</b>	Ecuación de Wassiljewa-Mason-Saxena	(100)
<b>Coefficiente de Difusión binaria.</b>	Ecuación de Chapman-Enskog-Wilke-Lee	(100)

# SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE CAPTURA DE CO<sub>2</sub> PROPUESTO

---

Este capítulo muestra un estudio formal sobre la evaluación de algunos líquidos iónicos como solventes potenciales para la captura de CO<sub>2</sub> en pre-combustión a nivel industrial; específicamente para el tratamiento de gas de síntesis producto de la gasificación de un combustible fósil que es procesado en la planta de GICC de la central eléctrica ELCOGAS. Para realizar la evaluación de los líquidos iónicos se seleccionaron dos que previamente se analizaron como los más promisorios entre varios candidatos, estos son el [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N].

El solvente que se utiliza actualmente en la planta de GICC para el proceso de captura de CO<sub>2</sub> es una solución acuosa al 40 % masa de MDEA. Una comparación de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los LIs aquí seleccionados y algunos solventes amínicos se presenta en las Figuras 5.1 y 5.2; en ellas se puede apreciar que a bajas presiones del CO<sub>2</sub> la solubilidad de este gas es más alta en las soluciones amínicas, sin embargo, a una presión alrededor de 3 bar la solubilidad del CO<sub>2</sub> en líquidos iónicos es casi la misma que la de una solución de MEA al 30 % masa o muy aproximadamente a la de una solución de MDEA al 40 % masa. A medida que se incrementa la presión del CO<sub>2</sub> la absorción de CO<sub>2</sub> se ve favorecida para los líquidos iónicos. En el caso base de estudio presentado en el Capítulo 2, la presión parcial del CO<sub>2</sub> en la mezcla gaseosa a tratar es de 5.9 bar; esta presión representa una condición de operación para la cual el uso de los líquidos iónicos [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] podrían tener un mejor desempeño que el uso de la solución acuosa de MDEA que actualmente se utiliza a nivel industrial.

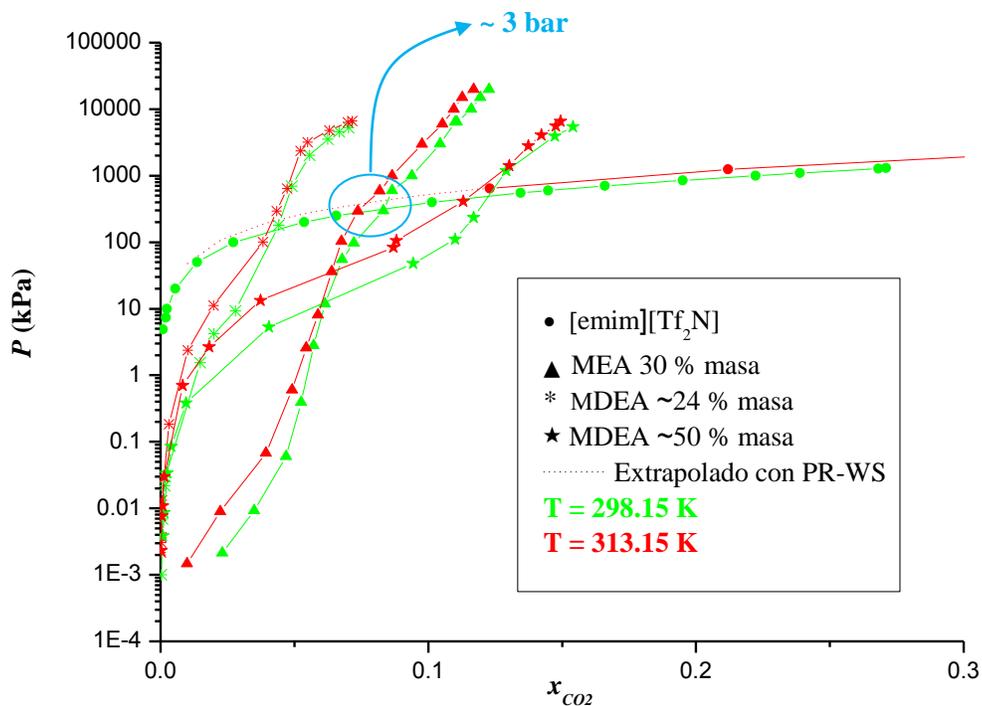


Fig. 5.1 Comparación de la solubilidad del CO<sub>2</sub> entre soluciones amínicas y el [emim][Tf<sub>2</sub>N]

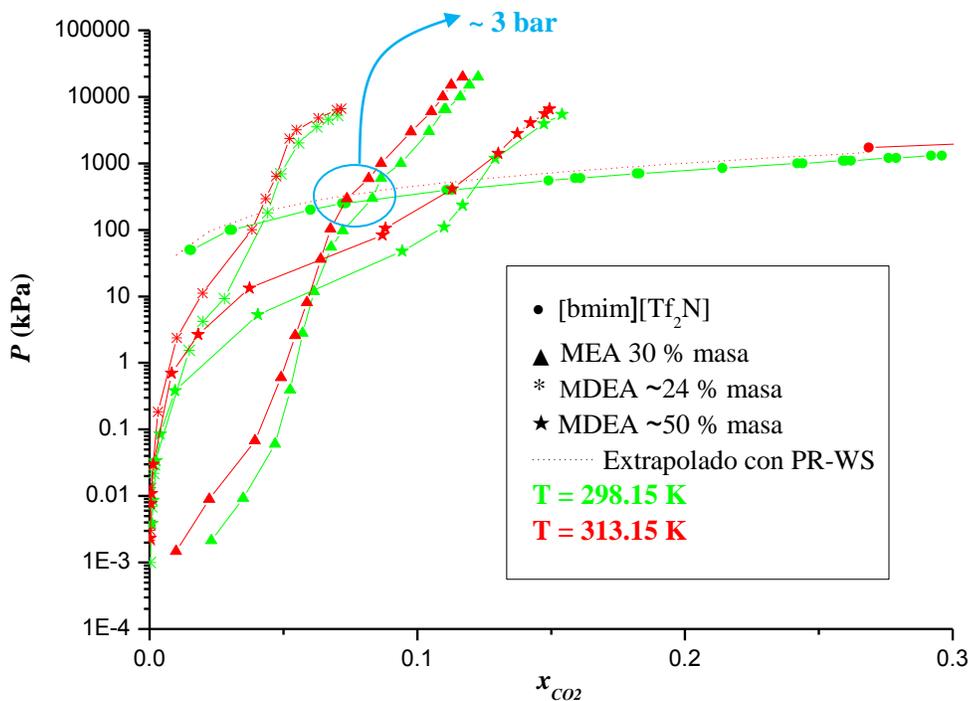


Fig. 5.2 Comparación de la solubilidad del CO<sub>2</sub> entre soluciones amínicas y el [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (Para el [bmim][Tf<sub>2</sub>N] el color rojo representa la temperatura de 313.3 K)

Como primera fase de este capítulo, se realiza la simulación y optimización en estado estacionario de la columna de absorción presente en la planta de GICC del caso base con la sustitución de la solución amínica por los líquidos iónicos como medio de captura; además, se estudia la influencia que tiene la adición de agua al líquido iónico puro. Como segunda fase se efectúa la simulación y optimización en estado estacionario del proceso de absorción de CO<sub>2</sub> acoplado a la unidad de regeneración del solvente.

Las simulaciones y optimizaciones realizadas en este trabajo para el desarrollo del proceso de captura de CO<sub>2</sub> con líquido iónicos como medio de solvente alternativo fueron llevadas a cabo en el simulador comercial ASPEN PLUS V7.2; en donde la unidad de absorción fue simulada a través del módulo de no-equilibrio RADFRAC. Durante los últimos años se ha producido un auge en torno a la simulación de separaciones mediante segmentos de no equilibrio. Este procedimiento es superior a la forma tradicional basada en etapas de equilibrio, ya que se simula de forma más realista la separación, esto gracias a la inclusión de las ecuaciones que modelan el transporte de masa y energía, evitando así la necesidad de hacer correcciones al modelo mediante el uso de conceptos arbitrarios como las eficiencias de etapa, en donde para el caso de mezclas multicomponentes altamente no ideales con componentes polares o sistemas reactivos, la predicción y uso de tales eficiencias es particularmente difícil, lo que se ve reflejado en la operación de la columna en donde la separación se ve limitada por la transferencia de masa más que por el equilibrio. (118), (119)

Los métodos de no equilibrio fueron desarrollados al ver la dificultad de predecir la eficiencia asumiendo el concepto de equilibrio entre etapas. En lugar de esto, se aplicaron fenómenos de transporte para predecir las velocidades de transferencia de masa. Krishna y Standart (1979) mostraron la posibilidad de aplicar teorías rigurosas para el cálculo simultáneo de transferencia de masa y de calor en sistemas multicomponentes. La viabilidad de esta técnica condujo al desarrollo por Krishnamurthy y Taylor (1985) al primer modelo general basado en velocidades; el modelo fue empleado en columnas de platos y empacadas para la destilación en flujo a contracorriente. (120)

## 5.1 SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL ABSORBEDOR

Para efectos de simulación, la mezcla gaseosa a tratar se simplificó sólo a H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y Agua en donde las cantidades de estos componentes se mantuvieron con sus valores reales. En la Tabla 5.1 se muestran los detalles de esta mezcla simplificada. Por otra parte la presión del líquido iónico a la entrada de la columna de absorción se conservó igual que la presión usada en la solución de MDEA que es de 22.7 bar y la presión total de la mezcla gaseosa a tratar se mantuvo igual a la mezcla real. A excepción de la temperatura de entrada del solvente y del gas de síntesis, todas las demás variables de operación restantes se mantuvieron igual al caso base.

**Tabla 5.1** Detalles de la mezcla gaseosa simplificada utilizada para la simulación del proceso de captura de CO<sub>2</sub>.

Variables de operación	Alimentación del gas de síntesis	
Fase	Vapor	
Temperatura (°C)	45	
Presión (bar)	15.9	
Flujo másico (kg/h)	4426.042	
Flujo molar (kmol/h)	221.290	
Fracción de vapor	1	
Composición	kmol/h	%
CO <sub>2</sub>	94.1	42.52
H <sub>2</sub>	125.42	56.68
H <sub>2</sub> O	1.77	0.8

A menos que se especifique algo diferente, para todas las simulaciones realizadas en este trabajo, el empaque utilizado dentro de ASPEN para la torre de absorción fue el IMTP, que es muy similar al empaque Novalox que utiliza la torre de absorción en la planta de ELCOGAS. En la Tabla 5.2 se muestran las características de ambos empaques; este cambio fue necesario porque el empaque Novalox no se encuentra disponible en la base de datos de ASPEN PLUS.

**Tabla 5.2** Características de empaques aleatorios.

Empaque	<sup>a)</sup> IMTP SS 1''	<sup>b)</sup> Novalox SS 1''
Fabricante	NORTON	VFF
Área superficial (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )	226	230
Fracción de huecos	0,97	0.97

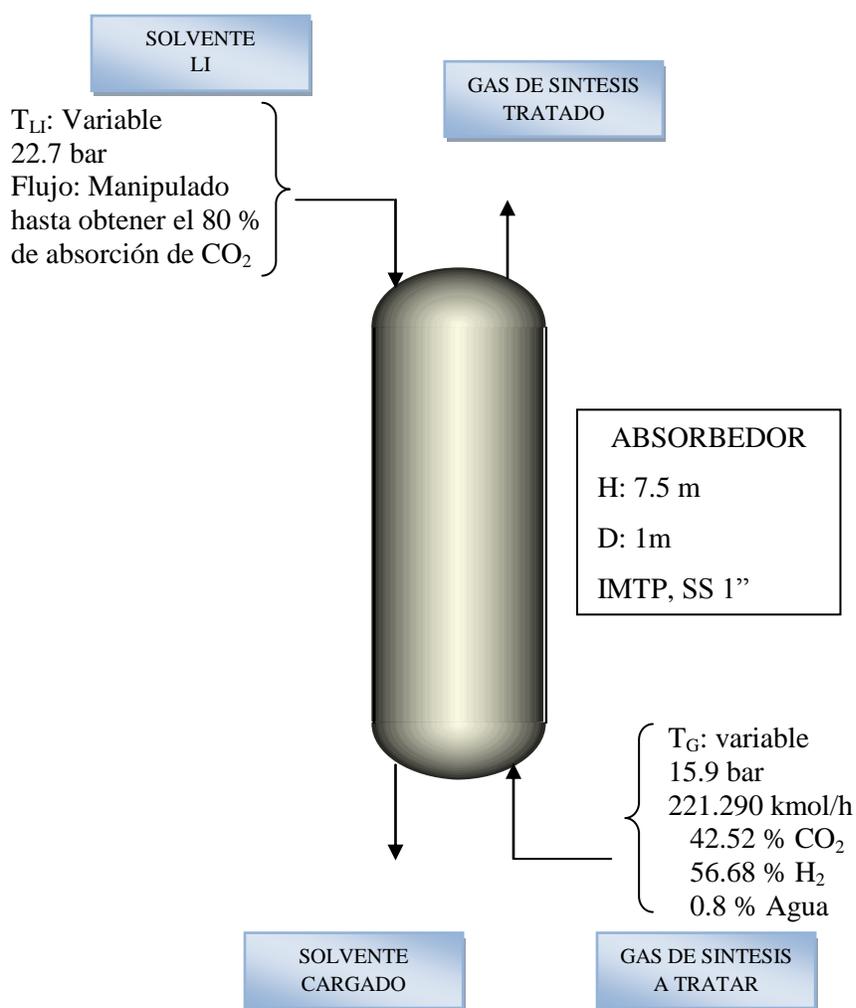
<sup>a)</sup>(121)    <sup>b)</sup>(122)

Como hemos señalado con anterioridad, la simulación de un proceso de absorción en modo de no equilibrio toma en cuenta la desviación del equilibrio de fases mediante la inclusión de fenómenos de transferencia de masa. Para representar estos fenómenos, a menudo se hace uso de correlaciones de transferencia de masa que son desarrolladas de forma empírica. El simulador ASPEN PLUS V7.2 contiene 3 correlaciones para el cálculo del coeficiente de transferencia de masa y el área interfacial para empaques aleatorios; estas son la de *Onda et. al* (123), *Bravo y Fair* (124) y *Billet y Schultes* (125).

La correlación de *Billet* es la más moderna y tiene una base semiteórica, sin embargo, tiene la desventaja que no está generalizada de modo que contiene constantes específicas para cada tipo de empaque y desafortunadamente el trabajo de *Billet* no contempla el empaque IMTP. Por otro lado, la correlación de *Bravo y Fair* fue desarrollada para sistemas de destilación por lo cual no es muy apropiada para su uso en procesos de absorción. La correlación de *Onda et. al* está generalizada y fue desarrollada empíricamente mediante la correlación de datos obtenidos para diferentes sistemas gas-liquido; por tales razones se seleccionó la correlación de *Onda et. al* en este trabajo.

Para los cálculos hidráulicos fue utilizada la correlación proporcionada por *NORTON* (126), que es el proveedor del empaque IMTP; esta correlación se encuentra incorporada en ASPEN PLUS V7.2.

El proceso de absorción depende fuertemente de la temperatura, variable que afecta al equilibrio entre fases además de modificar propiedades tales como la viscosidad y la densidad que afecta considerablemente a la difusión; por tal motivo en primera instancia se realizó un análisis de sensibilidad en el cual se varió la temperatura de entrada tanto del solvente como del gas con la restricción interna de variar el flujo del solvente hasta alcanzar el 80 % de absorción del CO<sub>2</sub>. En la Figura 5.3 se muestra el diagrama de flujo del proceso simulado y en el Apéndice E se presenta el reporte del resumen de la información de entrada (*input summary*) requerida por ASPEN PLUS para llevar a cabo la simulación; el ejemplo de este reporte corresponde al caso en que se usa el [emim][Tf<sub>2</sub>N] en congruencia con el esquema de la Fig. 5.3.

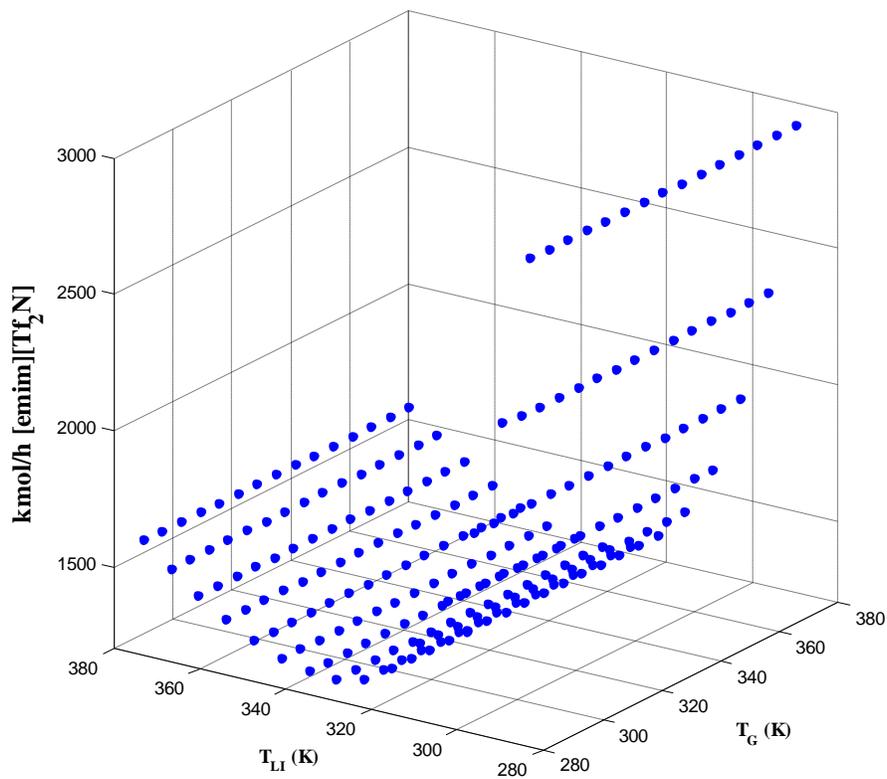


**Fig. 5.3** Diagrama de flujo del proceso de absorción simulado.

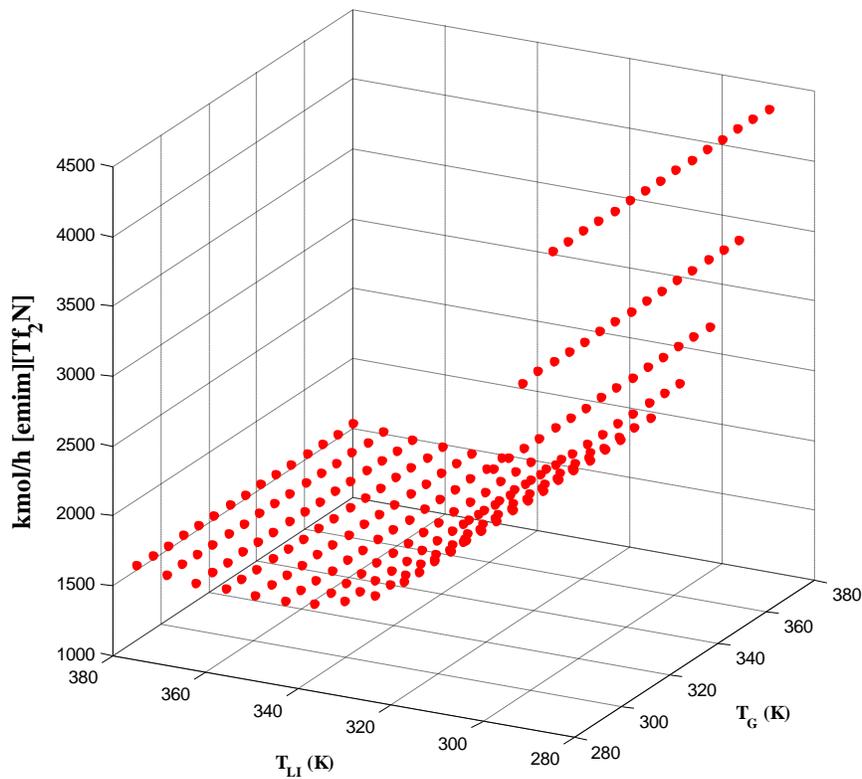
En las Figuras 5.4 y 5.5 se muestran los resultados del análisis de sensibilidad; se puede ver claramente que la temperatura de entrada del gas de síntesis no tiene una influencia importante en la optimización del flujo de solvente necesario para tener el 80 % de absorción del CO<sub>2</sub>. Por tal motivo, se repitió el análisis de sensibilidad pero en esta ocasión únicamente se analizó la influencia de la variación de la temperatura de entrada del solvente y la temperatura de entrada del gas se mantuvo a 45°C igual que en el caso base.

En la Figura 5.6 se muestran los resultados del análisis de sensibilidad para la variación de la temperatura del LI. Para el caso de la absorción con [emim][Tf<sub>2</sub>N], el menor flujo de solvente necesario para alcanzar el 80 % de absorción se obtuvo a una temperatura aproximadamente igual a 335 K con un valor del flujo molar del [emim][Tf<sub>2</sub>N] de 1201.7 kmol/h (4.703x10<sup>5</sup> kg/h); sin embargo, a tales condiciones de flujo el análisis hidráulico reporta un porcentaje de inundación del 158.18 %. Por otro lado, cuando se usa como solvente al [bmim][Tf<sub>2</sub>N] el flujo óptimo de solvente tiene un valor de 1472.8 kmol/h (6.177x10<sup>5</sup> kg/h) a una temperatura de 347.86 K y un porcentaje de inundación de 195.59 %.

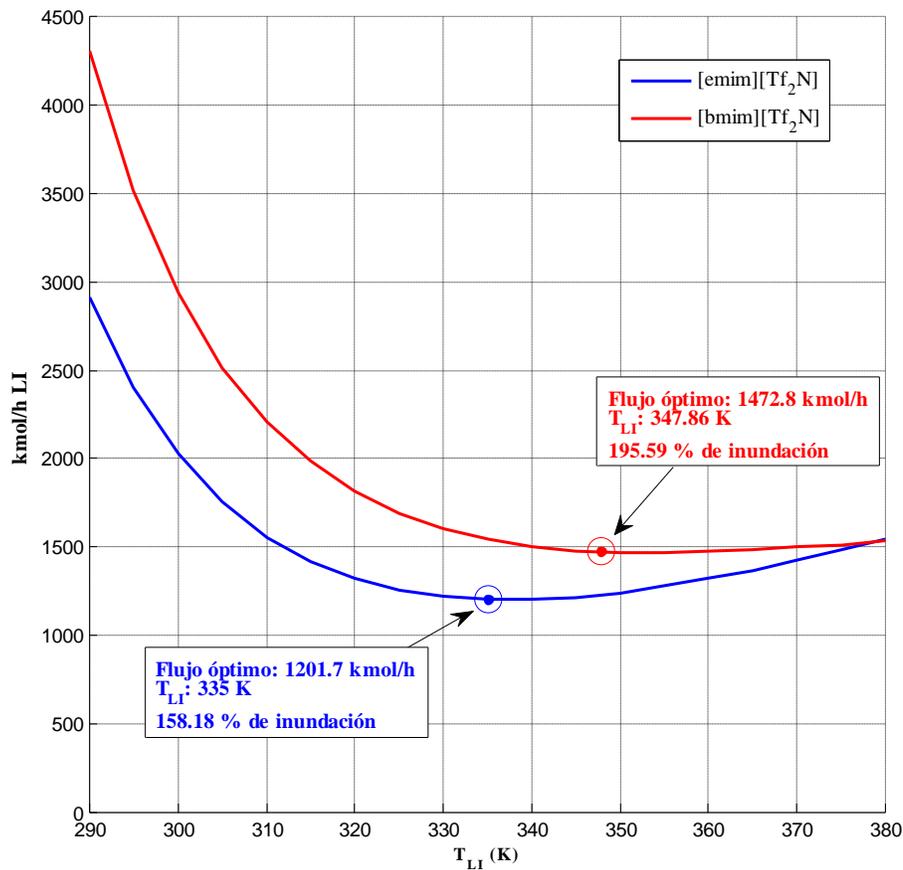
El comportamiento parabólico de la variación del flujo necesario para obtener el 80 % de absorción a medida que cambia la temperatura es resultado del balance entre los fenómenos de difusión y de equilibrio entre fases; esto es, a bajas temperaturas, la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el LI es alta, sin embargo, la difusión se ve limitada debido a la alta viscosidad lo que causa que se opere muy lejos de un equilibrio de fases total. Por el contrario, a temperaturas más altas la viscosidad disminuye y esto permite acercarse más al equilibrio de fases, sin embargo, la solubilidad del CO<sub>2</sub> en equilibrio es menor. Consecuentemente, el menor flujo requerido para obtener el 80 % de la absorción del CO<sub>2</sub> corresponde al punto en el cuál existe un balance entre los fenómenos de difusión y el equilibrio termodinámico entre fases.



**Fig. 5.4** Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada del gas de síntesis y el [emim][Tf<sub>2</sub>N], con la restricción de alcanzar el 80 % de absorción de CO<sub>2</sub>

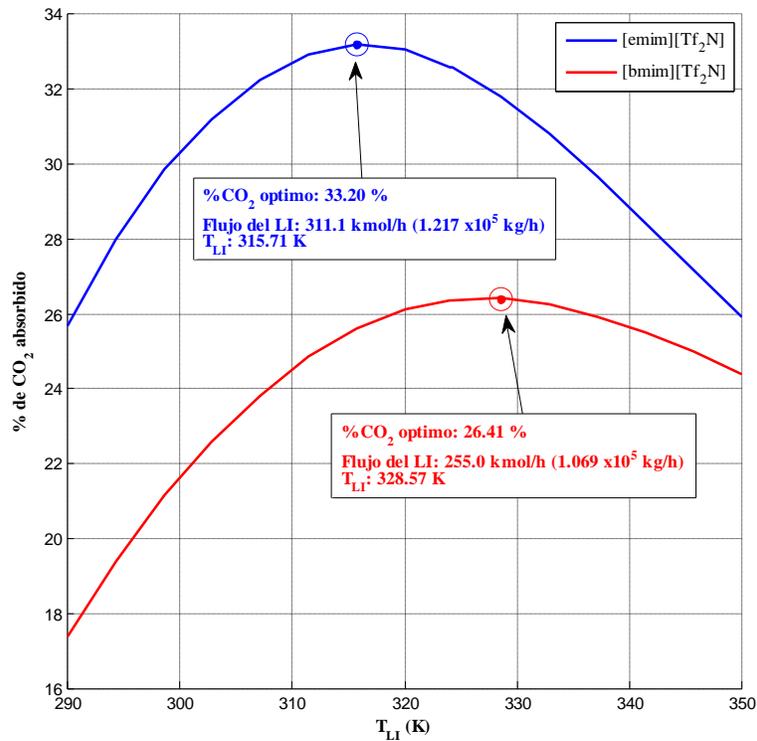


**Fig. 5.5** Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada del gas de síntesis y el [bmim][Tf<sub>2</sub>N], con la restricción de alcanzar el 80 % de absorción de CO<sub>2</sub>

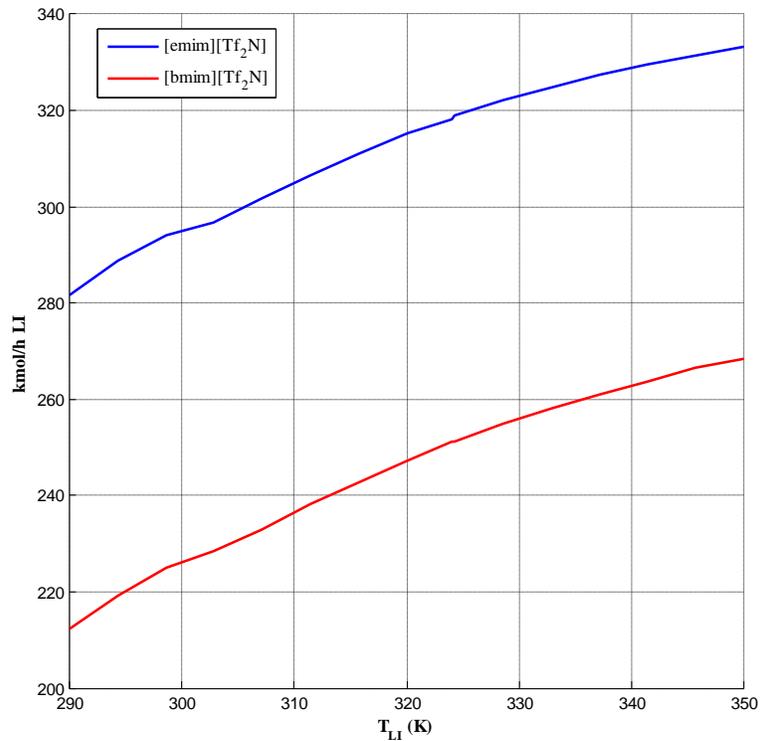


**Fig. 5.6** Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada del solvente, con la restricción de alcanzar el 80 % de absorción de CO<sub>2</sub>

Es importante destacar que los resultados mostrados anteriormente no son consistentes en la realidad porque los porcentajes de inundación mayores al 100 % son totalmente inexistentes. Estos valores simplemente son resultado de la extrapolación de las correlaciones utilizadas en el análisis hidráulico; a pesar de lo anterior, los valores del porcentaje de inundación resultantes nos indican que antes de llegar a las condiciones del flujo óptimo la columna de absorción queda inundada, por tal razón se planteó una nueva metodología para la optimización del absorbedor. Esta nueva metodología consiste en cambiar el criterio interno que consistía en variar el flujo de solvente hasta alcanzar el 80 % de absorción del CO<sub>2</sub>; en lugar de ello, se consideró variar el flujo del solvente hasta operar al 80 % de inundación que heurísticamente es un límite superior aceptable para la operación de torres empacadas. Con esa configuración se procedió entonces a efectuar una optimización en donde se maximizó la captura de CO<sub>2</sub> respecto a la temperatura de entrada del solvente; en las Figuras 5.7 y 5.8 se muestran los resultados de esta optimización.



**Fig. 5.7** Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada de los LIs, con la restricción de operar con un máximo de 80% de inundación



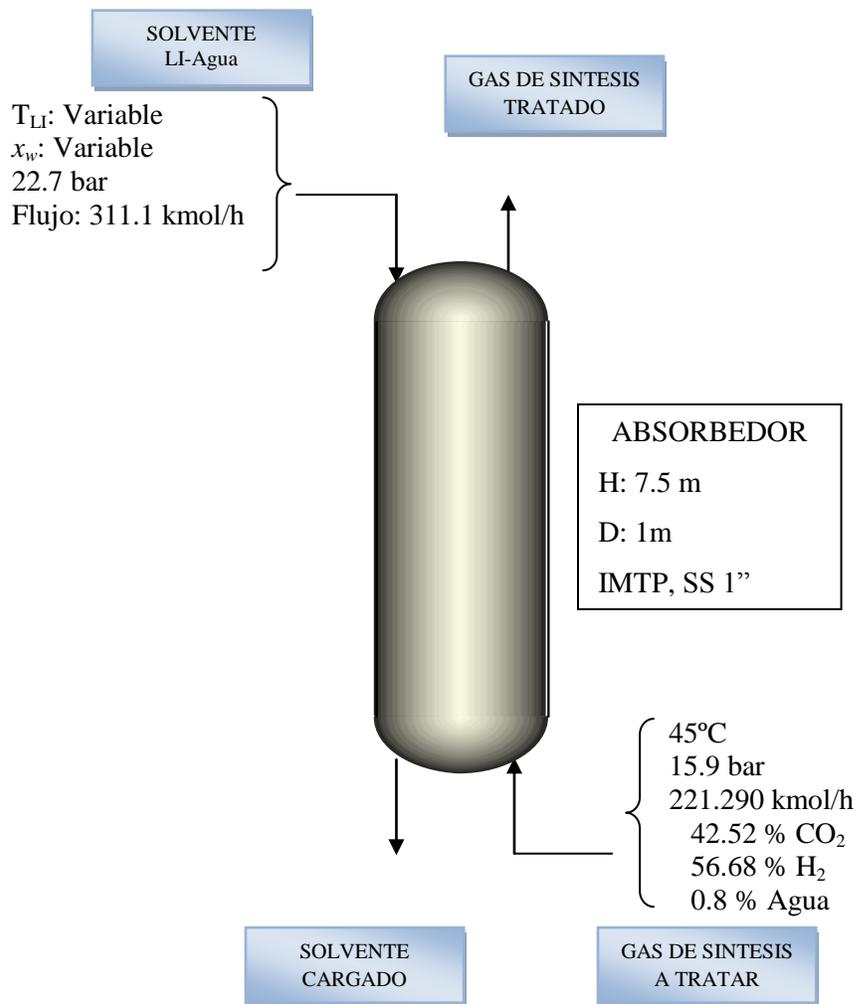
**Fig. 5.8** Flujo de los LIs en función de la temperatura de entrada de estos, requerido para operar a un 80 % de inundación

## 5.2 INFLUENCIA DEL AGUA COMO COSOLVENTE

Estudios previos existentes en la literatura (1), han mostrado que mezclas de LIs basados en el anión  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  en combinación con pequeñas cantidades de agua presentan una solubilidad del  $\text{CO}_2$  parecida a la que ocurre en los mismos LIs puros.

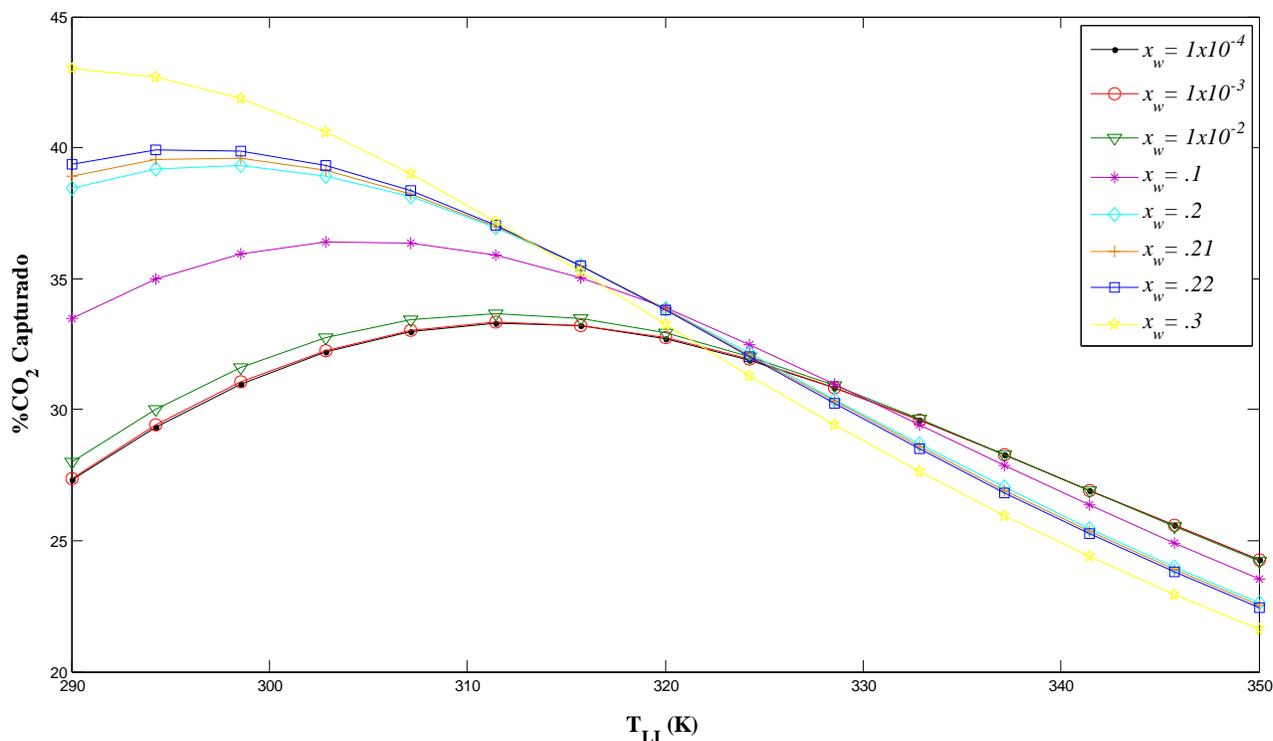
Incluso para algunos casos y en ciertas proporciones de agua, la adición de este cosolvente puede mejorar la solubilidad del  $\text{CO}_2$  (1); en cambio, por otra parte la presencia de agua en los LIs sí tiene un efecto notable en la reducción de la viscosidad, factor que es muy importante a la hora de aplicarlo a escala industrial ya que el decremento de la viscosidad provoca una disminución en los costos de bombeo necesarios para el manejo de dicho fluido. Además, la reducción de la viscosidad del solvente utilizado en el proceso de absorción contribuye al mejoramiento en la difusión del soluto lo que permite incrementar la eficiencia del proceso de absorción.

Para estudiar la influencia que tiene la presencia de agua en el LI  $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  sobre el desempeño del proceso de absorción de  $\text{CO}_2$  se realizó un análisis de sensibilidad; para tal análisis se fijó el flujo del solvente que ahora es una mezcla LI-Agua a un valor de 311.1 kmol/h, recordando que este valor en conjunto con la temperatura de 315.71 K representan las condiciones de operación óptimas para el proceso de absorción con  $[\text{emim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  puro. El análisis de sensibilidad consiste en variar la temperatura de solvente incluyendo la temperatura de 315.71 K, repitiendo este esquema para diferentes valores fijos de concentración de agua en la mezcla de solvente. En la Fig. 5.9 se presenta el diagrama de tal análisis de sensibilidad.



**Fig. 5.9** Diagrama de flujo del proceso de absorción simulado para el estudio de la influencia del agua como cosolvente en los LIs.

En la Fig. 5.10 se muestran los resultados del análisis de sensibilidad; en ellos se puede visualizar que a medida que el contenido de agua en el solvente aumenta, el % de  $\text{CO}_2$  máximo se desplaza hacia temperaturas más bajas. Esto es comprensible porque la solubilidad en equilibrio aumenta a medida que desciende la temperatura, sin embargo, la desviación del equilibrio de fases se hace más pronunciada a bajas temperaturas debido al incremento en la viscosidad del fluido que repercute en la velocidad de difusión del soluto. La inclusión de agua entonces causa que la viscosidad del LI descienda y entonces permita operar cada vez más cerca de un equilibrio de fases total.



**Fig. 5.10** Análisis de sensibilidad respecto a la variación de la temperatura de entrada del LI a diferentes composiciones de agua.

Para la temperatura de 315.71 K, se encontró que la mayor captura de CO<sub>2</sub> se presenta cuando la concentración molar de agua en la mezcla solvente es de 0.21 con un % de CO<sub>2</sub> absorbido de 35.5 que es ligeramente mayor al obtenido para el caso del [emim][Tf<sub>2</sub>N] puro. Los resultados obtenidos ratifican la hipótesis de que la adición de agua al LI [emim][Tf<sub>2</sub>N] mejora el proceso de absorción de CO<sub>2</sub>, muy probablemente debido al aumento en la velocidad de difusión del CO<sub>2</sub> en un medio menos viscoso, sin embargo, la cantidad de agua que puede mezclarse con el LI está acotada debido a dos factores: por un lado, sucede que a medida que crece la concentración de agua en la mezcla solvente se puede llegar a un punto en el cual la cantidad de agua contenida sea lo suficientemente grande como para dominar el proceso de absorción es decir que la presencia del LI no tenga mucha influencia, por otra parte, la cantidad máxima de agua está restringida al punto en el cual empieza ocurrir inmiscibilidad y por consecuencia la aparición de una fase rica en agua.

Una optimización rigurosa de la concentración de agua más apropiada dependerá de varios factores económicos que deben balancearse; por ejemplo, de acuerdo a los resultados de la Fig. 5.10, a mayores contenidos de agua es posible obtener rendimientos más altos de absorción de CO<sub>2</sub> hacia temperaturas más bajas, sin embargo, esto implica que se eleven los costos de refrigeración y bombeo. Aunado a lo anterior, la energía necesaria para la regeneración del solvente se verá incrementada debido a la presencia del agua que además por ser un compuesto volátil será necesaria su recuperación de la fase gaseosa separada.

Factores como los anteriores deberán tomarse en cuenta para la determinación de las condiciones de operación óptimas para el uso de la mezcla LI-Agua como medio de captura del CO<sub>2</sub>.

Es muy importante destacar que los resultados obtenidos de este análisis de sensibilidad deben de ser tomados de forma cautelosa ya que como se presentó en el Capítulo 4, el modelado del equilibrio de fases para el sistema LI-Agua fue llevado a cabo utilizando datos experimentales únicamente a la temperatura de 353.15 K, por tal razón es evidente que las capacidades extrapolativas del modelo de solubilidad son limitadas, por tanto resulta prudente la verificación de estos resultados en un futuro cuando se disponga de mayor información experimental.

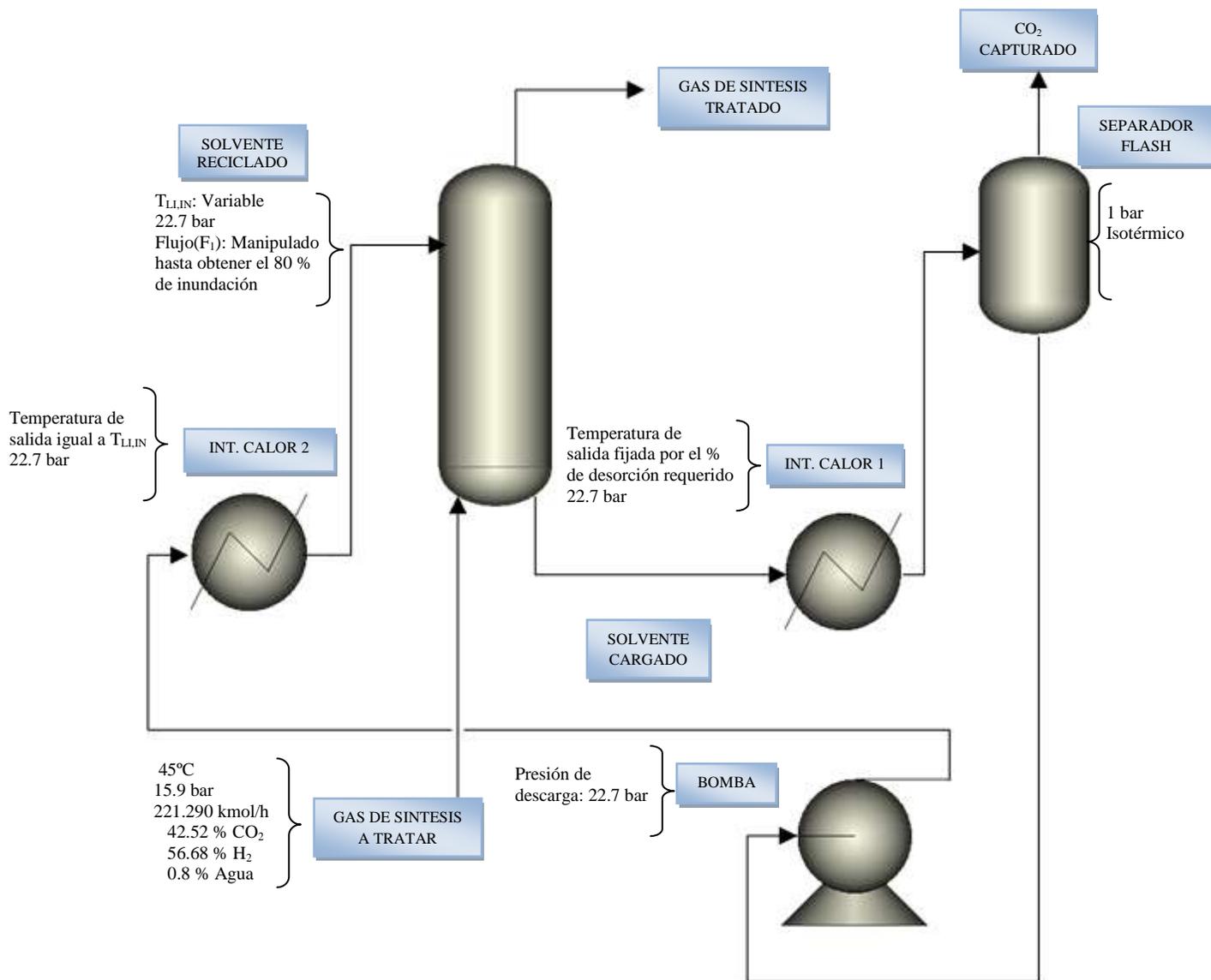
Por otra parte, cabe mencionar que se exploró dentro de ASPEN PLUS el comportamiento del equilibrio de fases a altas concentraciones de agua, llegando hasta el límite de una solución diluida de LI en agua y en ningún punto durante la simulación se detectó la presencia de otra fase líquida; dicha presencia de dos fases líquidas es bien conocida y ha sido estudiada por diferentes autores (127), (52). Tales indicios dan muestra de una probable imprecisión sobre los resultados obtenidos; el objetivo de presentar dicho análisis es más bien sugerir una metodología preliminar que pueda aplicarse en un futuro cuando exista mayor disponibilidad de datos experimentales para el equilibrio de fases del sistema LI-Agua.

### 5.3 SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN DEL ABSORBEDOR ACOPLADO AL SISTEMA DE REGENERACIÓN

Uno de los aspectos que tienen gran impacto asociados al costo económico de un proceso de absorción es la capacidad de reciclar el solvente para su futura reutilización sin pérdidas en la eficiencia de captura del gas; con esto se disminuye la contaminación y se reducen los costos de operación. Es importante destacar que esta etapa representa una de las grandes desventajas en el uso de soluciones amónicas cuya energía necesaria para la limpieza del solvente cargado de CO<sub>2</sub> puede en algunos casos llegar a representar hasta el 70 % del costo total de la operación de la unidad de captura de CO<sub>2</sub>. (56)

En este trabajo, se propone la regeneración del líquido iónico cargado por medio de un sistema de separación “flash”; la razón de elegir esta estrategia es debido al aprovechamiento de una de las principales cualidades que poseen los LIs: tal cualidad corresponde a la presión de vapor extremadamente baja que poseen, esta característica permite que se desprendan fácilmente los compuestos volátiles contenidos en el LI por medio de la reducción de la solubilidad de ellos en el LI provocada por un aumento en la temperatura y la disminución de la presión sobre el sistema. La presión de vapor casi nula de los LIs impide la pérdida del mismo hacia la fase gaseosa separada; además de ello, el sistema de separación flash requiere de una infraestructura simple a nivel industrial.

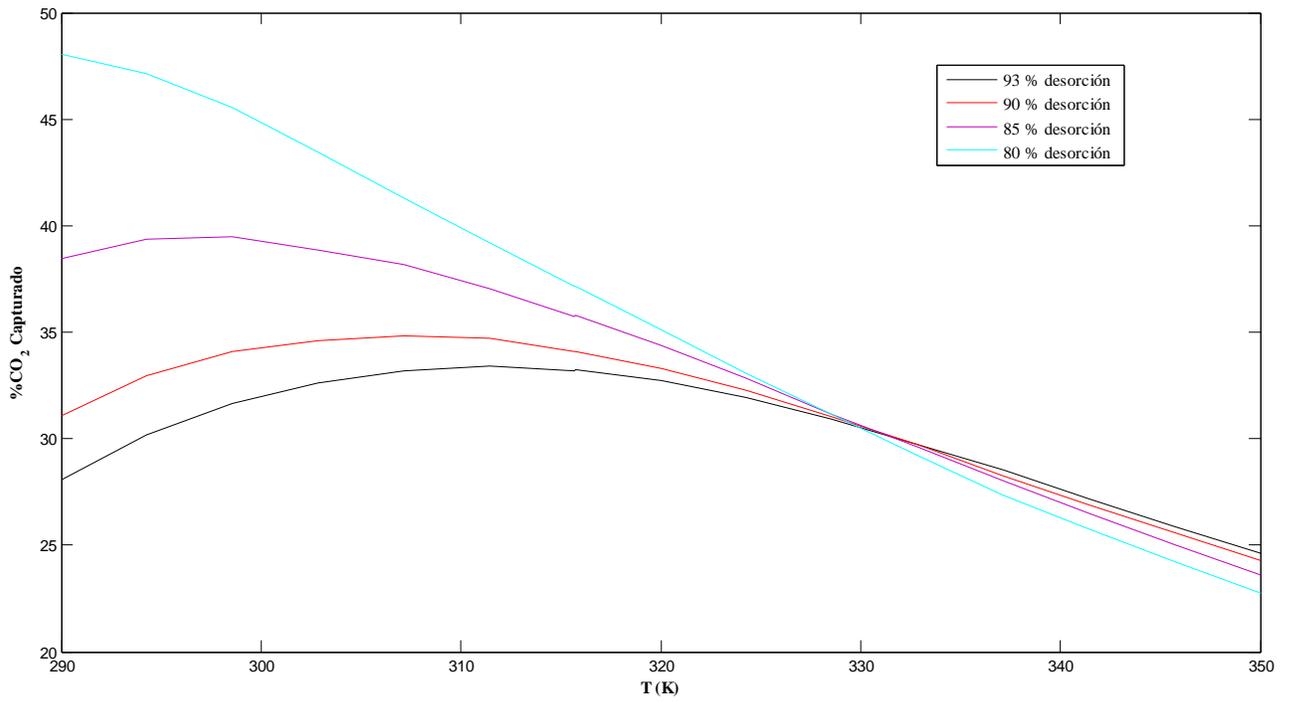
El diagrama completo del circuito de absorción acoplado a la unidad de reciclado del solvente se muestra en la Fig. 5.11. El sistema comprende del absorbedor seguido de un intercambiador de calor que acondiciona la solución cargada antes de entrar al separador “flash”, el separador “flash” es isotérmico y opera a una presión de 1 bar, la temperatura de salida de la solución que pasa por el intercambiador de calor previo al “flash” está determinada por el porcentaje de desorción de CO<sub>2</sub> deseado a la salida del separador “flash”. Una vez removido el CO<sub>2</sub> del solvente, éste es pasado a través de una bomba para llevarlo a la presión de 22.7 bar y por último el LI limpio es enfriado para nuevamente ser reutilizado en el absorbedor.



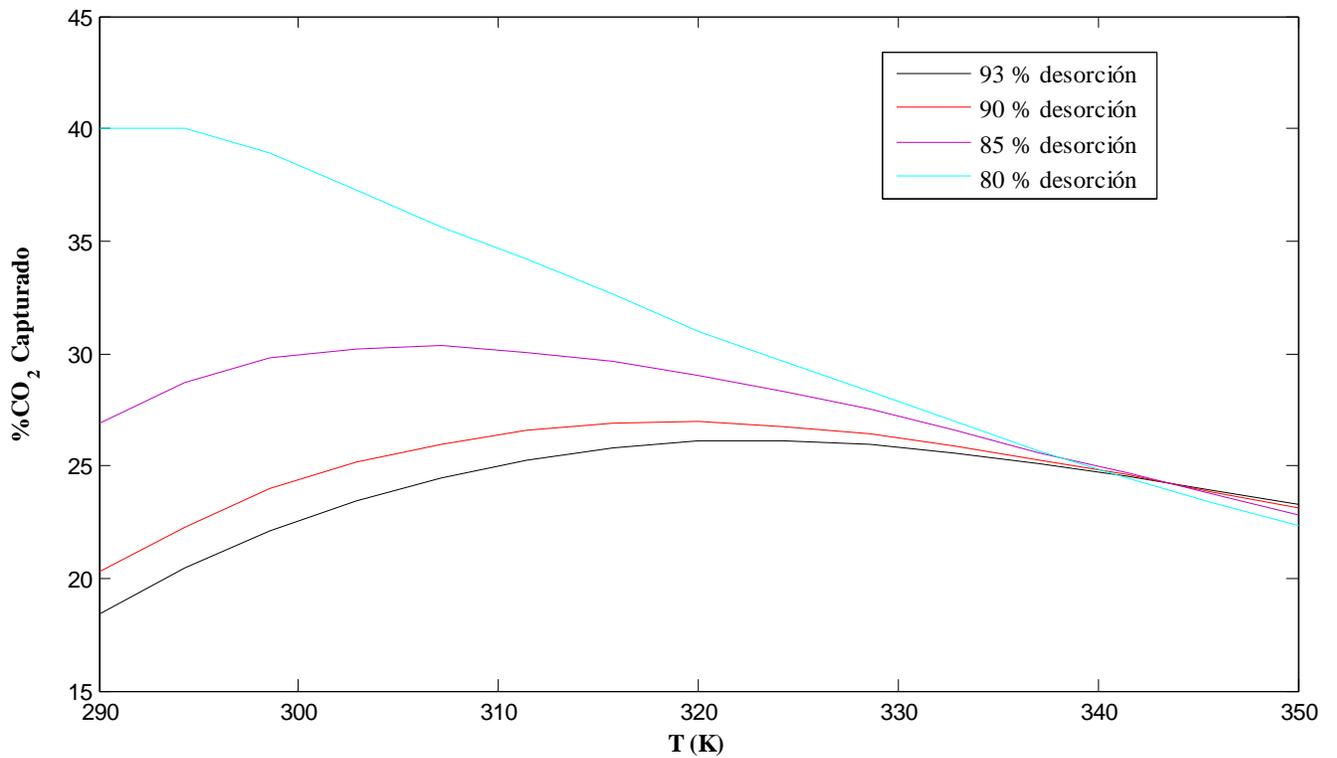
**Fig. 5.11** Diagrama de flujo para el análisis de sensibilidad del proceso de absorción acoplado a la unidad de regeneración del solvente.

El objetivo de esta etapa de estudio consiste en explorar, a través de la simulación en régimen estacionario, las condiciones de estado óptimas para la operación del sistema de absorción de  $CO_2$  en conjunto con la unidad de limpieza del solvente. De esta forma, se pretende maximizar la captura de  $CO_2$  en dicho esquema; para tal propósito, en principio se planteó un análisis de sensibilidad en el cual se varió la temperatura del solvente a la entrada del absorbedor conservando la restricción de manipular el flujo del solvente hasta llegar al 80 % de inundación. Este proceso se repitió para diferentes valores fijos del porcentaje de desorción del  $CO_2$  en la unidad de regeneración.

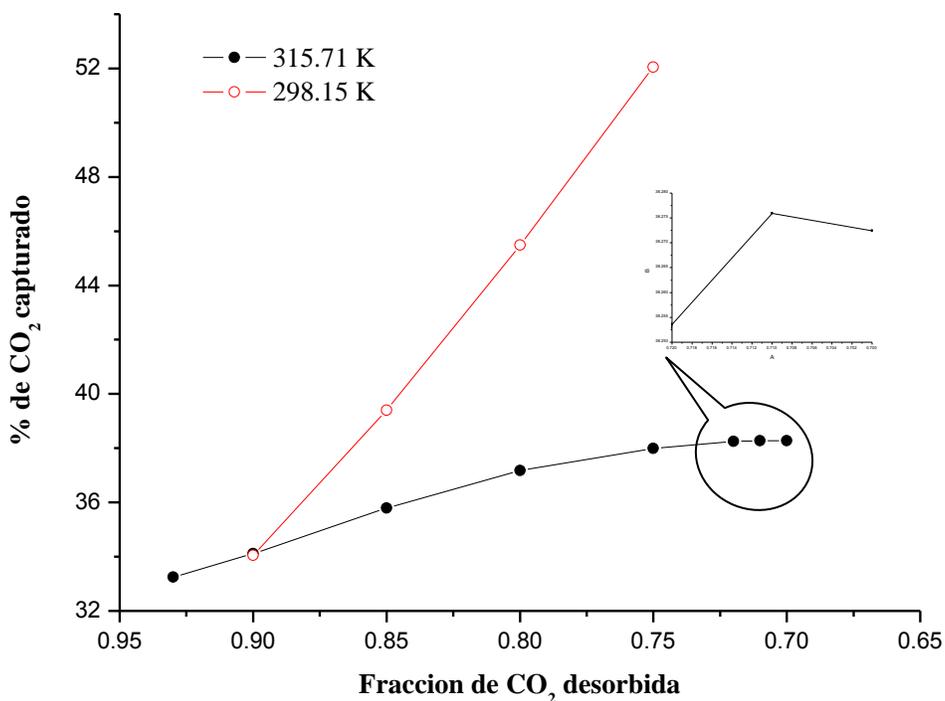
En las Fig. 5.12 y 5.13 se presentan algunos resultados, en ellos se observa la variación del %CO<sub>2</sub> capturado en función de la temperatura de entrada del solvente. En dichas graficas se aprecia un comportamiento análogo al que resultó del estudio de la influencia del contenido de agua en el [emim][Tf<sub>2</sub>N], es decir, tanto en la Fig. 5.12 como en la 5.13, el porcentaje máximo de captura de CO<sub>2</sub> se desplaza a hacia temperaturas menores en combinación con porcentajes de desorción de CO<sub>2</sub> menores durante la regeneración del solvente. Esto es comprensible desde un punto de vista similar al caso del efecto del agua; en este caso al haber menos remoción de CO<sub>2</sub> durante la limpieza del LI, la presencia de un soluto volátil como el CO<sub>2</sub> reduce la viscosidad del LI. Por tanto, al ser el medio de captura menos viscoso, la difusión del CO<sub>2</sub> aumenta, pudiéndose alcanzar un estado más cercano a un equilibrio de fases total. Aunque la presencia del CO<sub>2</sub> parece benéfica, esto es sólo hasta cierto límite de concentración del CO<sub>2</sub>, ya que es claro que si la cantidad de CO<sub>2</sub> presente en el medio de absorción es grande, bastaría una pequeña cantidad de CO<sub>2</sub> absorbido para alcanzar la saturación del solvente lo que repercutiría en una baja captura neta del CO<sub>2</sub>. Esto se puede apreciar más fácilmente si analizamos la variación del % de captura para diferentes porcentajes de desorción, todo esto a temperatura fija. En las Fig. 5.14 y 5.15 se muestran estos resultados del análisis efectuado para él [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] respectivamente, las temperaturas contempladas para este estudio fueron de 315.71 K para él [emim][Tf<sub>2</sub>N] y 328.57 K para él [bmim][Tf<sub>2</sub>N] recordando que estas temperaturas resultaron del proceso de optimización realizado en la sección 3.2 (Fig. 5.7) para el caso del absorbedor solo, además se incluyó la isoterma de 298.15 K para ambos LIs. En estas gráficas se puede apreciar que tanto para la isoterma de 315.71 K como la de 328.57 existe un punto en donde él % de CO<sub>2</sub> es máximo, es decir hasta ese punto la presencia de CO<sub>2</sub> en el solvente tratado resulta benéfico. Si se continúa disminuyendo la cantidad de CO<sub>2</sub> desorbido, entonces el efecto es contraproducente y la presencia de una cantidad tan grande de CO<sub>2</sub> en el medio de absorción afecta a la captura del mismo CO<sub>2</sub>. Cabe señalar que para la isoterma de 298.15 K no se alcanzó a encontrar el punto máximo de captura de CO<sub>2</sub>, esto debido a problemas de convergencia en el simulador.



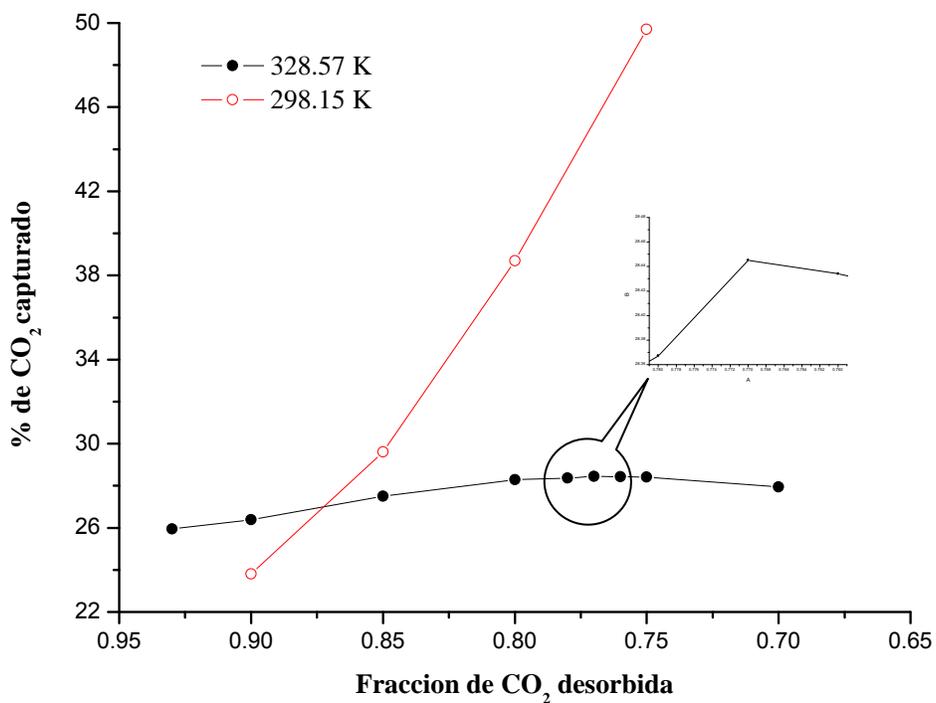
**Fig. 5.12** Análisis de sensibilidad del % de CO<sub>2</sub> capturado respecto a la variación de la  $T$  de entrada del [emim][Tf<sub>2</sub>N] para varios porcentajes de desorción en la unidad de regeneración del LI.



**Fig. 5.13** Análisis de sensibilidad del % de CO<sub>2</sub> capturado respecto a la variación de la  $T$  de entrada del [bmim][Tf<sub>2</sub>N] para varios porcentajes de desorción en la unidad de regeneración del LI.



**Fig. 5.14** Variación isotérmica del % de CO<sub>2</sub> capturado en función de la fracción de CO<sub>2</sub> desorbido del [emim][Tf<sub>2</sub>N]



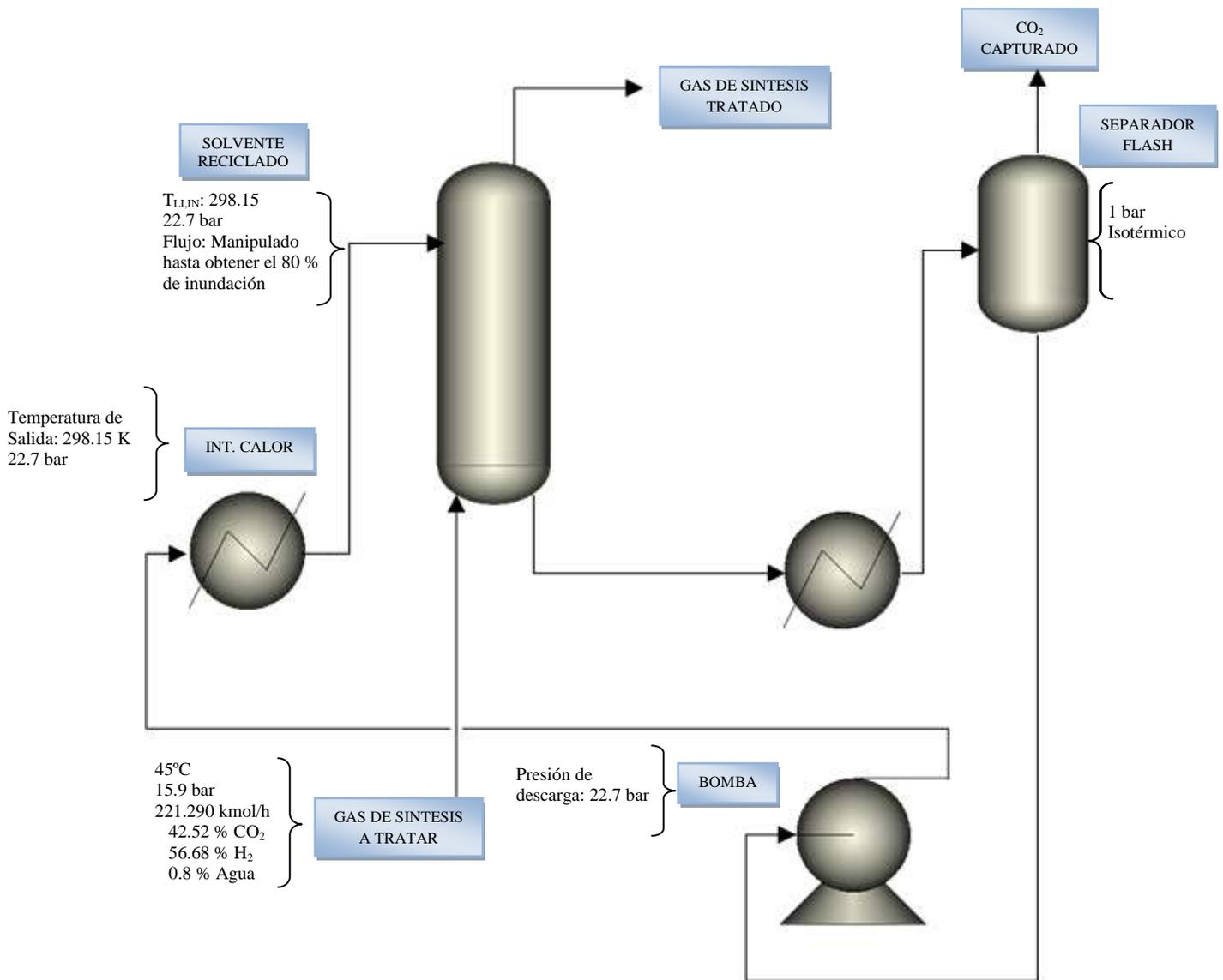
**Fig. 5.15** Variación isotérmica del % de CO<sub>2</sub> capturado en función de la fracción de CO<sub>2</sub> desorbido del [bmim][Tf<sub>2</sub>N]

Volviendo a las Fig. 5.12 y 5.13, se ha confirmado que el % de CO<sub>2</sub> máximo se desplaza hacia temperaturas bajas en conjunto con porcentajes de desorción de CO<sub>2</sub> menores. Aunque el menor porcentaje de desorción explorado en el análisis de sensibilidad fue del 80 % por razones de convergencia en el simulador, resulta lógico pensar que aunque se podrían alcanzar capturas más grandes de CO<sub>2</sub> operando a temperaturas más bajas y porcentajes de desorción menores, esto conlleva varias limitantes: una radica en el punto de congelación del solvente, por otro lado, como ya lo hemos mencionado en repetidas ocasiones, es posible que en algún punto la presencia de concentraciones muy elevadas de CO<sub>2</sub> en el solvente tratado inhiba la absorción del CO<sub>2</sub> ya que se opera cerca del punto de máxima solubilidad del CO<sub>2</sub> en el medio de captura.

Aunque es cierto que la tendencia de las Figuras 5.12 y 5.13 muestra que a menores temperaturas en combinación con menores porcentajes de desorción del CO<sub>2</sub>, se obtienen mayores porcentajes de captura de CO<sub>2</sub>, por otro lado, existe el inconveniente de que a bajas temperaturas la viscosidad del solvente es mayor, incrementando considerablemente los costos energéticos asociados con los intercambiadores de presión para el manejo del fluido, además de que se requieren de unidades de refrigeración. Por tal motivo una optimización más rigurosa debe de comprender tales rubros.

En este trabajo se propone un esquema simplificado para la elección de las condiciones de operación (Fig. 5.16); tal esquema incluye las siguientes restricciones adicionales:

- Operar el solvente a la entrada del absorbedor a temperatura ambiente; para este trabajo se consideró un valor típico de 298.15 K, aunque resulta pertinente mencionar que la temperatura ambiente quedará sujeta a las condiciones geográficas específicas del área en donde se encuentra ubicada la planta de captura de CO<sub>2</sub>.
- Eliminar el intercambiador de calor utilizado para el acondicionamiento previo a la entrada del separador flash.



**Fig. 5.16** Diagrama de flujo para la simulación del proceso de absorción acoplado a la unidad de regeneración del solvente bajo la propuesta del esquema simplificado.

Las consideraciones enlistadas previamente surgen de la experiencia operativa a nivel industrial, en la cual por lo general se suele preferir la operación a condiciones ambientales la cual tiene como beneficios un control de procesos más sencillo y robusto, una reducción en los requerimientos de refrigeración o calentamiento y reducción de costos en los sistemas de aislamiento. Por otra parte, la segunda consideración implica la eliminación del equipo de intercambio de calor, esto reduce los costos iniciales de inversión de equipos, reducción de servicios requeridos por tal unidad como vapor, agua de

calentamiento o agua de enfriamiento además que se eliminan los gastos de mantenimiento. Una vez más se recalca que ésta es una propuesta muy simplificada basada más que en un cálculo formal, en reglas heurísticas tomadas de la experiencia; sin embargo, al elaborar una ingeniería de detalle lo más conveniente es realizar una optimización más rigurosa que incluya aspectos económicos.

La Tabla 5.3 muestra los resultados del % de captura de CO<sub>2</sub> logrado tanto para el caso en que se utiliza [emim][Tf<sub>2</sub>N] como para él [bmim][Tf<sub>2</sub>N], bajo el esquema de la Fig. 5.16, así como el grado de desorción obtenido.

**Tabla 5.3** Resultados obtenidos de la simulación del proceso de absorción acoplado a la unidad de regeneración del solvente bajo la propuesta del esquema simplificado.

LI	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]
T <sub>LI,IN</sub> (K)	298.15	298.15
F <sub>1</sub> (kmol/h)	415.00	344.38
TFlash (K)	303.32	302.75
x <sub>IL</sub>	0.787	0.748
x <sub>H2O</sub>	0.192	0.229
x <sub>CO2</sub>	0.021	0.023
x <sub>H2</sub>	4.33x10 <sup>-6</sup>	4.62 x10 <sup>-6</sup>
%CO <sub>2</sub> capturado	42.97	36.55
x <sub>CO2</sub> gas tratado	0.301	0.323

## 5.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS DE LA SIMULACIÓN Y OPTIMIZACIÓN

Los cálculos de absorción basados en velocidades de transferencia de masa para columnas empacadas ofrecen a los ingenieros de proceso un enfoque más riguroso y realista para simular y evaluar el desempeño de una columna de absorción que el enfoque tradicional basado en etapas de equilibrio (128).

Las bases matemáticas y físicas fundamentales para la aplicación del método de no-equilibrio se encuentran bien establecidas, sin embargo, también es cierto que actualmente existen algunas restricciones y limitaciones para la aplicación exitosa de dicho método, entre las más importantes se encuentra el hecho de que no existen correlaciones de transferencia de masa que estén basadas en principios fundamentales y que tengan la capacidad de predecir el comportamiento de cualquier material de empaque. Por el contrario, las correlaciones existentes hasta ahora se basan en el desarrollo de ecuaciones totalmente empíricas o en el mejor de los casos semiempíricas y que sólo son aplicables a los sistemas de flujo que se estudiaron, por tal motivo se requiere un trabajo experimental formal a nivel planta piloto sobre el desempeño (hidráulico y de transferencia de masa) de varios empaques aleatorios y estructurados durante la absorción de CO<sub>2</sub> usando LIs.

Es importante resaltar que los resultados mostrados a lo largo de este capítulo fueron efectuados haciendo uso de la correlación de *Onda et al.* (123), sin embargo en el desarrollo original de esta correlación no se contempló al empaque IMTP. Por tal razón, es recomendable la futura validación experimental de estos resultados, ya que podría existir alguna imprecisión sobre los valores obtenidos a través de este modelo de transferencia de masa. Para ilustrar lo anterior se realizó un experimento: se simuló el proceso de absorción utilizando al [emim][Tf<sub>2</sub>N] presentado en la Sección 3.2 para la temperatura de 315.7 K; esta simulación se llevó a cabo para el empaque Berl de cerámica de 1 pulgada haciendo uso de la correlación de Onda y la de Billet and Schultes. La razón de elegir el empaque Berl se debe a que este material sí fue considerado durante el desarrollo de las correlaciones de Onda así como la de Billet y Schultes (125), de modo que las constantes específicas que requieren estos modelos se encuentran disponibles en la literatura. En la Tabla 5.4 se muestran los resultados de las simulaciones.

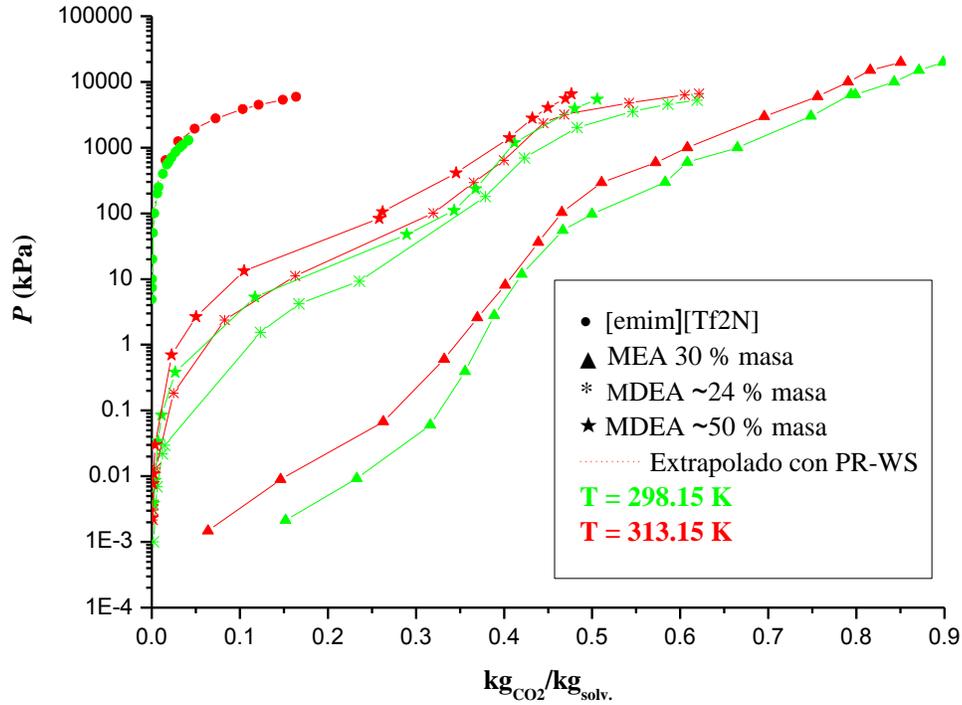
**Tabla 5.4** Tabla comparativa de los resultados obtenidos de la simulación del proceso de absorción de CO<sub>2</sub> para el empaque Berl, mediante la correlación de transferencia de masa de Onda y Billet y Schultes.

Correlación de transferencia de masa	Onda	Billet and Schultes
Flujo de [emim][Tf <sub>2</sub> N]	267	267
% de inundación max	80	80
% CO <sub>2</sub> absorbido	30.08	35.49

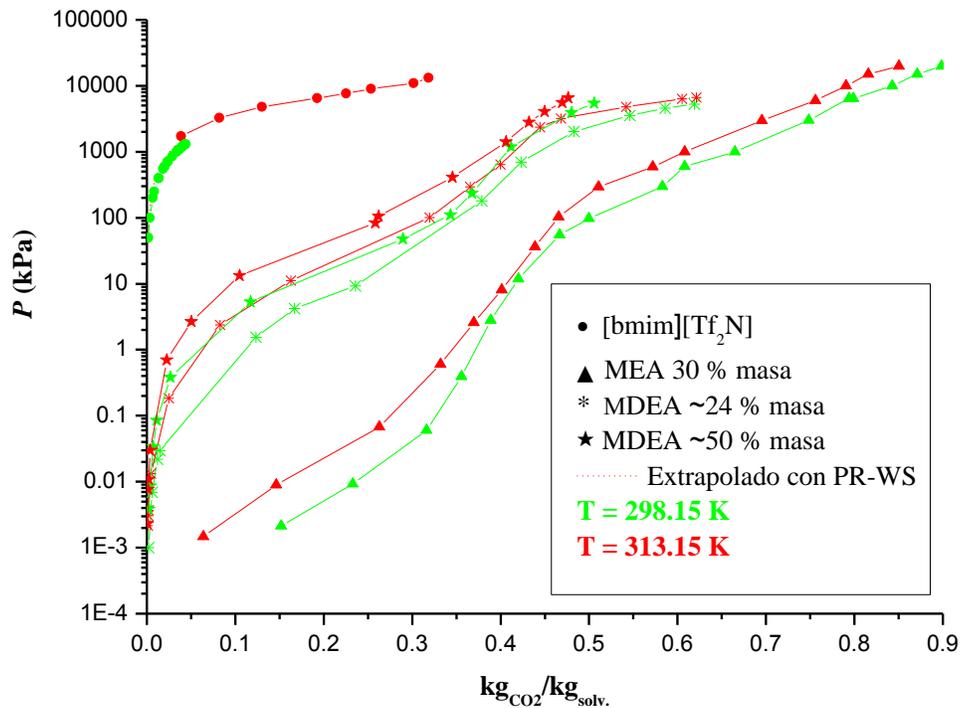
Los porcentajes de CO<sub>2</sub> absorbidos reportados en la Tabla 5.4 difieren considerablemente entre los resultados obtenidos mediante distintas correlaciones. Por tanto, cuando se efectúa una simulación en modo de no-equilibrio lo más conveniente consiste en el uso de correlaciones de transferencia de masa específicas para el material usado, o en otra instancia por lo menos la validación del modelo de transferencia de masa para así tener mayor certeza de la precisión de los resultados.

Aunque está documentado que la correlación de Billet and Schultes para muchos casos arroja resultados más realistas, no fue posible aplicar esta correlación a la simulaciones para el empaque IMTP debido a que el modelo requiere de algunas constantes específicas cuyos valores no se encuentran disponibles para este empaque. Además a falta de datos experimentales para el desarrollo de una correlación específica para el proceso de absorción de CO<sub>2</sub> en LIs, la única opción disponible fue la utilización de la correlación de Onda, de modo que una vez más se recomienda tomar los resultados de las simulaciones con el empaque IMTP de forma preliminar, esperando que en un futuro existan correlaciones generalizadas con mayor rango de aplicabilidad que incluyan al empaque IMTP o correlaciones específicas para el empaque IMTP, o en su caso la disponibilidad de datos experimentales que permitan el modelado de alguna correlación específica para el sistema aquí planteado.

Hasta este punto, los resultados obtenidos indican que los líquidos iónicos [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] tienen una capacidad de captura de CO<sub>2</sub>, mucho menor que la de una solución acuosa de MDEA al 40 %; esto tiene una explicación por varias razones encontradas: por un lado, como ya hemos aludido anteriormente, la alta viscosidad de los líquidos iónicos repercute en una baja cinética de absorción de CO<sub>2</sub> lo que causa que la operación del proceso de absorción se efectúe en condiciones lejanas al equilibrio de fases, por otra parte, se mostró al inicio de esta sección una comparación entre la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los líquidos iónicos [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] así como en soluciones amínicas. En dichas comparaciones se mostró que existe un punto en el cual la solubilidad del CO<sub>2</sub> empieza a ser mayor cuando se utiliza como solventes a los LIs, sin embargo, es justo reconocer que dicha aseveración, resultó ser engañosa debido a que, aunque efectivamente arriba de cierta presión parcial del CO<sub>2</sub> la solubilidad molar de este gas en los LIs es mayor que en las soluciones amínicas, el elevado peso molar de los LIs hace que la solubilidad en base másica del CO<sub>2</sub> en los LIs sea mucho menor que la que se presenta en las soluciones amínicas a las mismas condiciones de presión. Este razonamiento puede visualizarse con mayor facilidad en las Fig.5.17 y 5.18 en donde se muestra una comparación de la solubilidad del CO<sub>2</sub> en base másica para los LIs [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] así como en soluciones acuosas amínicas, claramente puede verse que para el amplio intervalo de presión considerado en las gráficas, la solubilidad del CO<sub>2</sub> en las soluciones amínicas es notablemente superior a la que ocurre con los LIs como solventes.



**Fig. 5.17** Comparación de la solubilidad en base másica del CO<sub>2</sub> entre soluciones amínicas y el [emim][Tf<sub>2</sub>N]



**Fig. 5.18** Comparación de la solubilidad en base másica del CO<sub>2</sub> entre soluciones amínicas y el [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (Para el [bmim][Tf<sub>2</sub>N] el color rojo representa la  $T$  de 313.3 K)

# Conclusiones y Recomendaciones

---

De los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que el uso de aminas como medio de captura de CO<sub>2</sub>, es superior a los LIs [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N], lo anterior debido a la lenta cinética de absorción derivada de la alta viscosidad de los LIs; esta alta viscosidad del medio de captura afecta al proceso de difusión del CO<sub>2</sub>, provocando que el proceso de absorción se lleve a cabo lejos del equilibrio de fases. Por otro lado también resulta importante destacar que a pesar de que la solubilidad del CO<sub>2</sub> en base molar en los LIs es más alta que en las aminas, cuando se transforma la solubilidad a base másica esta es superior para el caso del uso de las aminas MEA y MDEA.

Como aportaciones principales de este trabajo se destaca la presentación de una metodología de simulación y optimización del proceso de captura de CO<sub>2</sub> por absorción física, la cual es apropiada para el análisis de otros LIs que presentan mayor capacidad de captura.

La inclusión del cosolvente agua a los LIs [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] contribuye a disminuir la viscosidad del medio de captura y por esta razón tanto el proceso de difusión como la velocidad de absorción del CO<sub>2</sub> se ven favorecidas. Sin embargo, aunque la mezcla solvente (Agua-LI) resulto ser una opción atractiva, la carencia de datos experimentales de equilibrio de fases no permitió un estudio de simulación más profundo y confiable, simplemente se presentó como una metodología prometedora para un futuro donde se tenga mayor número de datos experimentales del equilibrio de fases correspondiente a los sistemas [emim][Tf<sub>2</sub>N]-Agua y [bmim][Tf<sub>2</sub>N]-Agua.

Se modeló adecuadamente el equilibrio L-V de LIs es sus diversas mezclas (CO<sub>2</sub> + LI y H<sub>2</sub>O + LI) mediante la utilización de la ecuación de estado Peng-Robinson en combinación con distintas reglas de mezclado, entre todas ellas el modelo de Wong-Sandler en conjunto con el modelo UNIQUAC fue el que presento mayor capacidad de correlación

sobre un amplio intervalo de condiciones de presión y temperatura, sin embargo, esta estrategia resulto difícil de manejar en la simulación rigurosa de la columna de absorción, presentándose muchos problemas de convergencia, probablemente como consecuencia de la dificultad numérica para la solución de ecuaciones altamente no lineales, después de varios intentos entre las diferentes opciones de reglas de mezclado analizadas a lo largo de este trabajo finalmente se optó por la utilización de un modelo más simplificado como lo fue las reglas de mezclado clásicas, en donde a pesar de que la zona de condiciones de presión y temperatura en donde se pudo ajustar el ELV fue más estrecho, la región de interés donde se quería simular el proceso de absorción si se encontraba dentro de las capacidades correlativas del modelo de Peng-Robinson junto con reglas de van der Waals.

También se correlacionó exitosamente las diferentes propiedades termofísicas y de transporte (tanto del LI puro como sus mezclas) que muchas de las cuales no fueron representadas adecuadamente por modelos convencionales, tanto de la literatura como los que ofrece el simulador ASPEN PLUS, además se diseño e implementó una subrutina de usuario para el cálculo de los coeficientes de difusión de las distintas especies involucradas en el proceso de absorción con los LIs [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N], todas estas propiedades termofísicas y de transporte fueron necesarias para llevar a cabo un estudio de simulación rigurosa de la columna de absorción de CO<sub>2</sub>, cabe destacar que hasta ahora no se encuentra en la literatura la realización de una simulación en modo de no-equilibrio para el estudio de la absorción de CO<sub>2</sub> con LIs, de modo que la simulación rigurosa presentada en este trabajo representa una aportación muy significativa, ya que debido a características especiales que poseen los LIs como su alta viscosidad, el diseño de un proceso de absorción que involucre a estos solventes debe ser necesariamente llevado a cabo a través de una simulación rigurosa que tome en cuenta la desviación del equilibrio de fases, para entonces obtener resultados más confiables.

Como recomendaciones importantes se sugiere extender la presente metodología al uso de LIs funcionalizados como medio de captura de CO<sub>2</sub>, ya que estos poseen mayor capacidad de captura de CO<sub>2</sub> que los líquidos iónicos a temperatura ambiente, también se sugiere el estudio del proceso de absorción de CO<sub>2</sub> mediante una mezcla de LIs tales como

el [emim][Tf<sub>2</sub>N] o [bmim][Tf<sub>2</sub>N] en combinación con una solución amínica, de tal modo que se aprovechen las cualidades de estas dos clases de compuestos, tales como la baja viscosidad de las soluciones amínicas y la alta capacidad de captura de CO<sub>2</sub> en aminas que es llevada a cabo mediante absorción química y con una alta cinética, y para el caso de los LIs aprovechar su baja presión de vapor, bajo poder de corrosión, alta estabilidad térmica y baja energía de recuperación.

Finalmente se sugiere la incorporación de modelos más recientes de hidráulica y transferencia de masa para el sistema de estudio, el cual podría consistir en modelos soportados en principios teóricos que tengan capacidad extrapolativa y predictiva hacia una gran variedad de sistemas o el uso de correlaciones empíricas producto de estudios experimentales específicos para los sistemas de interés.

# BIBLIOGRAFÍA

---

1. *Low-pressure solubility of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids measured with a quartz crystal microbalance*. **Baltus, R.E., y otros.** 2004, J. Phys. Chem. B, Vol. 108, págs. 721-727.
2. *Ionic liquids for post-combustion CO<sub>2</sub> absorption*. **Wappel, D., y otros.** 3, 2010, Vol. 4, págs. 486-494.
3. *World energy prospects to 2020*. **Birol, Fatih y Argiri, Maria.** 1999, Energy, Vol. 24, págs. 905–918.
4. *Annual Energy Outlook 2003*. **IEA.** January de 2003, DOE/IEA-0383.
5. **Kothandaraman, Anusha.** *Carbon Dioxide Capture by Chemical Absorption: A Solvent Comparison Study*. s.l. : PhD thesis in Chemical Engineering Practice, Massachusetts Institute of Technology, 2010.
6. *CO<sub>2</sub> Capture and Storage: VGB Report on the State of the Art*. s.l. : VGB Powertec: Essen, 2004.
7. *Verwertung und Speicherung von CO<sub>2</sub>*. **Ausfelder, F. y Bazzanella, A.** 2008, DECHEMA e.V.
8. *Advances in CO<sub>2</sub> capture technology-The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program*. **Figueroa, José D., y otros.** 2008, International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 2, págs. 9-20.
9. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage*. 2005.
10. *DOE/NETL Advanced Carbon Dioxide Capture R&D Program: Technology Update*. 2010.
11. *Carbon Dioxide Separation Technologies*. **Wong, S. y Bioletti, R.** 2002, Alberta Research Council (ARC).
12. **Kohl, Arthur y Nielsen, Richard.** *Gas Purification*. Fifth Edition. Texas : Gulf Publishing Company, 1997.
13. *Selective Absorption Using Amines*. **Bullin, J. A. y Polasek, J. C.** 1982. Proceedings of the 61st GPA Annual Convention. pág. 86.
14. **Al-Masabi, Fahad Husain.** *Recovery of Carbon Dioxide from Flue Gases*. s.l. : Thesis of M.Sc in Petroleum Science & Engineering, United Arab Emirates University, 2010.
15. *Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments*. **Mondal, P., Dang, G. S. y Garg, M. O.** 2011, Fuel Processing Technology, Vol. 92, págs. 1395-1410.

16. *Design of CO<sub>2</sub> absorption plant for recovery of CO<sub>2</sub> from flue gases of gas turbine.* **Mofarahi, M., y otros.** 2008, *Energy*, Vol. 33, págs. 1311-1319.
17. *Separation of Carbon Dioxide from Natural Gas Mixtures through Polymeric Membranes—A Review.* **Sridhar, S., Smitha, B. y Aminabhavi, T. M.** 2, 2007, *Separation & Purification Reviews*, Vol. 36, págs. 113-174.
18. *Recovery of CO<sub>2</sub> from Flue Gases: Commercial Trends.* **Chapel, D. G., Mariz, C. L. y Ernest, J.** 1999, Canadian Society of Chemical Engineers.
19. [En línea] 2008.  
[http://www.co2captureproject.org/pdfs/3\\_basic\\_methods\\_gas\\_separation.pdf](http://www.co2captureproject.org/pdfs/3_basic_methods_gas_separation.pdf).
20. *Cryogenic CO<sub>2</sub> capture in natural gas.* **Hart, A. y Gnanendran, N.** 1, 2009, *Energy Procedia*, Vol. 1, págs. 697-706.
21. *Progress in carbon dioxide capture and separation research for gasification-based power generation point sources.* **Pennline, Henry W., y otros.** 2008, *Fuel Processing Technology*, Vol. 89, págs. 897-907.
22. *Efficiency of an Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) power plant including CO<sub>2</sub> removal.* **Decamps, C., Bouallou, C. y Kanniche, M.** 2008, *Energy*, Vol. 33, págs. 874-881.
23. *Dynamic Modelling of CO<sub>2</sub>-removal units for an IGCC power plant.* **Heil, Sindy, y otros.** Como, Italy : s.n., 2009. *Proceedings 7th Modelica Conference*. págs. 20-22.
24. *CO<sub>2</sub> capture study in advanced integrated gasification combined cycle.* **Kanniche, Mohamed y Bouallou, Chakib.** 2007, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 27, págs. 2693-2702.
25. **BELL, DAVID A, TOWLER, BRIAN F y FAN, MAOHONG.** *Coal Gasification and Its Applications.* Great Britain : Elsevier Inc., 2011.
26. **Spliethoff, H.** *Power Generation from Solid Fuels.* München : Springer, 2010.
27. *Steam gasification of coal char catalyzed by K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> for enhanced production of hydrogen without formation of methane.* **Wang, M. Jiang, y otros.** 2009 : s.n., *Fuel*, Vol. 88, págs. 1572-1579.
28. **Liu, Ke, Song, Chunshan y Subramani, Velu.** *Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies.* New Jersey : Wiley, 2009.
29. *Technology to maximize value of synthetic gas.* **Gills, D. B.** New Delhi : s.n., 2006. *Proceedings: Conference on Clean fuels from Coal/Pet Coke*.
30. *Gasification in petroleum refinery of 21st century.* **Furimsky, E.** 1999, *Oil Gas Sci. Technol.*, Vol. 54, págs. 597-618.

31. *Combined-Cycle Power-Plant with Integrated Coal-Gasification, CO Shift and CO<sub>2</sub> Washing*. **Pruscek, R., y otros.** 6-9, 1995, *Energy Conversion and Management*, Vol. 36, págs. 797-800.
32. *Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture*. **Anthony, Jennifer L., y otros.** 1-2, 2004, *Int. J. of Environmental Technology and Management*, Vol. 4, págs. 105-115.
33. *The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature*. **Hurley, F. H. y Weir, T. P.** 1951, *Journal Electrochemical Society*, Vol. 98, págs. 207-212.
34. *Ionic liquids. Green solvents for the future*. **Earle, Martyn J. y Seddon, Kenneth R.** 7, 2000, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, págs. 1391-1398.
35. *A review of ionic liquids towards supercritical fluid applications*. **Keskin, Seda, y otros.** 2007, *J. of Supercritical Fluids*, Vol. 43, págs. 150-180.
36. *Ionic Liquids*. **Holbrey, J. D. y Seddon, K. R.** 4, 1999, *Clean Technologies and Environmental Policy*, Vol. 1, págs. 223-236.
37. *Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing*. **Brennecke, J. F. y Maginn, E. J.** 2001, *AIChE J.*, Vol. 47, págs. 2384-2389.
38. *Thermophysical Properties of Pure Ionic Liquids: Review of Present Situation*. **Aparicio, Santiago, Atilhan, Mert y Karadas, Ferdi.** 2010, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 49, págs. 9580-9595.
39. *Viscosity and density of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids*. **Seddon, K. R., Stark, A. y Torres, M. J.** 2002, *ACS Symposium Series*, Vol. 819, págs. 34-49.
40. *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 2. Variation of Alkyl Chain Length in Imidazolium Cation*. **Tokuda, Hiroyuki, y otros.** 13, 2005, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, págs. 6103-6110.
41. *Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species*. **Tokuda, Hiroyuki, y otros.** 42, 2004, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, págs. 16593-16600.
42. *Air and water stable ionic liquids in physical chemistry*. **Endres, Frank y El Abedin, Sherif Zein.** 2006, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Vol. 8, págs. 2101-2116.
43. *Influence of high pressure on solubility of ionic liquids: experimental data and correlation*. **Domańska, Urszula y Morawski, Piotr.** 2007, *Green Chem.*, Vol. 9, págs. 361-368.
44. *Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation*. **Huddlestone, Jonathan G., y otros.** 2001, *Green Chem.*, Vol. 3, págs. 156-164.
45. *Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][NTf<sub>2</sub>]*. **Troncoso, Jacobo, y otros.** 5, 2006, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 51, págs. 1856-1859.

46. *Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids*. **Valkenburg, Michael E. Van, y otros.** 1-2, 2005, *Thermochimica Acta*, Vol. 425, págs. 181-188.
47. *Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited*. **Kosmulski, Marek, Gustafsson, Jan y Rosenholm, Jarl B.** 1-2, 2004, *Thermochimica Acta*, Vol. 412, págs. 47-53.
48. *The distillation and volatility of ionic liquids*. **Earle, Martyn J., y otros.** 2006, *Nature*, Vol. 439, págs. 831-834.
49. *Synthesis and physical-chemical properties of ionic liquids based on 1- n-butyl-3-methylimidazolium cation*. **Suarez, P.A.Z., y otros.** 7, 1998, *J. Chim. Phys.*, Vol. 95, págs. 1626-1639.
50. *Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*. **Seddon, Kenneth R., Stark, Annegret y Torres, María-José.** 12, 2000, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 72, págs. 2275-2287.
51. *Ionic Liquids*. **A., Stark y K. R., Seddon.** s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 2008, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 26, págs. 836-920.
52. *Mutual Solubilities of Water and the [Cnmim][Tf2N] Hydrophobic Ionic Liquids*. **Freire, Mara G., y otros.** 6, 2008, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 112, págs. 1604-1610.
53. *Traditional extractants in nontraditional solvents: Groups 1 and 2 extraction by crown ethers in room-temperature ionic liquids*. **A. E., Visser, y otros.** 2000, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 39, págs. 3596-3604.
54. *CO<sub>2</sub> Capture by a Task-Specific Ionic Liquid*. **Bates, Eleanor D., y otros.** 6, 2002, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 124, págs. 926-927.
55. *Solubilities and thermodynamic properties of gases in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate*. **Anthony, J.L., Maginn, E.J. y Brennecke, J. F.** 2002, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 106, págs. 7315-7320.
56. *Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture—Development and progress*. **Hasib-ur-Rahman, M., Siaj, M. y Larachi, F.** 4, 2010, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, Vol. 49.
57. *Degradation of alkanolamine blends by carbon dioxide*. **Dawodu, Olukayode Fatai y Meisen, Axel.** 6, 1996, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 74, págs. 960-966.
58. *IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Prepared by Working Group III of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. **Metz, B., y otros.** Cambridge University Press, New York : s.n., 2005.

59. *Experimental measurement of the solubility and diffusivity of CO<sub>2</sub> in room-temperature ionic liquids using a transient thin-liquid-film method.* **Hou, Y. y Baltus, R.E.** 2007, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 46, págs. 8166-8175.
60. *Hydrogen sulfide and carbon dioxide removal from dry fuel gas streams using an ionic liquid as a physical solvent.* **Heintz, Y.J., y otros.** 2009, *Energy Fuels*, Vol. 23, págs. 4822-4830.
61. *Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO<sub>2</sub> absorption.* **Sánchez, L.M.G., Meindersma, G.W. y de Haan, A.B.** 2007, *Chem. Eng. Res.*, Vol. 85, págs. 31-39.
62. *Specific solvation interactions of CO<sub>2</sub> on acetate and trifluoroacetate imidazolium based ionic liquids at high pressures.* **Carvalho, P.J., y otros.** 2009, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 113, págs. 6803-6812.
63. *High pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids.* **Carvalho, P.J., y otros.** 2009, *J. Supercrit. Fluids*, Vol. 50, págs. 105-111.
64. **Moriya, Y., Sasaki, T. y Yanase, T.** 2007, US20070084344A1.
65. *CO<sub>2</sub> separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane.* **Hanioka, S., y otros.** 2008, *J. Membr. Sci.*, Vol. 314, págs. 1-4.
66. *Determination of the upper limits, benchmarks, and critical properties for gas separations using stabilized room temperature ionic liquid membranes (SILMs) for the purpose of guiding future research.* **Scovazzo, P.** 2009, *J. Membr. Sci.*, Vol. 343, págs. 199-211.
67. *A New Two-Constant Equation of State.* **Peng, D.Y. y Robinson, D.B.** 1976, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol. 15, págs. 59-64.
68. *A Theoretically Correct Mixing Rule for Cubic Equations of State.* **Wong, David Shan Hill y Stanley I., Sandler.** 1979, *A.I.Ch.E. J.*, Vol. 38, págs. 671-680.
69. *Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems.* **Abrams, Denis S. y Prausnitz, John M.** 1, 1975, *AIChE Journal*, Vol. 21, págs. 116-128.
70. **System, Aspen Physical Property.** *Physical Property Models V7.2.*
71. *Equation of state mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance.* **Mathias, P.M., Klotz, H.C. y Prausnitz, J.M.** 1991, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 67, págs. 31-44.
72. **Levine, Ira N.** *Fisicoquímica*. 5. España : Mc Graw Hill, 2004. Vol. 1.
73. *Room-Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity.* **Finotello, Alexia, y otros.** 10, 2008, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 47, págs. 3453-3459.

74. *Solubility of carbon dioxide in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.* **Schilderman, Astrid M., Raeissi, Sona y Peters, Cor J.** 1, 2007, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 260, págs. 19-22.
75. *Why Is CO<sub>2</sub> So Soluble in Imidazolium-Based Ionic Liquids?* **Cadena, Cesar, y otros.** 16, 2004, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, págs. 5300–5308.
76. *Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids.* **Kim, Y.S., y otros.** 2005, *Fluid Phase Equilibria*, Vols. 228-229, págs. 439-445.
77. *Anion Effects on Gas Solubility in Ionic Liquids.* **Anthony, Jennifer L., y otros.** 13, 2005, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, págs. 6366–6374.
78. *Solubilities of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.* **Lee, Byung-Chul y Outcalt, Stephanie L.** 3, 2006, *J. Chem. Eng. Data*, Vol. 51, págs. 892–897.
79. *High-Pressure Phase Behavior of Carbon Dioxide with Imidazolium-Based Ionic Liquids.* **Aki, Sudhir N. V. K., y otros.** 52, 2004, *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, págs. 20355–20365.
80. *High-pressure phase behavior of systems with ionic liquids: II. The binary system carbon dioxide+1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate.* **Shariati, A. y Peters, C.J.** 1-2, 2004, *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 29, págs. 43-48.
81. *Measurement and prediction of vapor–liquid equilibria of ternary systems containing ionic liquids.* **Döker, Michael y Gmehling, Jürgen.** 2, 2005, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 227, págs. 255–266.
82. *Measurement and correlation of vapor–liquid equilibria of binary systems containing the ionic liquids [EMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], [BMIM][(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], [MMIM][(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] and oxygenated organic compounds respectively water.* **Kato, Ryo y Gmehling, Jürgen.** 1, 2005, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 231, págs. 38-43.
83. *The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure.* **Carroll, John J., Slupsky, John D. y Mather, Alan E.** 6, 1991, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 20, págs. 1201-1209.
84. *Critical Properties, Normal Boiling Temperatures, and Acentric Factors of Fifty Ionic Liquids.* **Valderrama, J. O. y Robles, P. A.** 4, 2007, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 46, págs. 1338–1344.
85. *UNIQUAC correlation of liquid–liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT–PCM approach. Part II.* **Santiago, Rílvia S., Santos, Geormenny R. y Aznar, Martín.** 1, 2010, *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 293, págs. 66-72.
86. *Thermodynamic modeling of vapor–liquid equilibrium of binary systems ionic liquid + supercritical {CO<sub>2</sub> or CHF<sub>3</sub>} and ionic liquid + hydrocarbons using Peng–Robinson equation of state.*

**Álvarez, Víctor H. y Aznar, Martín.** 4, 2008, Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers, Vol. 39, págs. 353–360.

87. *Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids at Elevated Pressures: Cation and Anion Effects.* **Ahosseini, Azita y Scurto, Aaron M.** 4, 2008, International Journal of Thermophysics, Vol. 29, págs. 1222-1243.

88. *Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.* **Harris, Kenneth R., Kanakubo, Mitsuhiro y Woolf, Lawrence A.** 3, 2007, J. Chem. Eng. Data, Vol. 52, págs. 1080–1085.

89. *Physical properties and phase equilibria of the system isopropyl acetate + isopropanol + 1-octyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide.* **Andreatta, Alfonsina E., y otros.** 2, 2010, Fluid Phase Equilibria, Vol. 287, págs. 84-94.

90. *A group contribution method for viscosity estimation of ionic liquids.* **Gardas, RameshL. y Coutinho, João A.P.** 1-2, 2008, Fluid Phase Equilibria, Vol. 266, págs. 195–201.

91. *Density, Excess Molar Volume, and Viscosity for the Methyl Methacrylate + 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquid Binary System at Atmospheric Pressure.* **Fan, Wei, y otros.** 8, 2009, J. Chem. Eng. Data, Vol. 54, págs. 2307-2311.

92. *Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids.* **Jacquemin, J., y otros.** 2006, Green Chemistry, Vol. 8, págs. 172-180.

93. *Liquid–liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature.* **Wang, Silu, y otros.** 11, 2009, The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 41, págs. 1206–1214.

94. *Temperature and Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate.* **Harris, Kenneth R. y Woolf, Lawrence A.** 5, 2005, J. Chem. Eng. Data, Vol. 50, págs. 1777–1782.

95. *How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties.* **Tokuda, Hiroyuki, y otros.** 39, 2006, J. Phys. Chem. B, Vol. 110, págs. 19593–19600.

96. *The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids.* **Widegren, Jason A., Laesecke, Arno y Magee, Joseph W.** 2005, Chemical Communications, págs. 1610-1612.

97. *Polarity, Viscosity, and Ionic Conductivity of Liquid Mixtures Containing [C4C1im][Ntf2] and a Molecular Component.* **Lopes, J. N. Canongia, y otros.** 19, 2011, J. Phys. Chem. B, Vol. 115, págs. 6088-6099.

98. *Surface tension measurements with validated accuracy for four 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids.* **Klomfar, Jaroslav, Součková, Monika y Pátek, Jaroslav.** 3, 2010, The Journal of Chemical Thermodynamics, Vol. 42, págs. 323–329.
99. *Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: Anion, cation, temperature and water effect.* **Freire, MaraG., y otros.** 2, 2007, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 314, págs. 621–630.
100. **Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Poling, B.E.** *The Properties of Gases and Liquids.* 4. New York : McGraw-Hill, 1987.
101. **Hadden, S. T.** 10, 1966, Hydrocarbon Process Petrol Refiner, Vol. 45.
102. *Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides).* **Paulechka, Y.U., y otros.** 2007, J. Chem. Thermodynamics, Vol. 39, págs. 866–877.
103. *Effects of Thermal History on Thermal Anomaly in Solid of Ionic Liquid Compound, [C4mim][Tf2N].* **Shimizu, Yoshitaka, y otros.** 12, 2007, Chemistry Letters, Vol. 36.
104. *Physicochemical Properties, Structure, and Conformations of 1-Butyl-3-methylimidazoliumtrifluoromethanesulfonyl)imide [C4mim]NTf2 Ionic Liquid.* **Blokhin, Andrey V., y otros.** 2008, J. Phys. Chem. B, Vol. 112, págs. 4357-4364.
105. *Heat Capacities of Ionic Liquids as a Function of Temperature at 0.1 MPa. Measurement and Prediction.* **Ge, Rile, y otros.** 2008, J. Chem. Eng. Data, Vol. 53, págs. 2148–2153.
106. *Thermal Conductivities of Ionic Liquids over the Temperature Range from 293 K to 353 K.* **Ge, Rile, y otros.** 2007, J. Chem. Eng. Data, Vol. 52, págs. 1819-1823.
107. *Diffusivities of Gases in Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations Obtained Using a Lag-Time Technique.* **Morgan, David, Ferguson, Lee y Scovazzo, Paul.** 2005, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 44, págs. 4815-4823.
108. *Diffusivity of Carbon Dioxide in Room-Temperature Ionic Liquids.* **Moganty, Surya S. y Baltus, Ruth E.** 2010, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 49, págs. 9370–9376.
109. *Diffusion Coefficients of Imidazolium Based Ionic Liquids in Aqueous Solutions.* **Heintz, A., y otros.** 8, 2009, Journal of Solution Chemistry, Vol. 38, págs. 1079-1083.
110. *Limiting diffusion coefficients of ionic liquids in water and methanol: a combined experimental and molecular dynamics study.* **Heintz, A., Ludwig, R. y Schmidt, E.** 2011, Phys. Chem. Chem. Phys., Vol. 13, págs. 3268-3273.
111. *Diffusion Coefficients of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids in Water, Methanol, and Acetonitrile at Infinite Dilution.* **Sarraute, Sabine, Gomes, Margarida F. Costa y Pádua, Agílio A. H.** 9, 2004, J. Chem. Eng. Data, Vol. 54, págs. 2389–2394.

112. **Taylor, Ross y Krishna, Radna.** *Multicomponent mass transfer.* s.l. : John Wiley & Sons, 1993. Vol. 1993.
113. *Estimation of diffusion coefficients in multicomponent liquid systems.* **Kooijman, Hendrik A. y Taylor, Ross.** 6, 1991, Ind. Eng. Chem. Res, Vol. 30, págs. 1217-1220.
114. *Rate-Based Model of the CO<sub>2</sub> Capture Process by MDEA using Aspen Plus.* **ASPEN PLUS V7.2.** ASPEN DOCUMENTATION.
115. *Rate-Based Model of the CO<sub>2</sub> Capture Process by MEA using Aspen Plus.* **ASPEN PLUS V7.2.** ASPEN DOCUMENTATION.
116. *Rate-Based Process Modeling Study of CO<sub>2</sub> Capture with Aqueous Monoethanolamine Solution.* **Zhang, Ying, y otros.** 2009, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 48, págs. 9233-9246.
117. **Reid, R.C., Prausnitz, J.M. y Sherwood, T.K.** *The Properties of Gases and Liquids.* New York : McGraw-Hill, 1977. págs. 410-416.
118. **Martinez Ortiz, Victor.** *Extension del Modelo de Etapa de No-Equilibrio a Columnas Empacadas con Flujo No-Ideal.* s.l. : Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Politécnico Nacional, 2002.
119. **Seader, J. D. y Henle, Ernest J.** *Separation Process Principles.* 2. s.l. : John Wiley & Sons, Inc., 2006.
120. **Garcia Garcia, Enrique.** *Simulacion y Diseño de un Sistema de Separacion de Acrilonitrilo a Través de un Modelo de No-Equilibrio.* s.l. : Tesis de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, Instituto Politécnico Nacional, 2001.
121. ASPEN DOCUMENTATION . **V7.0, ASPEN PLUS.**
122. VEREINIGTE FÜLLKÖRPER-FABRIKEN, GMBH & CO. KG.
123. *Mass Transfer Coefficients Between Gas and Liquid Phases in Packed Columns.* **Onda, Kakusaburo, Takeuchi, Hiroshi y Okumoto, Yoshio.** 1, 1968, Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 1, págs. 56-62.
124. *Generalized correlation for mass transfer in packed distillation columns.* **Bravo, J.L. y Fair, J.R.** 1982, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., Vol. 21, págs. 162.
125. *Predicting Mass Transfer in Packed Columns.* **Billet, R. y Schultes, M.** 1993, Chem. Eng. Technol., Vol. 16, págs. 1.
126. *IMTP High Performance Random Packing.* **Norton Chemical Process Products Corp., Bulletin IHPRP1.** 1996.

127. *Mutual Solubilities of Water and Hydrophobic Ionic Liquids*. **Freire, Mara G., y otros.** 2007, J. Phys. Chem. B, Vol. 111, págs. 13082-13089.
128. *Real-World Modeling of Distillation*. **Taylor, Ross, Krishna, Rajamani y Kooijman, Harry.** 2003, Reactions and Separations, págs. 28-39.
129. *Density and Surface Tension Measurements of Imidazolium-, Quaternary Phosphonium-, and Ammonium-Based Room-Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations*. **Kilaru, P., Baker, G. y Scovazzo, P.** 6, J. Chem. Eng. Data, Vol. 52, págs. 2306-2314.
130. *Surface Tension and Density of Pure Ionic Liquids and Some Binary Mixtures*. **Wandschneider, Anna, Lehmann, Jochen K. y Heintz, Andreas.** 2008, J. Chem. Eng. Data, Vol. 53, págs. 596-599.
131. *Surface Tensions for the 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquids*. **Carvalho, P. J., y otros.** 2008, J. Chem. Eng. Data, Vol. 53, págs. 1346-1350.
132. *Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids*. **Fredlake, C. P., y otros.** 2004, J. Chem. Eng. Data, Vol. 49, págs. 954-964.
133. *Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids*. **Waliszewski, D., y otros.** 2005, Thermochim. Acta, Vol. 433, págs. 149-152.
134. *Diffusion and Solubility Measurements in Room Temperature Ionic Liquids*. **Camper, Dean, y otros.** 2006, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 45, págs. 445-450.
135. *Surface Tension Measurements of N-Alkylimidazolium Ionic Liquids*. **Law, George y Watson, Philip R.** 20, 2001, Langmuir, Vol. 17, págs. 6138-6141.

## ALGORITMOS GENÉTICOS (AGs)

---

### **A2.1 DESCRIPCIÓN DE LOS PRINCIPIOS BASICOS DE FUNCIONAMIENTO DE UN AG.**

En la naturaleza los individuos de una población compiten entre sí en la búsqueda de recursos tales como comida, agua y refugio. Incluso los miembros de una misma especie compiten a menudo en la búsqueda de un compañero. Aquellos individuos que tienen más éxito en sobrevivir y atraer compañeros tienen mayor probabilidad de generar un gran número de descendientes. Por el contrario individuos poco dotados producirán un menor número de descendientes. Esto significa que los genes de los individuos mejor adaptados se propagaran en sucesivas generaciones hacia un número de individuos creciente. La combinación de buenas características provenientes de diferentes ancestros, puede a veces producir descendientes “superindividuos”, cuya adaptación es mucho mayor que la de cualquiera de sus ancestros. De esta manera, las especies evolucionan logrando unas características cada vez mejor adaptadas al entorno en el que viven.

Los algoritmos genéticos constituyen una técnica general de resolución de problemas de búsqueda y optimización en donde su forma de procesamiento se ha inspirado en la teoría de la evolución de las especies. Los AGs trabajan con una colección o “población de individuos” de probables soluciones, para estas entonces se le asigna un valor o puntuación que representa una medida de su “adaptación” o capacidad de ser solución al problema a resolver. La composición de la población va cambiando a lo largo de un proceso iterativo, cuyas iteraciones se denominan generaciones. Los individuos con mayor adaptación tienen una probabilidad mayor de sobrevivir y permanecer en la población de la siguiente generación, y de participar en “operaciones genéticas”, que son operaciones de creación de nuevos individuos a partir de modificaciones de los de la población anterior. De esta forma, se emula el proceso de la selección natural.

Los mecanismos de creación de nuevos individuos a lo largo del proceso evolutivo aportan a estos algoritmos una de sus propiedades fundamentales: su capacidad de acceder a cualquier región del espacio de búsqueda del problema. Sin embargo, esta capacidad no conlleva la ineficiencia de una búsqueda aleatoria, ya que el mecanismo de selección introduce un sesgo hacia las regiones más prometedoras.

La genética y las leyes de la herencia genética han complementado la teoría de Darwin con mecanismos relacionados a la herencia de características físicas en la producción de descendencia, dando lugar a la teoría del neodarwinismo. De acuerdo con esa teoría, las características físicas de un individuo, su fenotipo, son la consecuencia de su información genética o genotipo, cadenas de genes con complejas interacciones, que constituyen las unidades de transferencia de la herencia. Los genes pueden modificarse puntualmente por mutaciones.

La selección tiene lugar sobre los individuos, que son la consecuencia del genotipo y su interacción con el medio, constituyendo las unidades de selección. Lo que evoluciona es el conjunto de individuos que constituyen la población, que representa a un conjunto de genes comunes a sus individuos. La adaptación de su individuo es su tendencia, relativa al resto de los individuos de la población, para sobrevivir y dejar descendencia en unas condiciones ambientales específicas.

Estas ideas son la base del diseño de un algoritmo genético, en estos algoritmos se procesa a un conjunto de individuos que forman la población. Al comienzo del algoritmo se obtienen los datos de entrada al problema y se genera la población inicial, cuyos individuos se evalúan mediante la función de adaptación del algoritmo. El resto del algoritmo consiste en un bucle, cada una de cuyas iteraciones es una generación en la que se produce un proceso de selección, que da mayores probabilidades de tener copias en la nueva población a los individuos más adaptados, seguido de un proceso de reproducción en el que se generan nuevos individuos a partir de los de la población mediante operaciones de mezcla y pequeñas alteraciones, y finalmente una evaluación de la nueva población.

El esquema general que compone a un algoritmo genético está constituido por las siguientes características:

- Se procesan simultáneamente varias soluciones que se denominan individuos, el conjunto de todos ellos forman la población con la que trabaja el algoritmo.
- La composición de la población se modifica a lo largo de las iteraciones del algoritmo a las cuales se les nombra generación, en cada generación puede variar el número de copias de un mismo individuo en la población, además que pueden aparecer nuevos individuos generados mediante operaciones de transformación sobre individuos anteriores, a estas transformación se les conoce como operaciones genéticas.
- Cada generación incluye un proceso de selección, que da mayor probabilidad de permanecer en la población y participar en las operaciones de reproducción a los mejores individuos. Los mejores individuos son aquellos que dan lugar a los mejores valores de la función de adaptación (ya sea mínimos o máximos). Es fundamental para el funcionamiento de un algoritmo genético que este proceso de selección tenga una componente aleatoria, de forma que individuos con baja adaptación también tengan oportunidades de sobrevivir, aunque su probabilidad sea menor. Es esta componente aleatoria la que dota a los algoritmos genéticos de capacidad para escapar de óptimos locales y de explorar distintas zonas del espacio de búsqueda.

## **A2.2 ELEMENTOS PRINCIPALES DE UN AG**

### **A2.2.1 Representación de los individuos.**

La representación de los individuos en los algoritmos genéticos se lleva a cabo por medio de cadenas binarias (genotipo), el cual se denota por  $\mathbf{b}$ , estos a su vez representan a puntos  $\mathbf{x}$  del espacio de búsqueda, que en otras palabras viene a ser el valor real que le corresponde a la cadena binaria (fenotipo).

En los AGs los genes son tanto un bit como bloques cortos de bits, el termino alelo se refiere a los distintos valores que puede tomar un gen y locus para referirse a una determinada posición de la cadena binaria.

La sencillez de la representación binaria que utilizan los AGs les aporta características muy importantes de eficiencia, aunque en contraparte el uso de este tipo de datos requiere disponer de un método para pasar de la representación binaria al espacio de búsqueda natural al problema, para de esta forma poder evaluar la adecuación del individuo como solución al problema.

#### **A2.2.2 Generación de la población inicial.**

Los individuos de la población inicial de un AG suelen ser cadenas de ceros y unos generadas de forma completamente aleatoria, sin embargo, en algunos problemas en los que se disponga de información adicional que nos permita saber de antemano que determinadas cadenas tienen más probabilidades de llegar a ser solución, podemos favorecer su generación al crear la población inicial, aunque también es importante para el buen funcionamiento del AG generar cierta parte de la población de forma aleatoria, para de esta forma poder explorar todas las zonas del espacio de búsqueda.

#### **A2.2.3 Grado de adaptación de los individuos.**

La evolución de la población depende de la calidad relativa de los individuos que compiten por aumentar su presencia en la población y por participar en las operaciones de reproducción. En un problema de búsqueda u optimización, dicha calidad se mide por la adecuación o *adaptación* de cada individuo a ser solución al problema. Para los casos de optimización de una función explícita, la función de adaptación  $f(x)$  coincide con la función objetivo  $g(x)$ .

#### **A2.2.4 Condiciones de terminación.**

A pesar de que los AGs están inspirados en la teoría evolutiva, debemos tener en cuenta que la naturaleza evoluciona a lo largo de millones de años, sin embargo a nosotros nos interesa que nuestros algoritmos nos proporcionen una solución en un tiempo mucho más corto. Para tal propósito es necesario especificar las condiciones en las que el algoritmo deja de evolucionar y se presenta la mejor solución encontrada. La condición de terminación más sencilla es alcanzar un determinado número de generaciones de evolución. Otras condiciones, que a veces se utilizan son el tiempo de cómputo o detectar que la

mayor parte de la población ha convergido a una forma similar, careciendo de la suficiente diversidad para que tenga sentido continuar con la evolución.

#### **A2.2.5 Proceso de selección: Mecanismos de muestreo.**

La población se somete a un proceso de selección que debe tender a favorecer la cantidad de copias de los individuos más adaptados. Existen diferentes mecanismos para la selección, a continuación se detallan algunos de los más importantes.

#### SELECCIÓN PROPORCIONAL O POR RULETA

La probabilidad de selección  $p_i$  de un individuo  $i$  por este método es proporcional a su adaptación relativa:

$$p_i = \frac{f(i)}{\bar{f}}$$

siendo  $\bar{f}$  la adaptación media de la población.

Necesitamos ahora generar un número aleatorio de acuerdo con la distribución de probabilidad dada por los  $p_i$ . Si contamos con un generador de números aleatorios que genera números de forma uniformemente distribuida a lo largo del intervalo  $[0,1]$ , podemos seguir el siguiente procedimiento:

- Definimos las puntuaciones acumuladas de la siguiente forma:

$$q_0 = 0$$

$$q_i = p_1 + \dots + p_i$$

- Se genera un número aleatorio  $a \in [0,1]$
- Se selecciona al individuo  $i$  que cumpla:

$$q_{i-1} < a < q_i$$

- Se repite este proceso para cada individuo que se desee seleccionar.

#### MUESTREO ESTOCÁSTICO UNIVERSAL

Es un procedimiento similar al de muestreo por ruleta, pero en este caso se genera un solo número aleatorio, y a partir de él se generan los  $k$  números que se necesitan (para generar  $k$  individuos) espaciados de igual forma. Los números se calculan de la siguiente forma:

$$a_j = \frac{a + j - 1}{k} \quad (\forall j = 1, \dots, k)$$

Una vez generados estos números, el método funciona de la misma forma que la selección por ruleta. Este método es más eficiente que el de la ruleta.

### SELECCIÓN POR TORNEO

En la selección por torneo se elige aleatoriamente una pequeña muestra de la población y de ella se selecciona el individuo de mejor valor de adaptación. Normalmente se utiliza un tamaño pequeño para la muestra, de 2 o 3 individuos. El proceso se repite hasta completar el número de individuos que se desee seleccionar.

### MUESTREO POR RESTOS

Este método realiza una selección proporcional a la adaptación de los individuos, garantizando copias de los mejores individuos, dejando que el azar solo intervenga en la parte de los individuos a seleccionar para completar la muestra. En forma más concreta, de cada individuo  $x_i$  se seleccionan  $p_i \cdot k$  copias para la muestra, siendo  $k$  el número de individuos a seleccionar, y  $p_i$  la probabilidad de selección del individuo  $i$ . los individuos que quedan hasta completar el tamaño  $k$  de la muestra se seleccionan por alguno de los métodos anteriores.

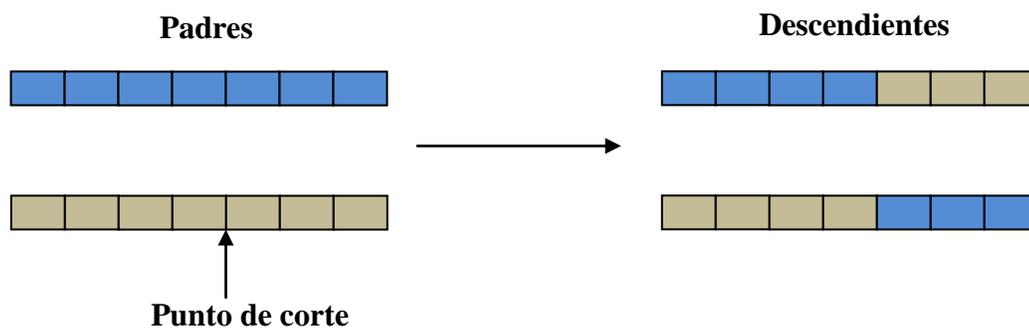
#### **A2.2.6 Proceso de reproducción: Operadores Genéticos.**

La creación de nuevos individuos es importante porque de esta forma se exploran nuevas regiones del espacio de búsqueda, estos nuevos individuos se crean aplicando ciertos “operadores genéticos” a individuos de la población previa.

Para cada operador genético se establece una tasa o frecuencia, de forma que el operador solo se aplica si un valor generado aleatoriamente está por encima de la tasa especificada. Por ejemplo si la tasa especificada es del 40%, entonces si al generar un número aleatorio dentro del intervalo  $[0,1]$  obtenemos 0.56 se aplica el operador porque el número obtenido es mayor a 0.4.

### OPERADOR DE CRUCE MONOPUNTO

Consiste en seleccionar al azar una única posición en la cadena de ambos padres e intercambiar las partes de los padres divididas por dicha posición. En la Fig. A.1 se muestra un diagrama de dicho procedimiento.

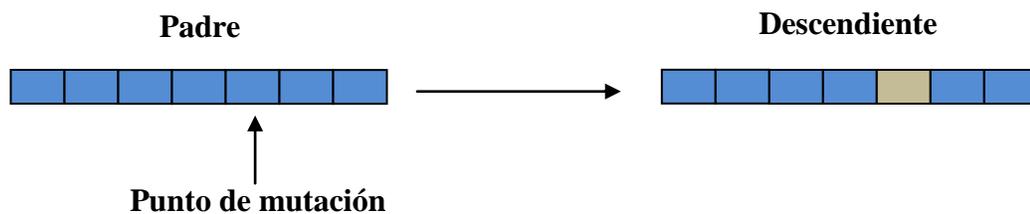


**Fig. A.1** Ejemplo del proceso de cruce monopunto.

Como puede verse en el esquema de la Fig. A.1, este operador produce hijos que combinan propiedades de ambos padres, lo que puede llevar a una mejora de la adaptación de los hijos respecto a la de los padres.

### OPERADOR DE MUTACIÓN ALEATORIA BIT A BIT.

La forma más sencilla de mutación que se puede aplicar a un individuo de un algoritmo genético consiste en cambiar el valor de una de las posiciones de la cadena binaria: esto es si es cero pasa a uno, y si es uno pasa a cero. La siguiente figura muestra un ejemplo:



**Fig. A.2** Diagrama de funcionamiento del proceso de mutación aleatoria Bit a Bit.

Para cada posición de cada individuo comprobamos la tasa de mutación, y si se cumple aplicamos el operador. Habitualmente la tasa de aplicación del operador de mutación es mucho menor que la del operador de cruce (comúnmente alrededor del 0.1 %).

En muchos casos la mutación produce individuos con peor adaptación, sin embargo esto contribuye a mantener la diversidad de la población, que es fundamental para el buen funcionamiento del algoritmo.

## RESULTADOS GRAFICOS DE LAS CORRELACIONES DEL ELV Y BASES DE DATOS EMPLEADAS PARA EL MODELADO DE PROPIEDADES FÍSICAS

---

### B.1 GRAFICAS DEL MODELADO DEL ELV

#### B.1.1 MODELO DE PR-WS-UNIQUAC(original)

SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (2)

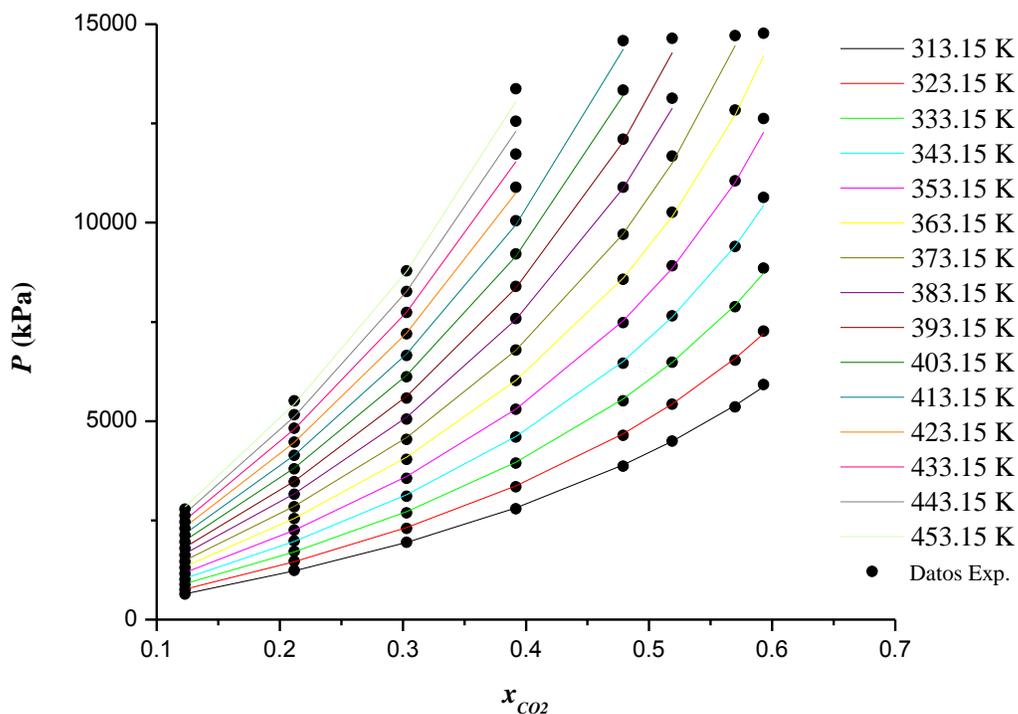


Fig. B.1 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[emim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (74)

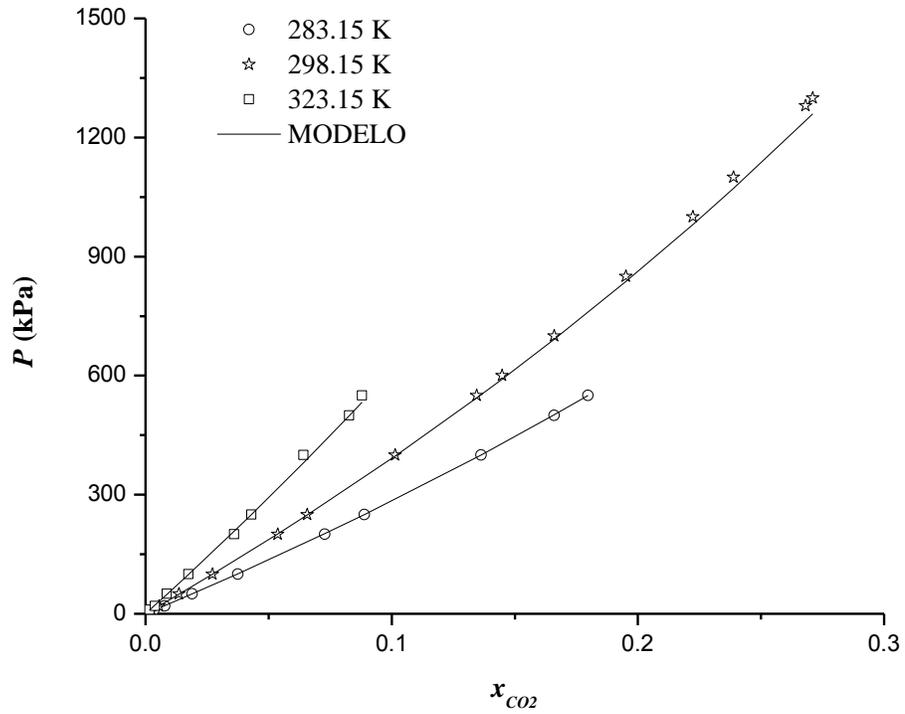


Fig. B.2 ELV  $\text{CO}_2(1)$ -[emim][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ](2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (75)

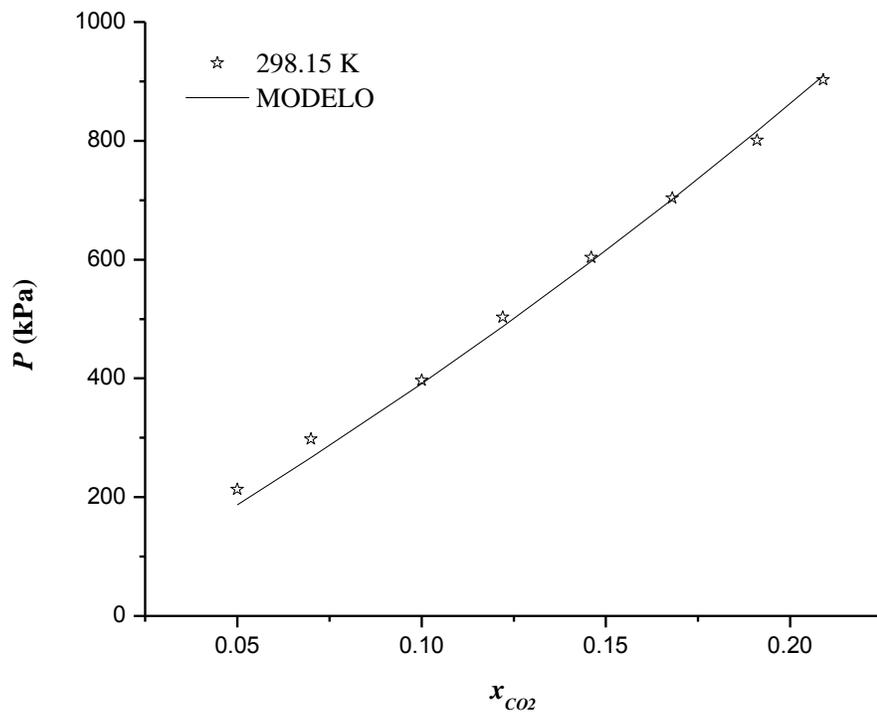


Fig. B.3 ELV  $\text{CO}_2(1)$ -[emim][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ](2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (76)

SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2)

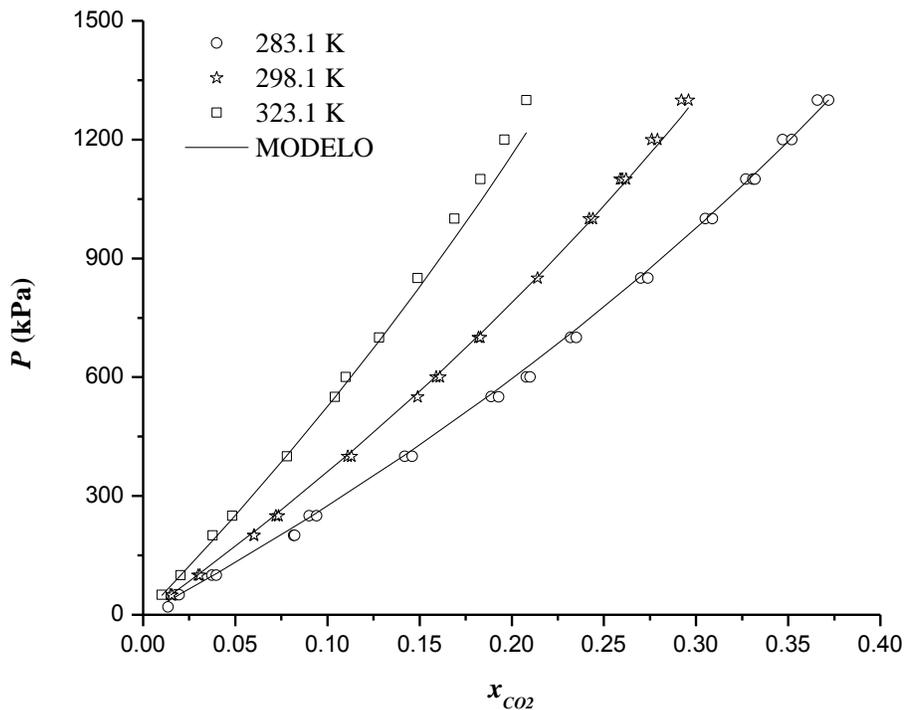


Fig. B.4 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (77)

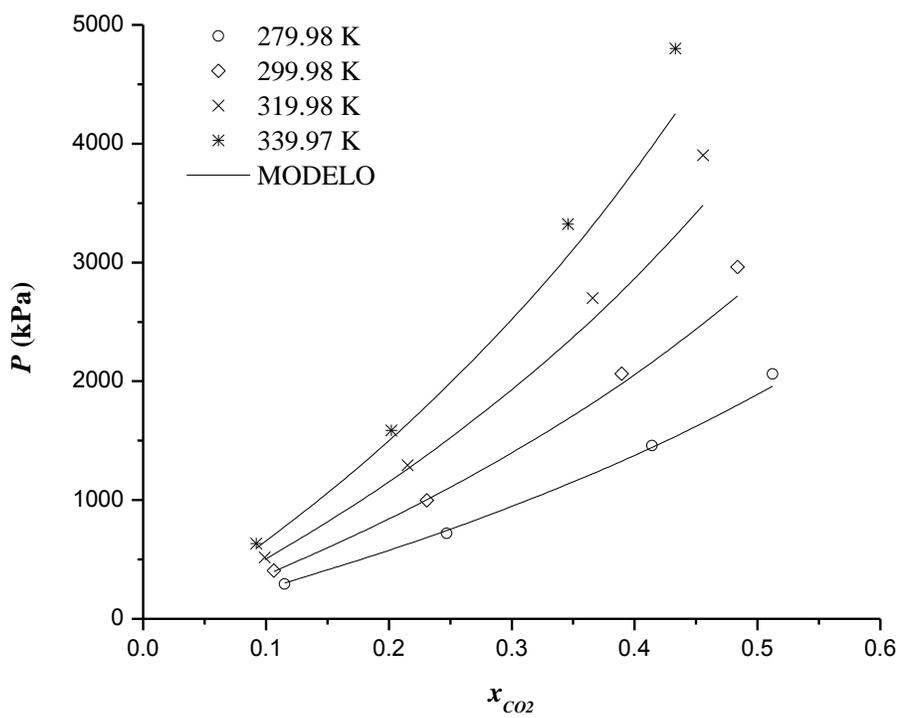


Fig. B.5 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (78)

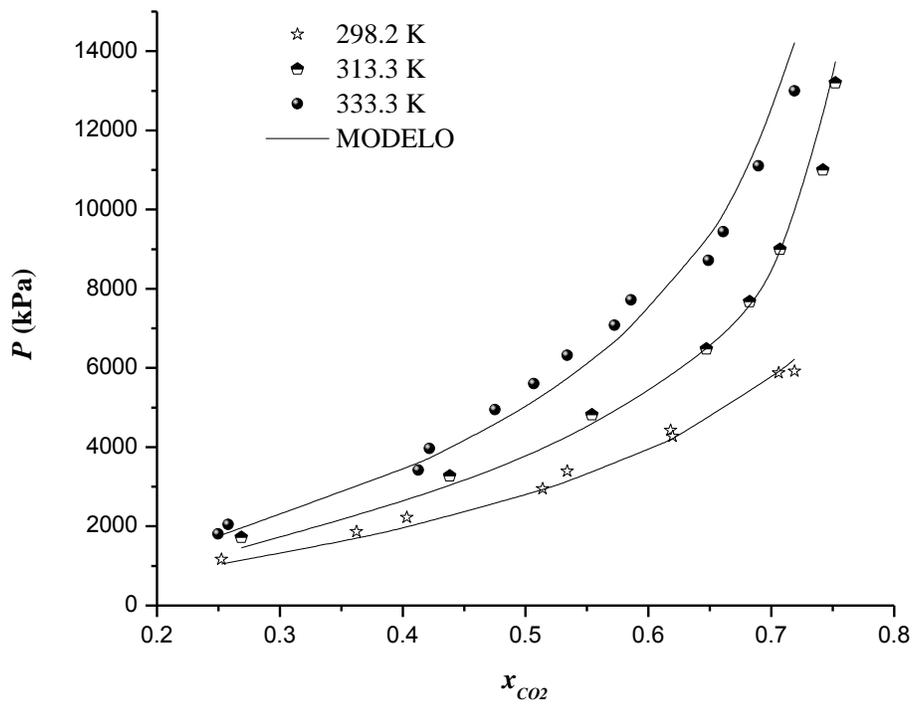


Fig. B.6 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (79)

SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [omim][Tf<sub>2</sub>N] (2)

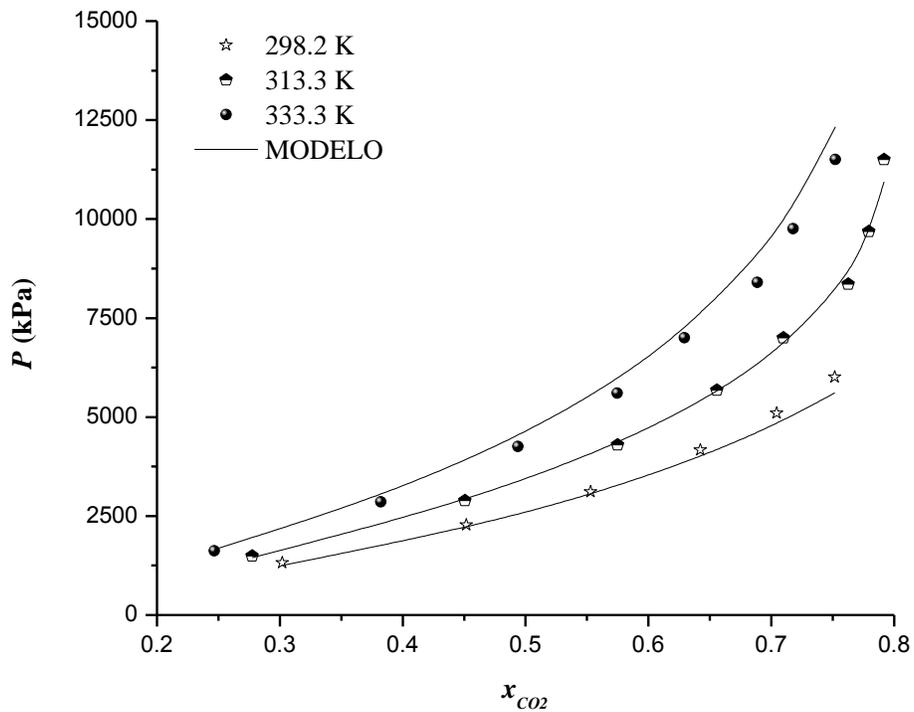
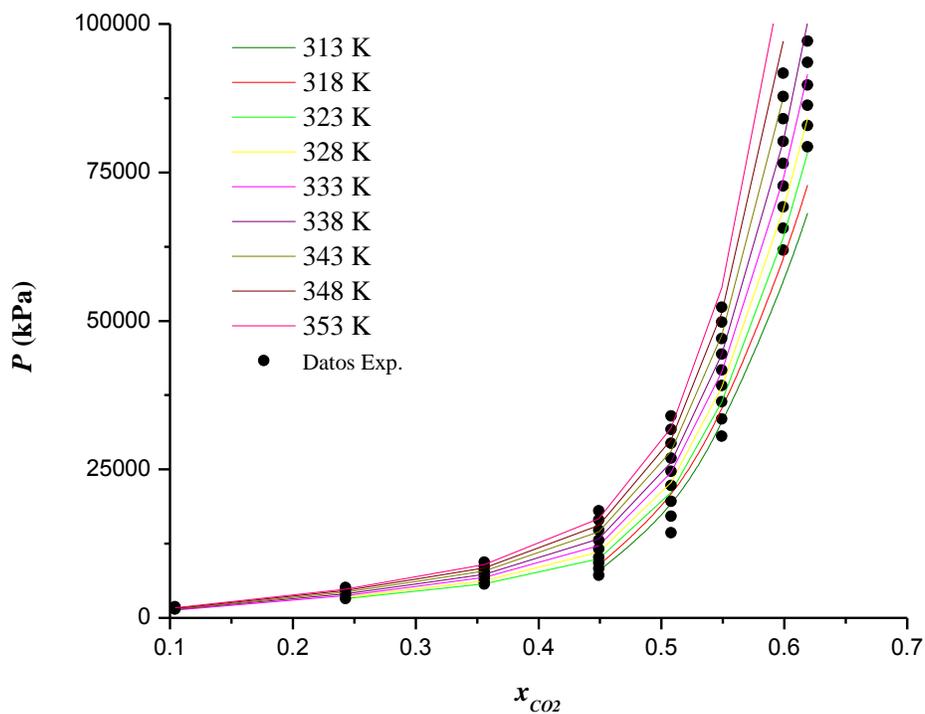


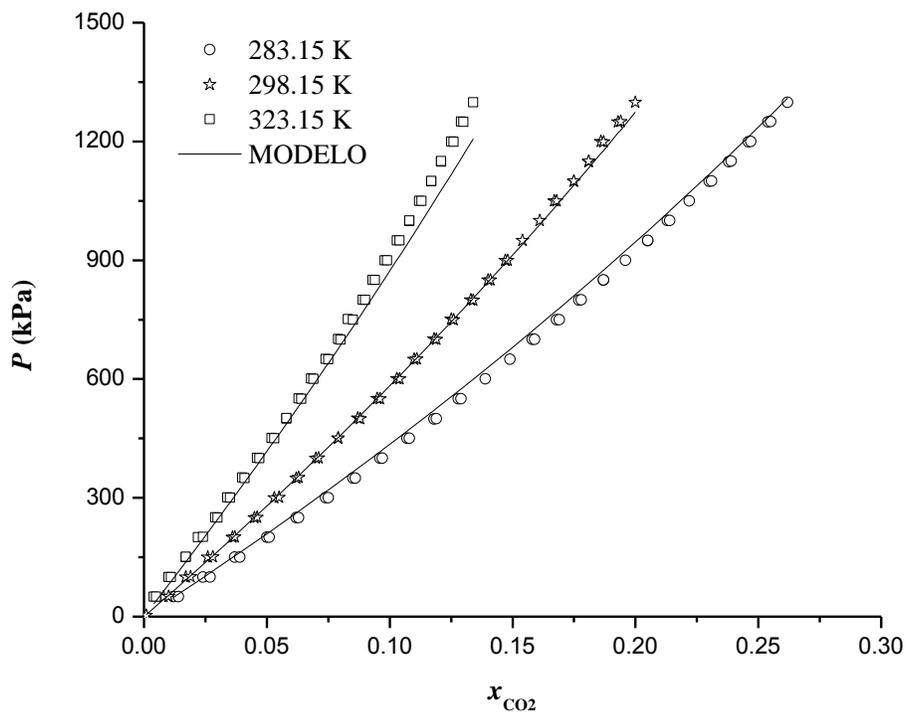
Fig. B.7 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[omim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (79)

**SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [emim][Pf<sub>6</sub>] (2)**



**Fig. B.8** ELV CO<sub>2</sub> (1)-[emim][Pf<sub>6</sub>] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (80)

**SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [bmim][Pf<sub>6</sub>] (2)**



**Fig. B.9** ELV CO<sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf<sub>6</sub>] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (55)

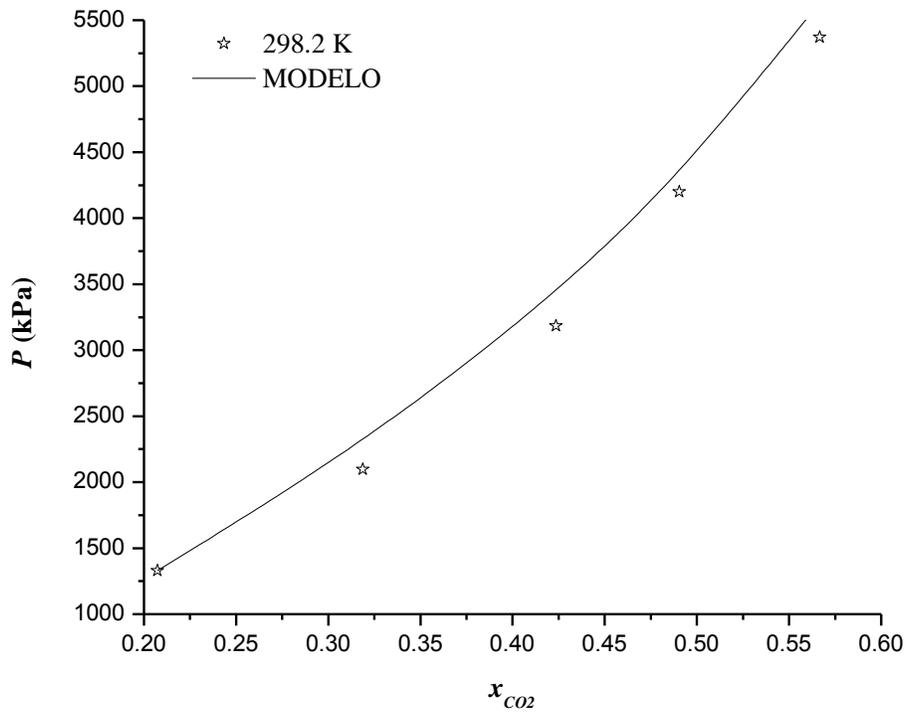


Fig. B.10 ELV  $CO_2(1)$ -[bmim][ $Pf_6$ ](2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (79)

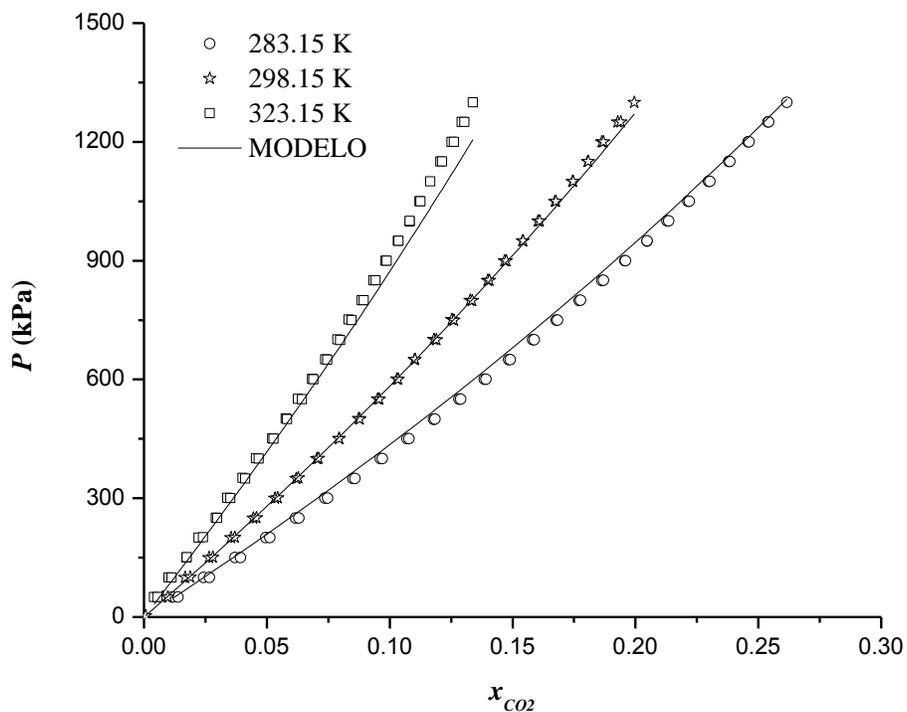


Fig. B.11 ELV  $CO_2(1)$ -[bmim][ $Pf_6$ ](2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (75)

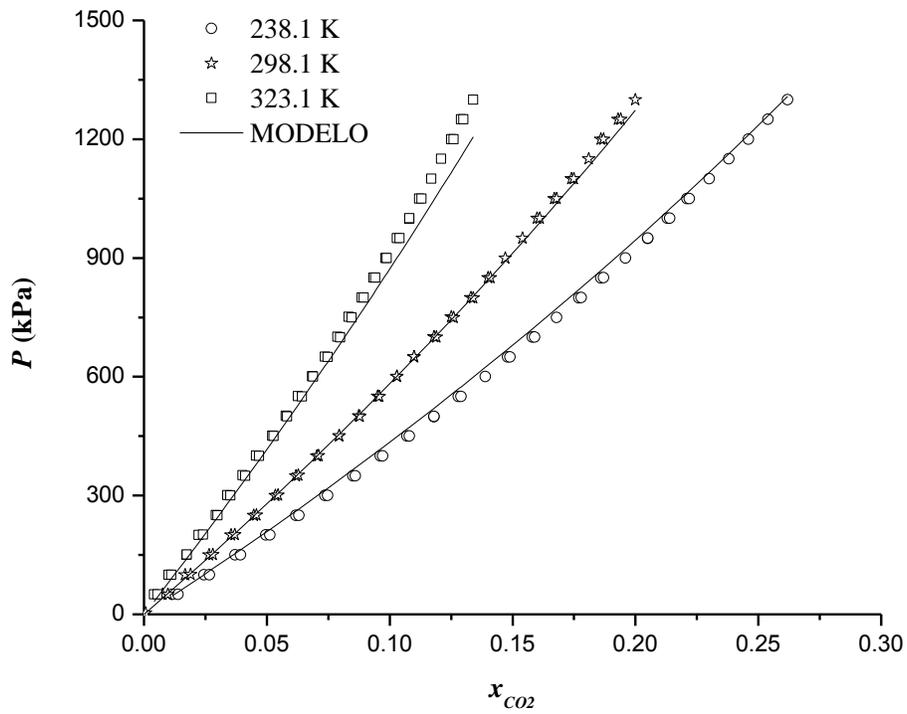


Fig. B.12 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[bmim][PF<sub>6</sub>] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (77)

SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + H<sub>2</sub>O (2)

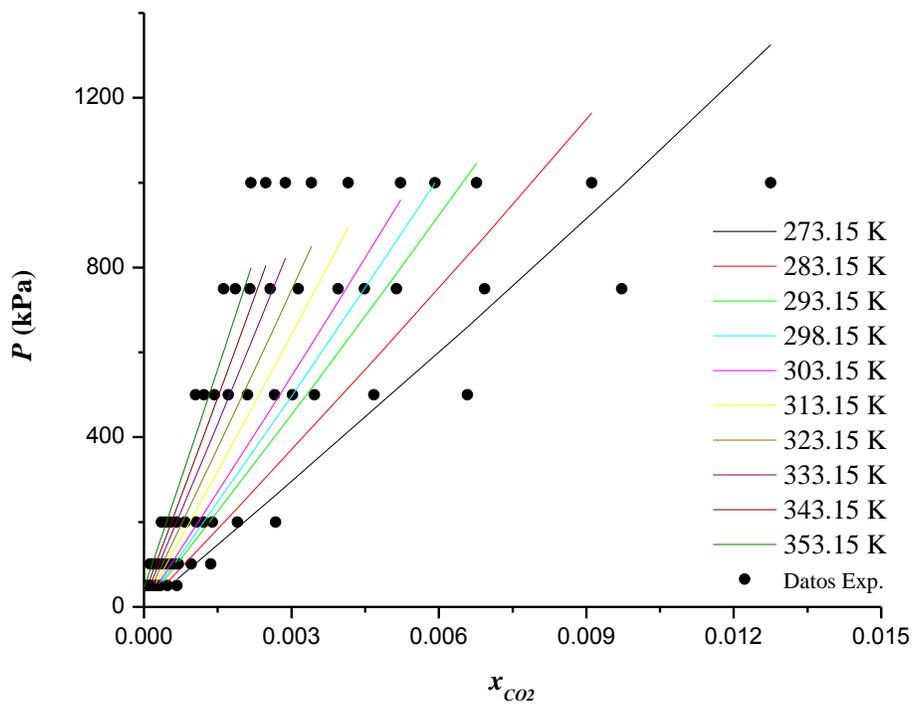
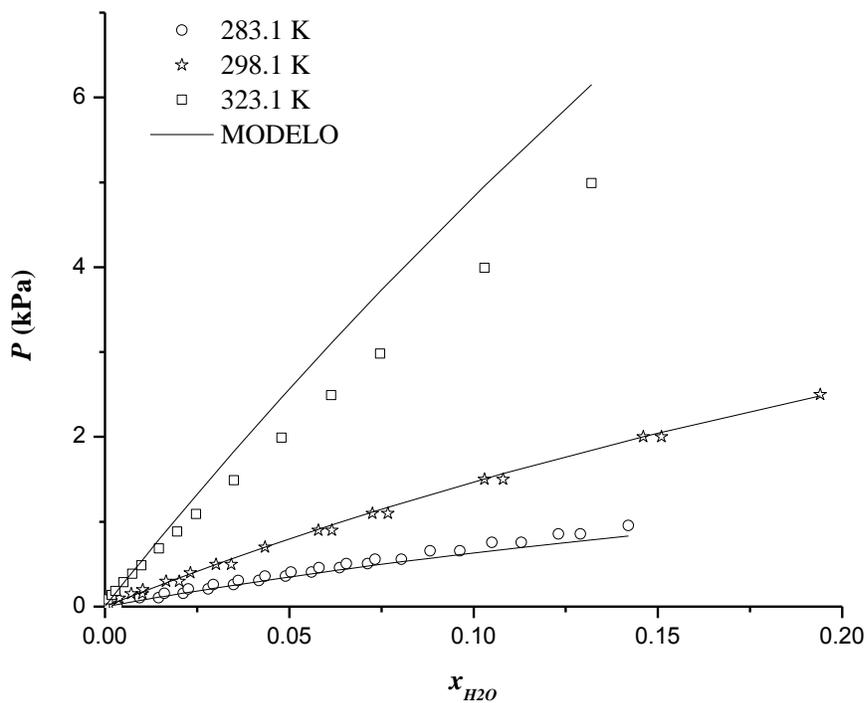


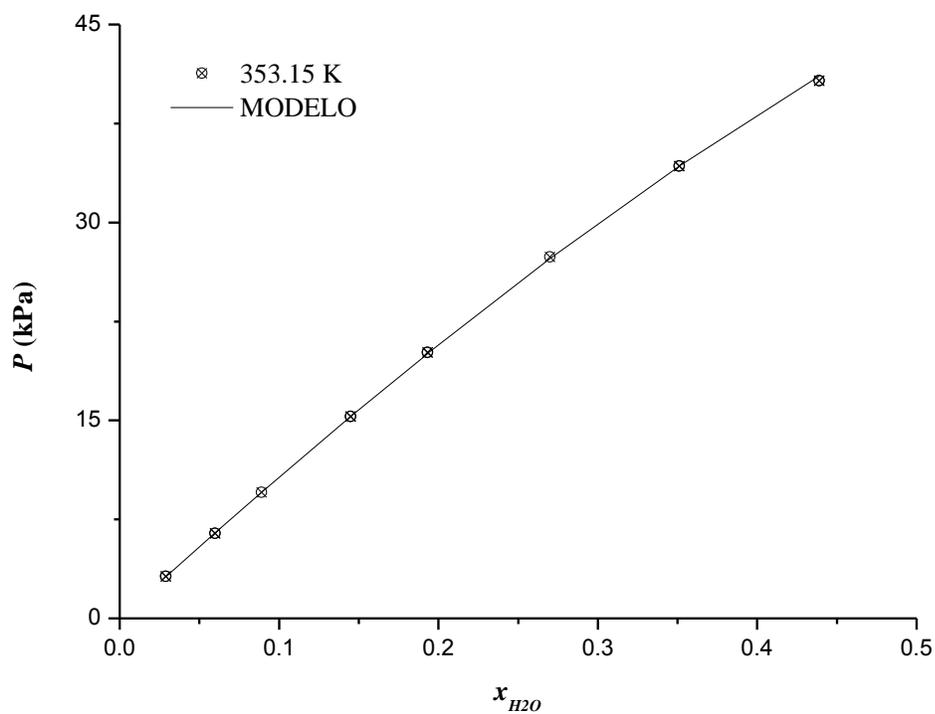
Fig. B.13 ELV CO<sub>2</sub> (1)-H<sub>2</sub>O (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (83)

**SISTEMA H<sub>2</sub>O (1) + [bmim][Pf<sub>6</sub>] (2)**



**Fig. B.14** ELV H<sub>2</sub>O (1)-[bmim][Pf<sub>6</sub>] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (77)

**SISTEMA H<sub>2</sub>O (1) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (2)**



**Fig. B.15** ELV H<sub>2</sub>O (1)-[emim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (81), (82) 145

SISTEMA H<sub>2</sub>O (1) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2)

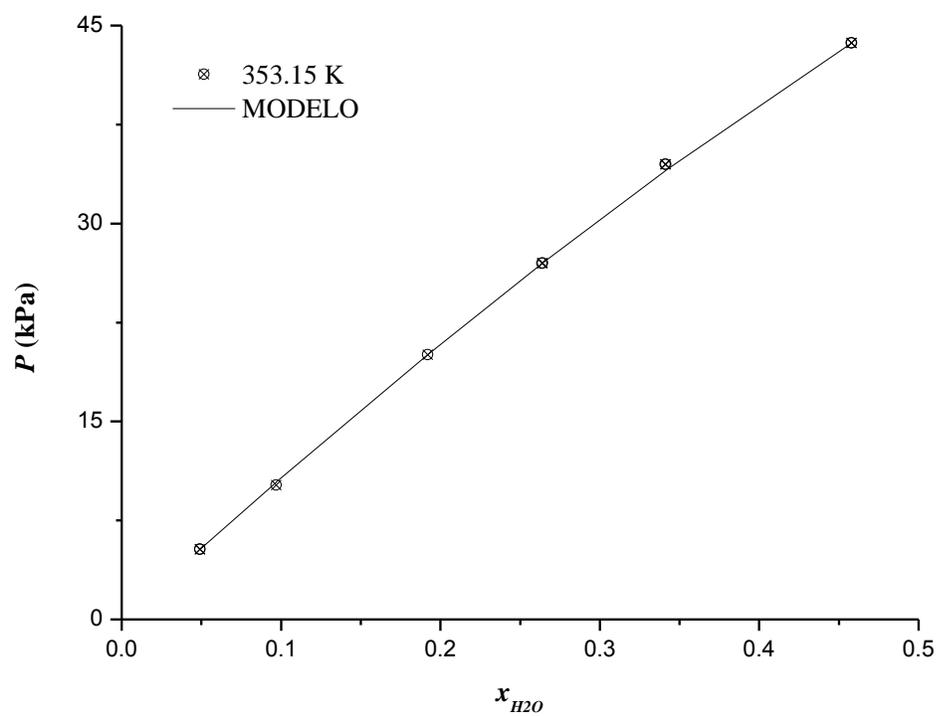


Fig. B.16 ELV H<sub>2</sub>O (1)-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-WS-UNIQUAC. Fuente de datos experimentales (81), (82)

### B.1.2 MODELO DE PR-WS-UNIQUAC (extendido)

#### SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + H<sub>2</sub>O (2)

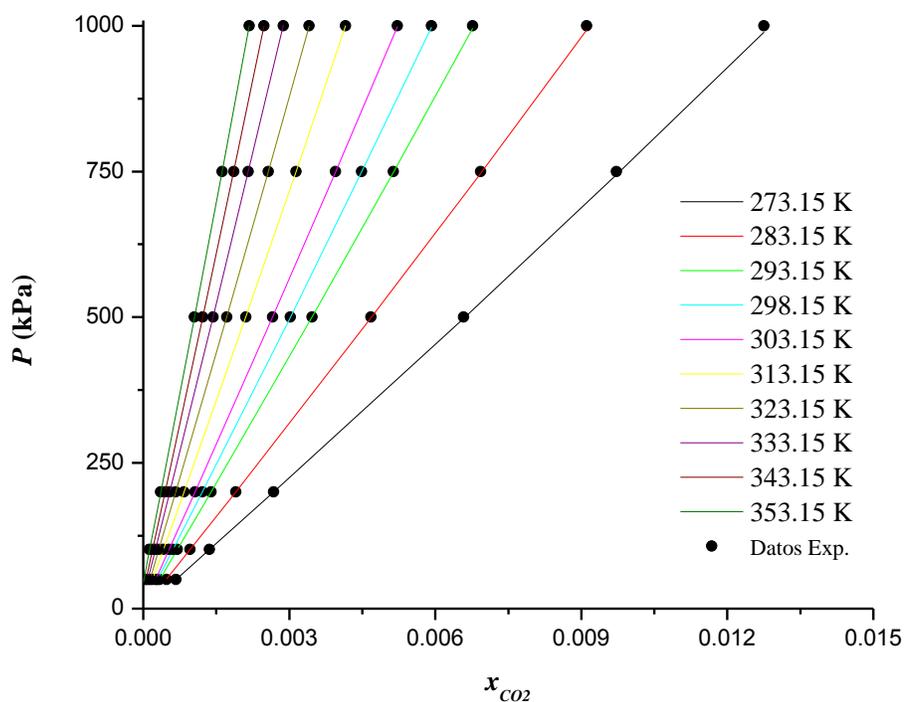


Fig. B.17 ELV CO<sub>2</sub> (1) + H<sub>2</sub>O (2), PR-WS-UNIQUAC (extendido). Fuente de datos experimentales (83)

#### SISTEMA H<sub>2</sub>O (1) + [bmim][Pf<sub>6</sub>] (2)

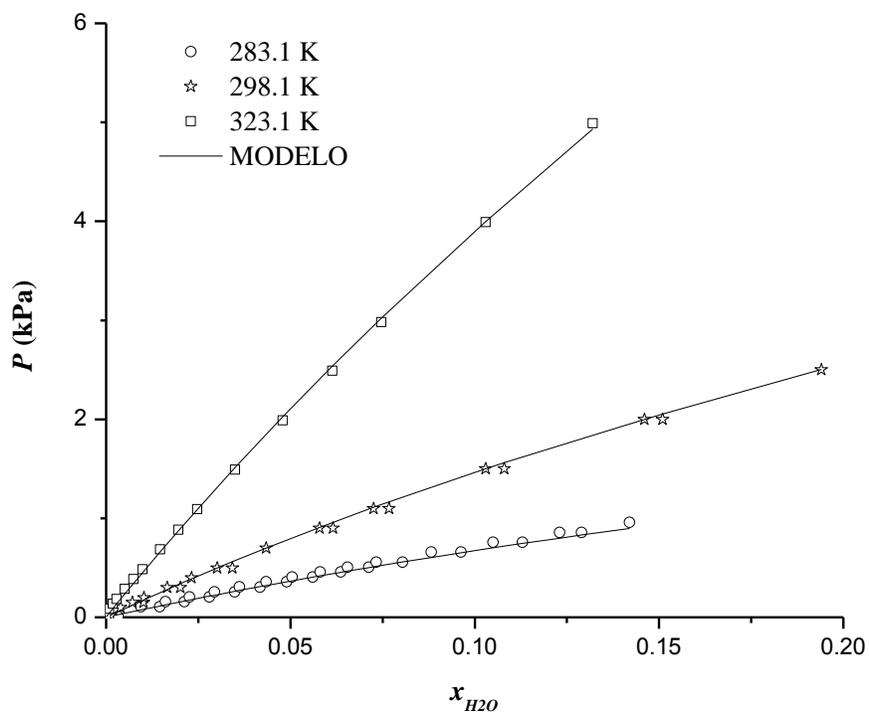


Fig. B.18 ELV H<sub>2</sub>O (1)-[bmim][Pf<sub>6</sub>](2), PR-WS-UNIQUAC (extendido). Fuente de datos experimentales (77) 147

### B.1.3 MODELO DE PR-VdW modificadas

#### SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (2)

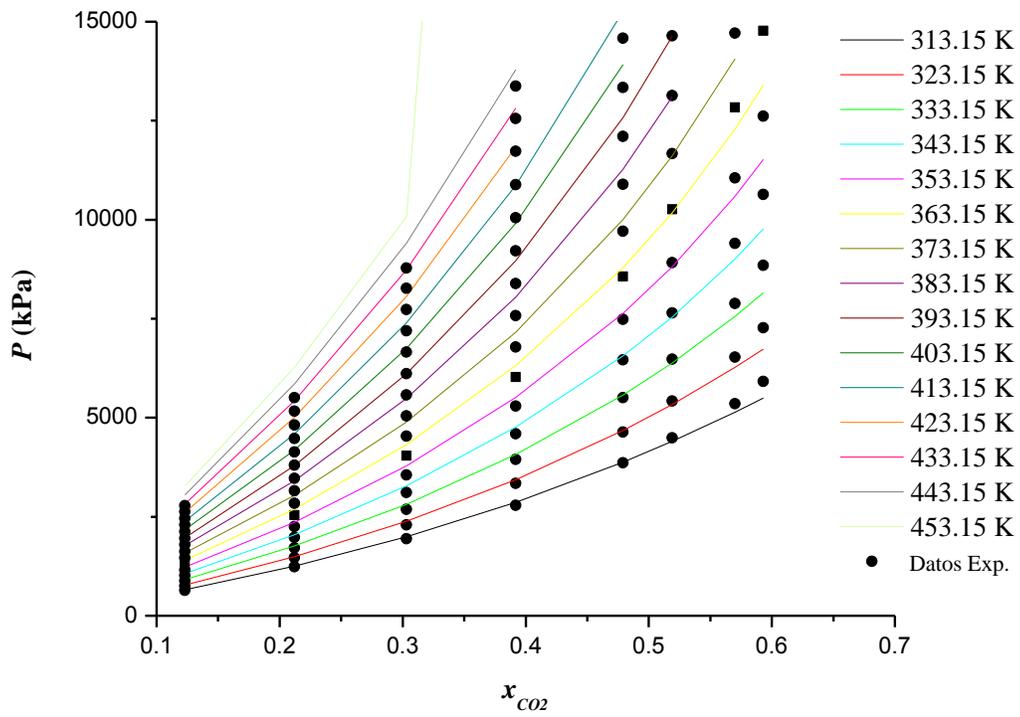


Fig. B.19 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[emim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (74)

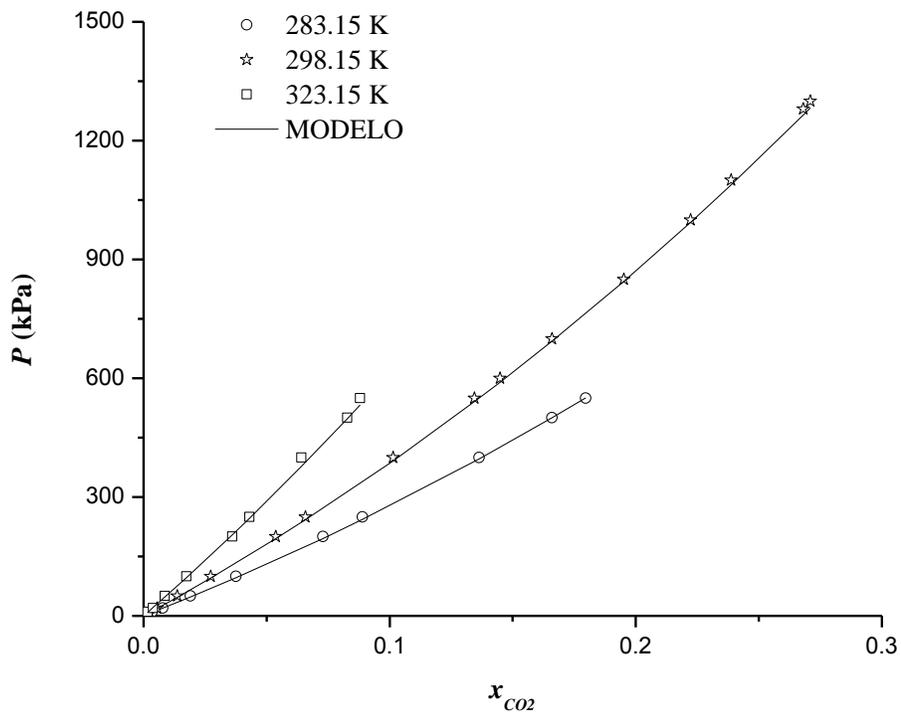


Fig. B.20 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[emim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (75) 148

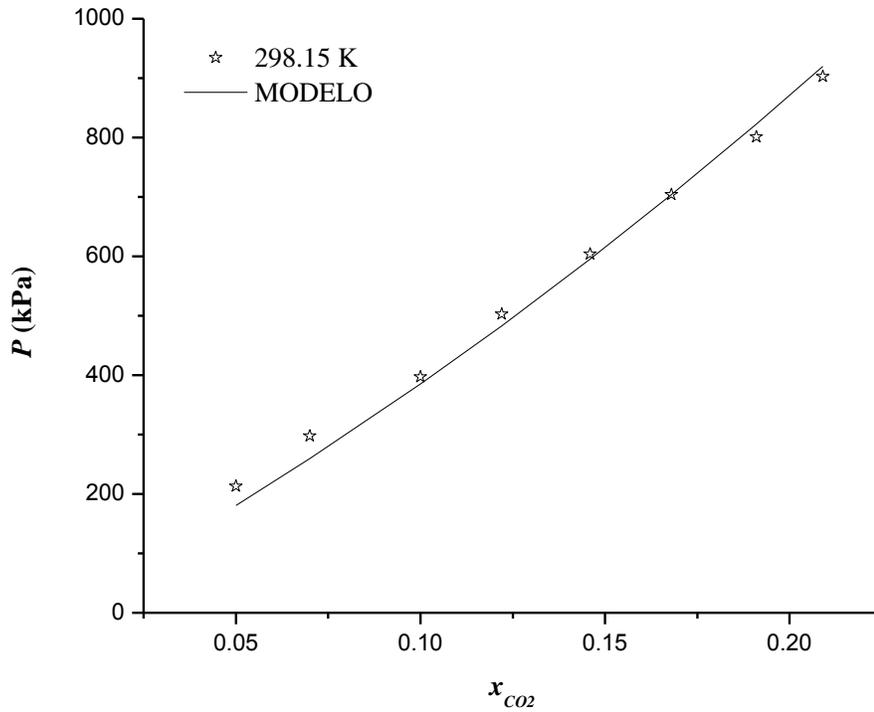


Fig. B.21 ELV  $CO_2(1)$ -[emim][ $Tf_2N$ ](2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (76)

SISTEMA  $CO_2(1) + [bmim][Tf_2N](2)$

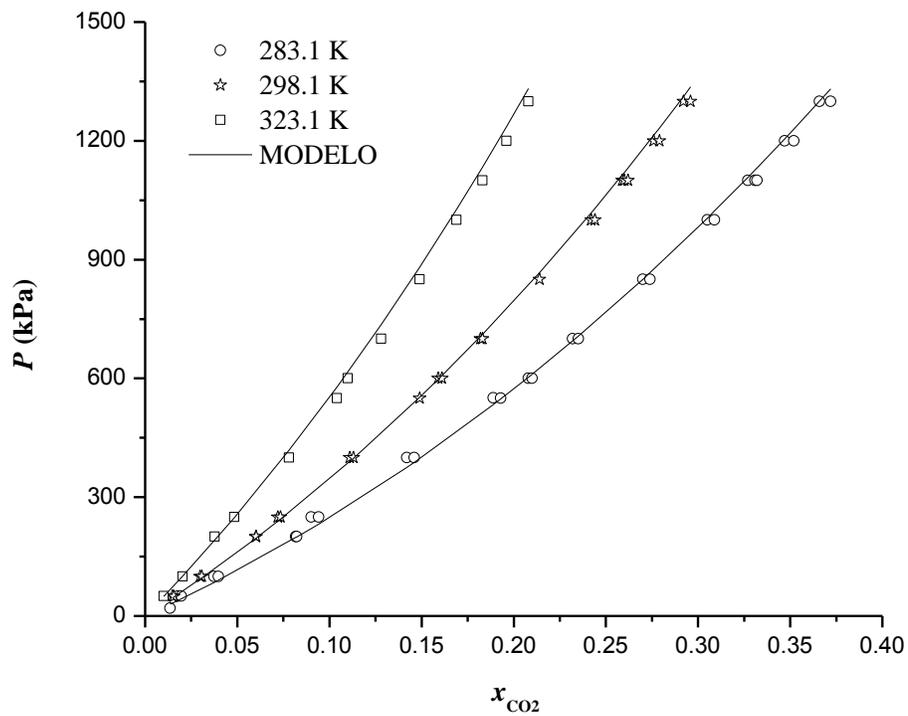


Fig. B.22 ELV  $CO_2(1)$ -[bmim][ $Tf_2N$ ](2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (77)

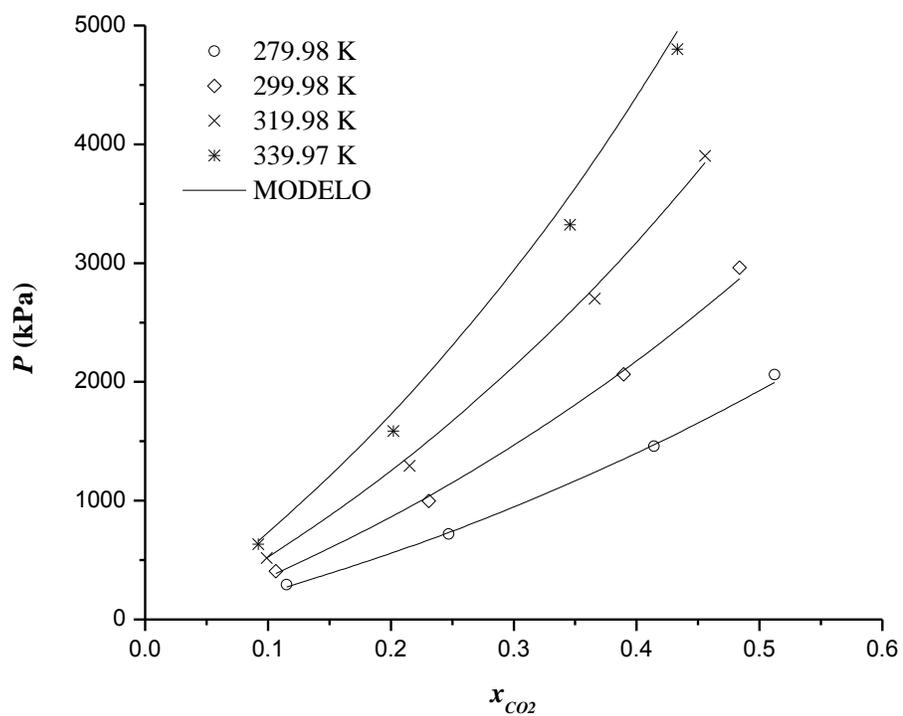


Fig. B.23 ELV  $\text{CO}_2$  (1)-[bmim][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (78)

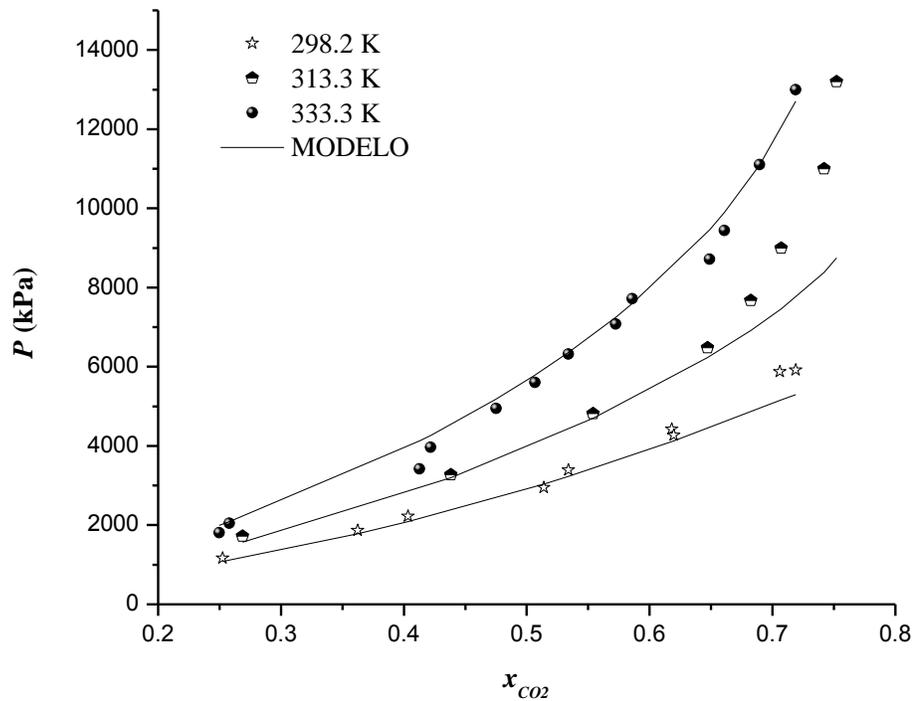
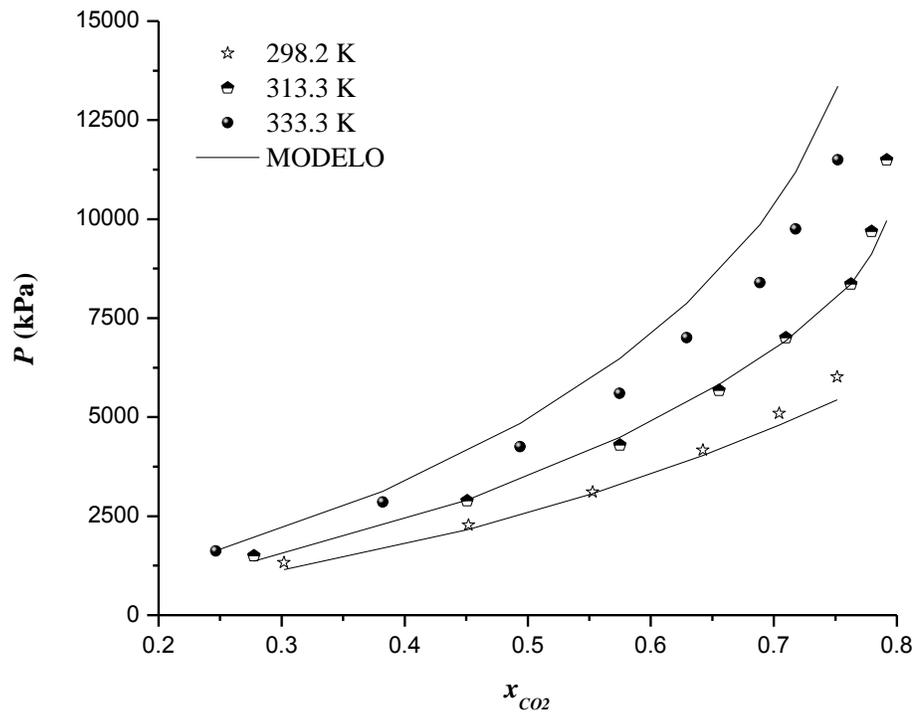


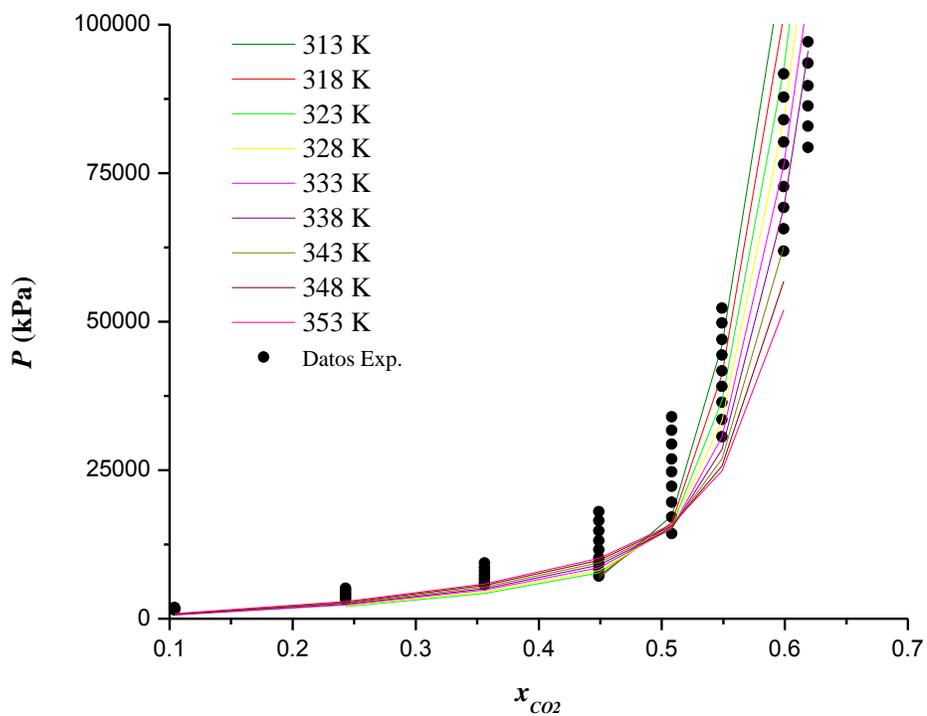
Fig. B.24 ELV  $\text{CO}_2$  (1)-[bmim][ $\text{Tf}_2\text{N}$ ] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (79)

**SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [omim][Tf<sub>2</sub>N] (2)**



**Fig. B.25** ELV CO<sub>2</sub> (1)-[omim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (79)

**SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [emim][Pf<sub>6</sub>] (2)**



**Fig. B.26** ELV CO<sub>2</sub> (1)-[emim][Pf<sub>6</sub>] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (80) 151

SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [bmim][Pf<sub>6</sub>] (2)

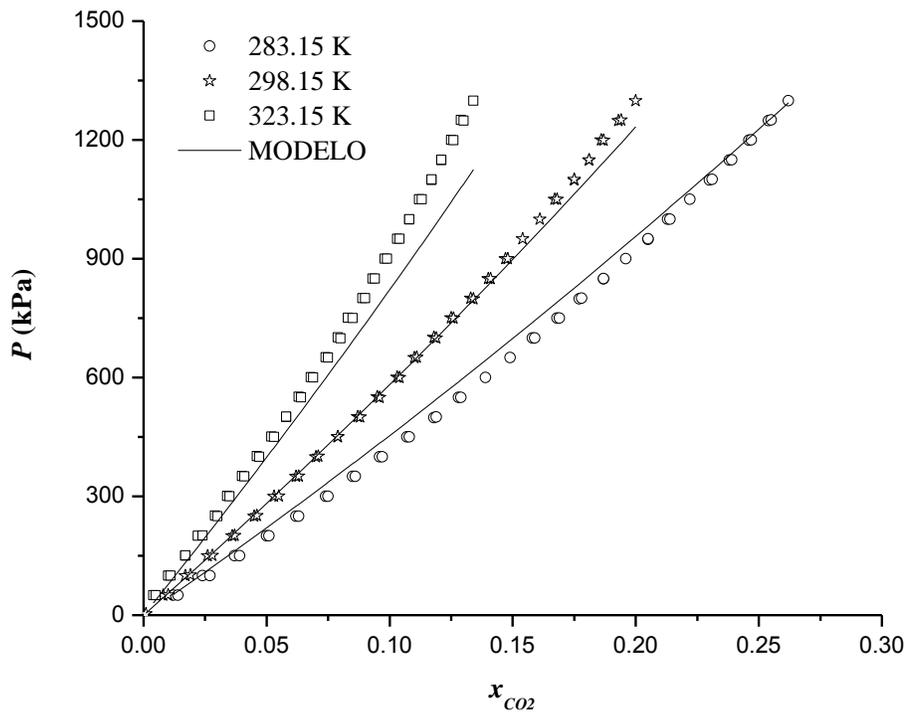


Fig. B.27 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf<sub>6</sub>] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (55)

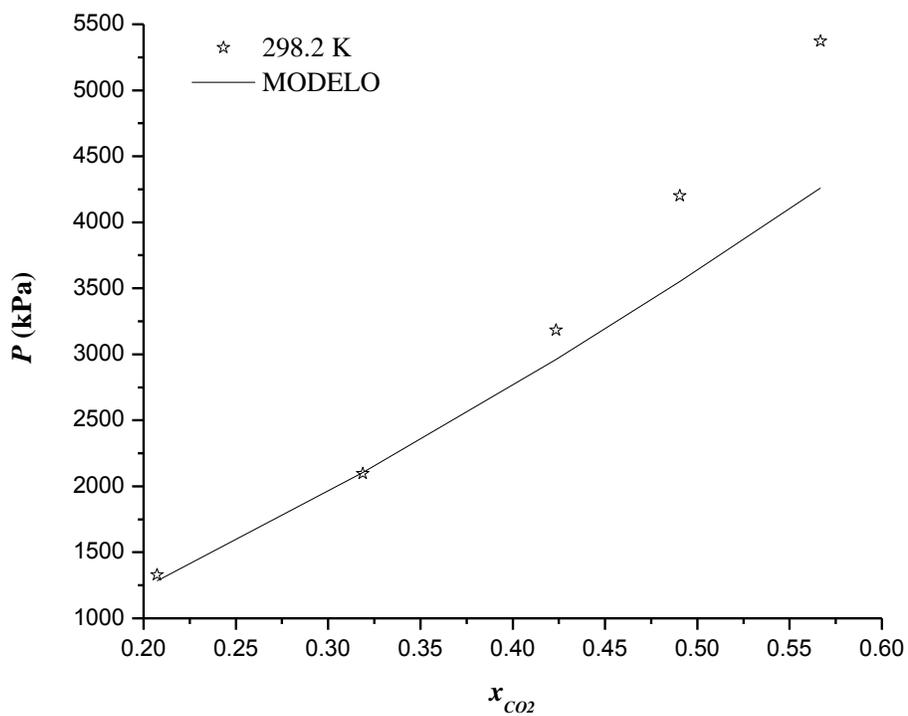
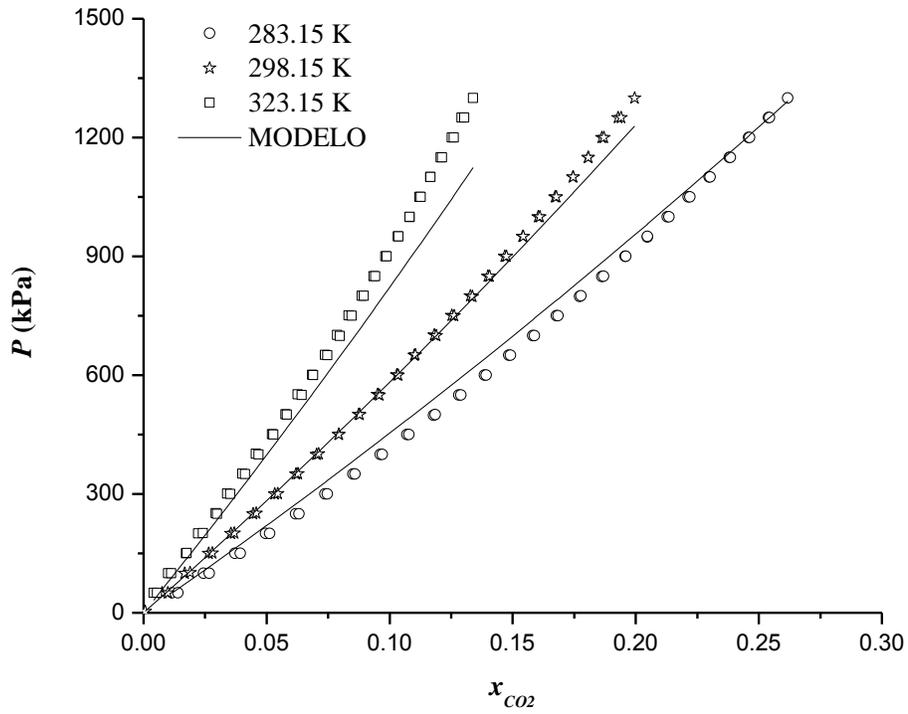
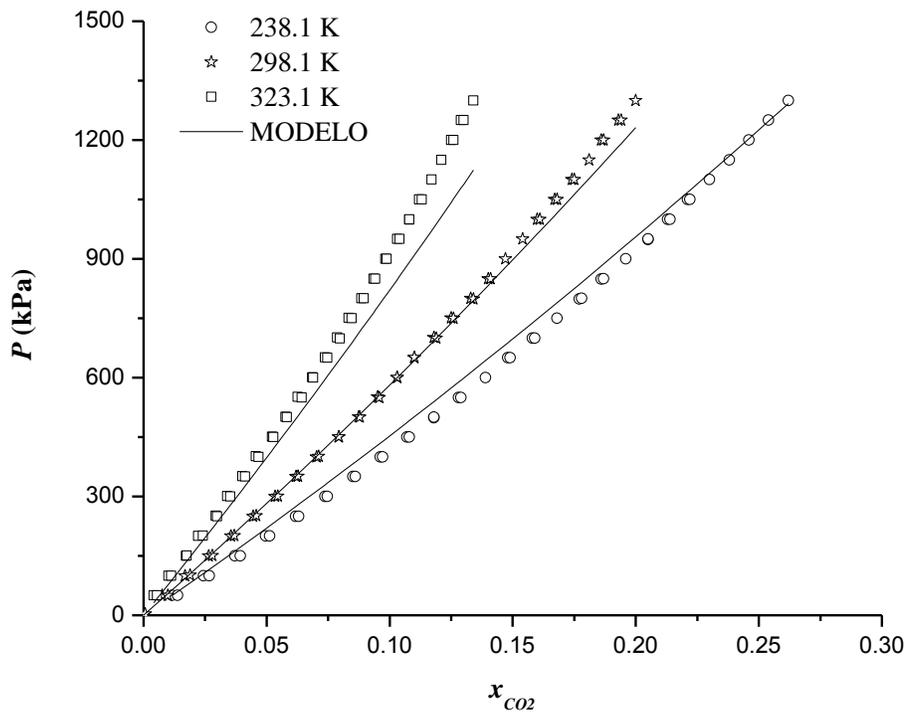


Fig. B.28 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[bmim][Pf<sub>6</sub>] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (79)

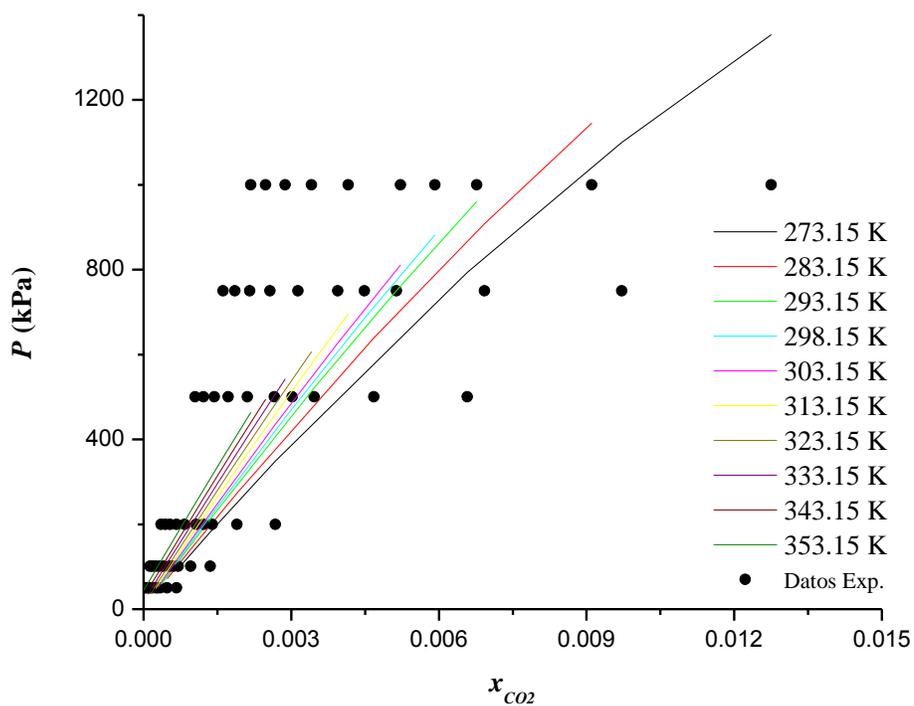


**Fig. B.29** ELV CO<sub>2</sub>(1)-[bmim][Pf<sub>6</sub>](2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (75)



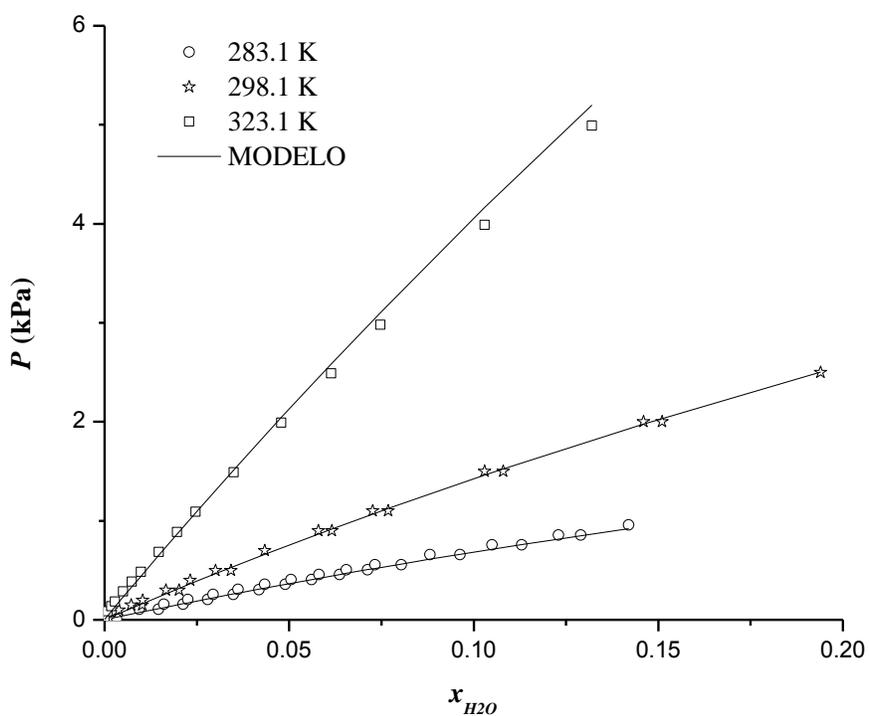
**Fig. B.30** ELV CO<sub>2</sub>(1)-[bmim][Pf<sub>6</sub>](2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (77)

**SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + H<sub>2</sub>O (2)**



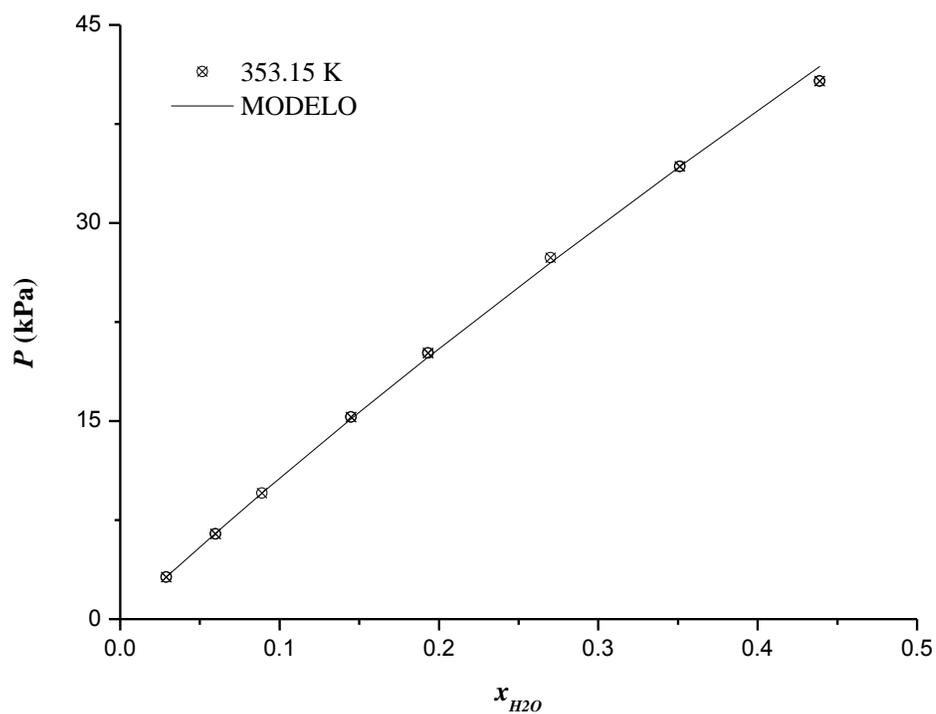
**Fig. B.31** ELV CO<sub>2</sub> (1)-H<sub>2</sub>O (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (83)

**SISTEMA H<sub>2</sub>O (1) + [bmim][PF<sub>6</sub>] (2)**



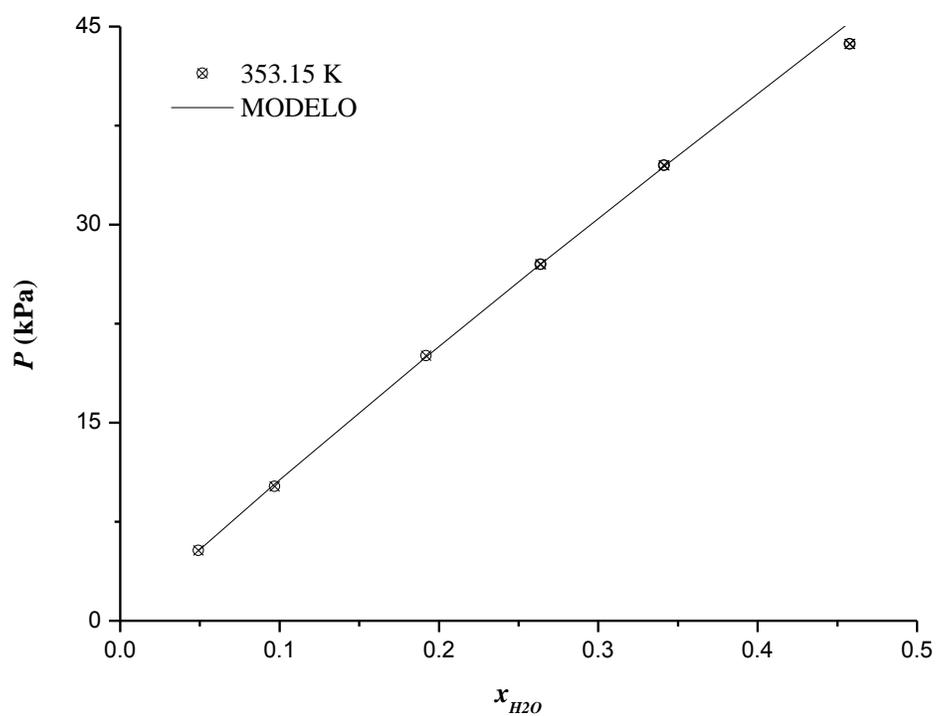
**Fig. B.32** ELV H<sub>2</sub>O (1)-[bmim][PF<sub>6</sub>] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (77) 154

**SISTEMA H<sub>2</sub>O (1) + [emim][TF<sub>2</sub>N] (2)**



**Fig. B.33** ELV H<sub>2</sub>O (1)-[emim][TF<sub>2</sub>N] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (81), (82)

**SISTEMA H<sub>2</sub>O (1) + [bmim][TF<sub>2</sub>N] (2)**



**Fig. B.34** ELV H<sub>2</sub>O (1)-[bmim][TF<sub>2</sub>N] (2), PR-VdW modificadas. Fuente de datos experimentales (81), (82) 155

### B.1.4 MODELO DE PR-MKP

#### SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (2)

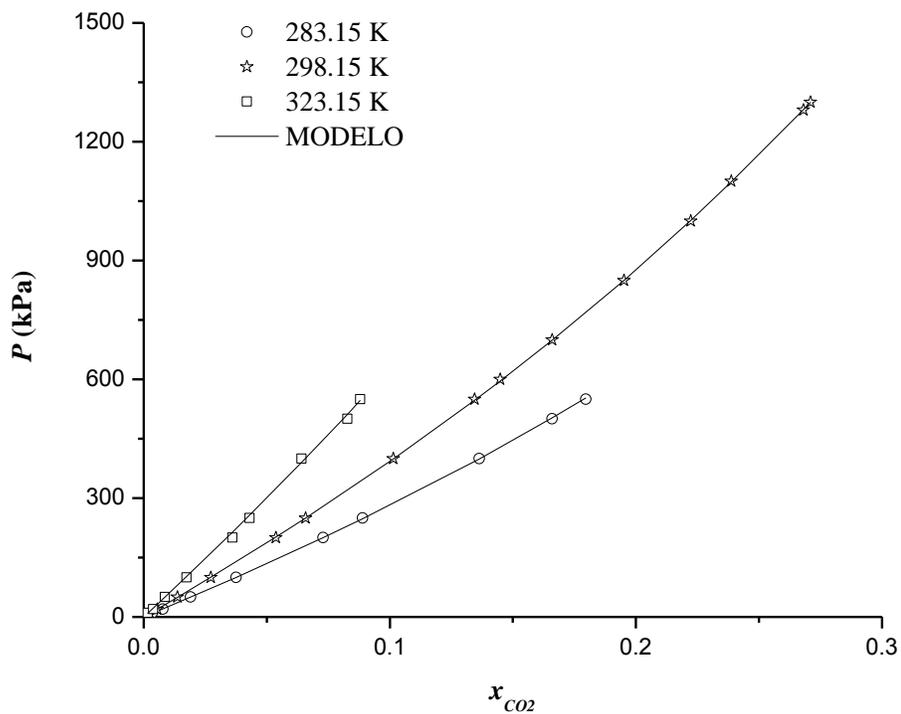


Fig. B.35 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[emim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-MKP. Fuente de datos experimentales (75)

#### SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2)

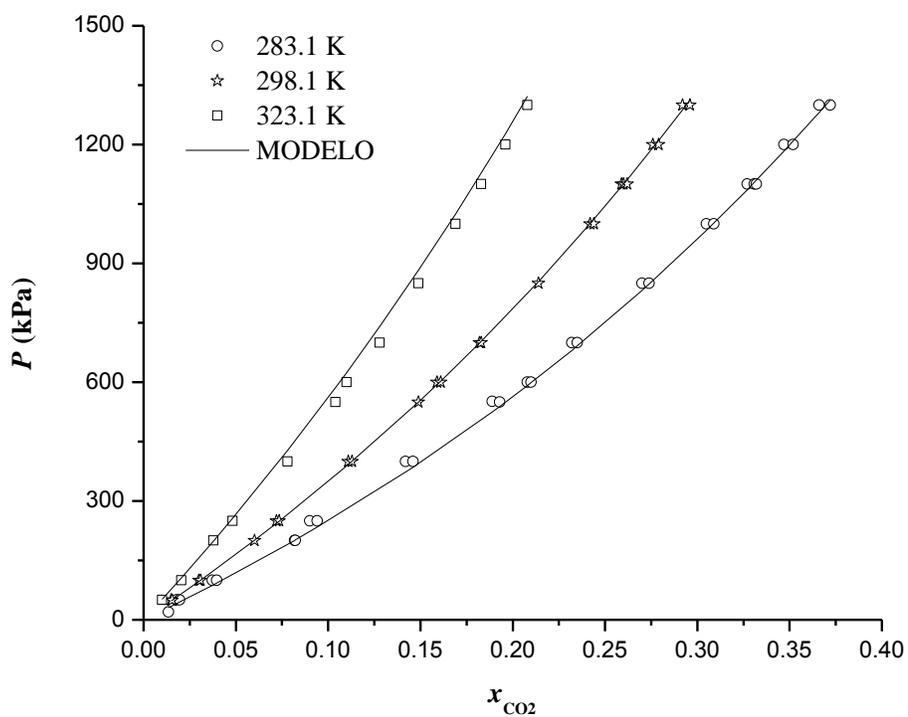


Fig. B.36 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-MKP. Fuente de datos experimentales (77) 156

### B.1.5 MODELO DE PR-Reglas clásicas

#### SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [emim][Tf<sub>2</sub>N] (2)

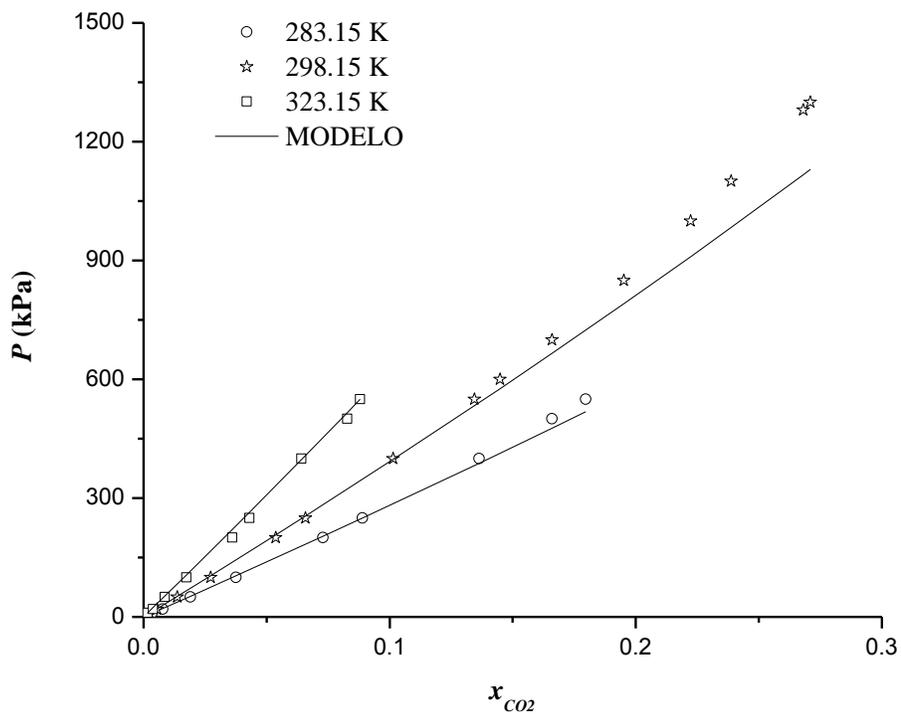


Fig. B.37 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[emim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-Reglas clásicas. Fuente de datos experimentales (75)

#### SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + [bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2)

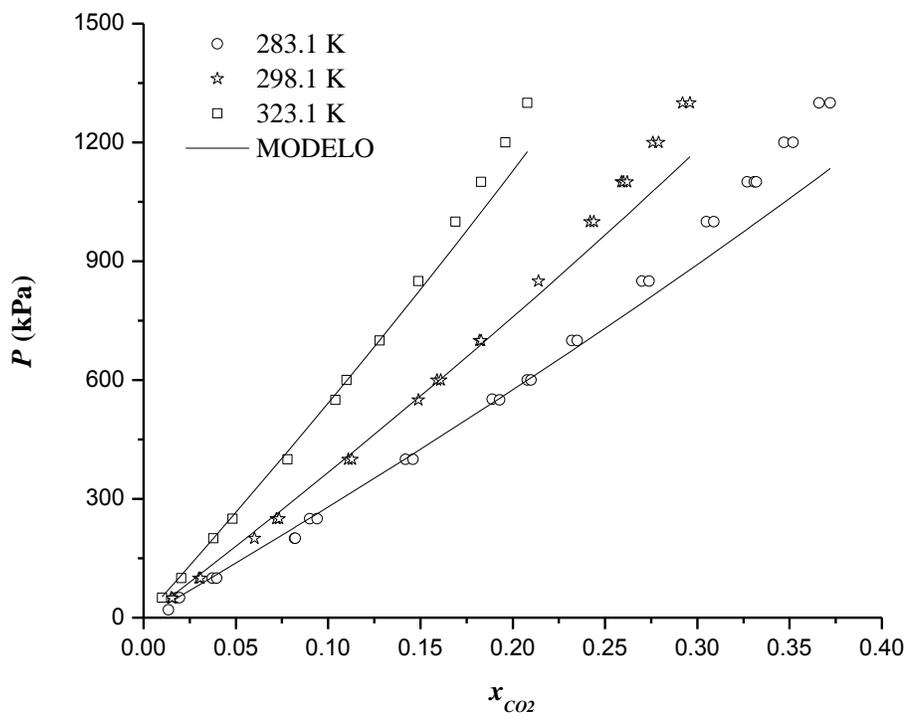
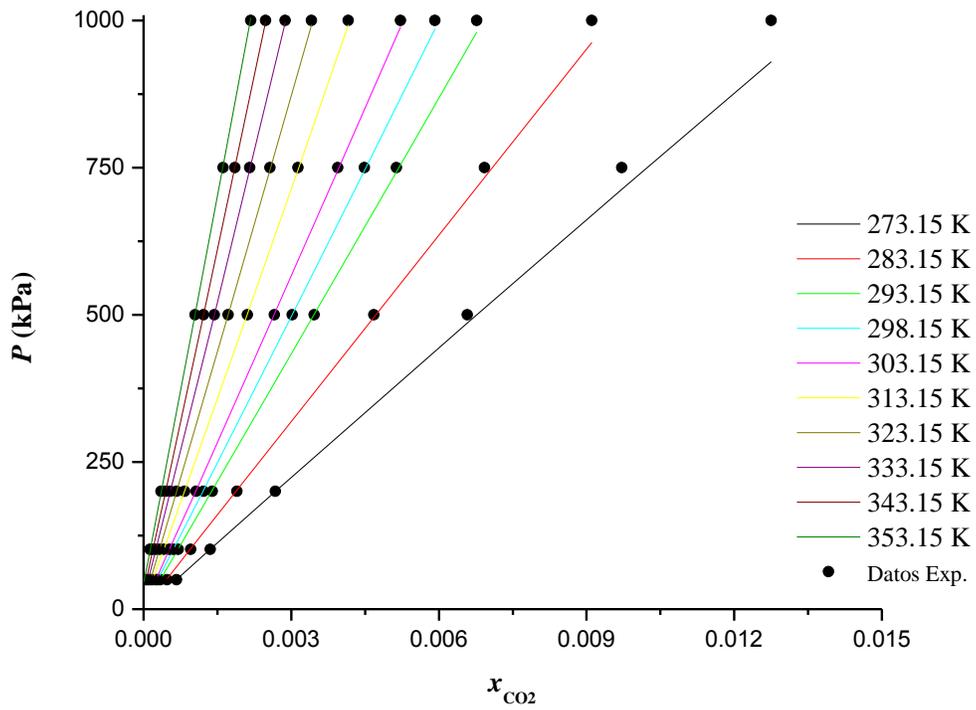


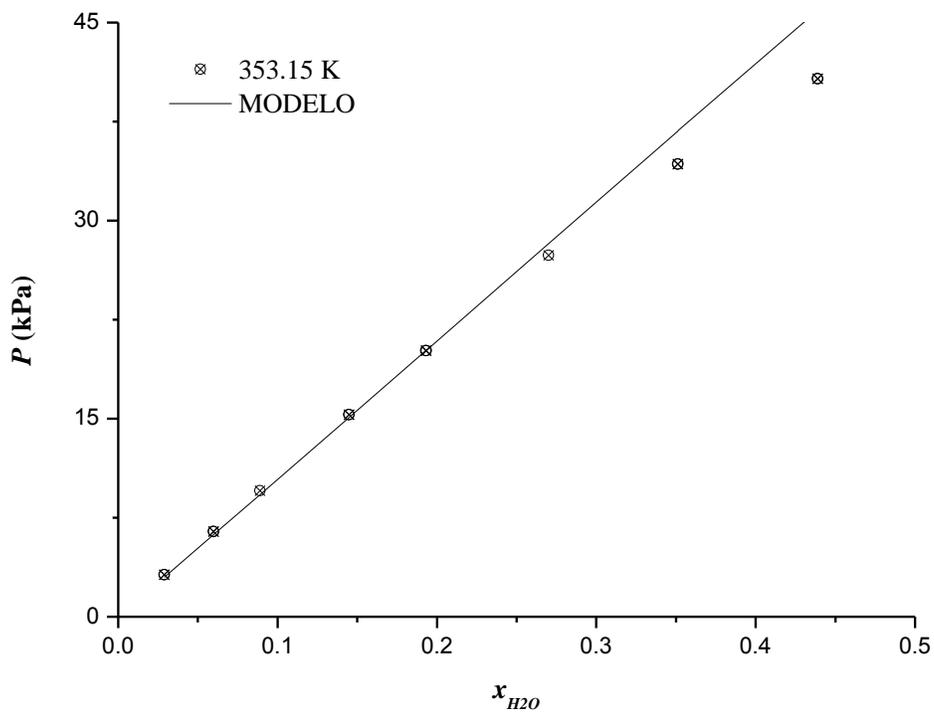
Fig. B.38 ELV CO<sub>2</sub> (1)-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-Reglas clásicas. Fuente de datos experimentales (77)

**SISTEMA CO<sub>2</sub> (1) + H<sub>2</sub>O (2)**



**Fig. B.39** ELV CO<sub>2</sub> (1)-H<sub>2</sub>O (2), PR-Reglas clásicas. Fuente de datos experimentales (83)

**SISTEMA H<sub>2</sub>O (1) + [emim][TF<sub>2</sub>N] (2)**



**Fig. B.40** ELV H<sub>2</sub>O (1)-[emim][TF<sub>2</sub>N] (2), PR-Reglas clásicas. Fuente de datos experimentales (81), (82) 158

SISTEMA H<sub>2</sub>O (1) + [bmim][TF<sub>2</sub>N] (2)

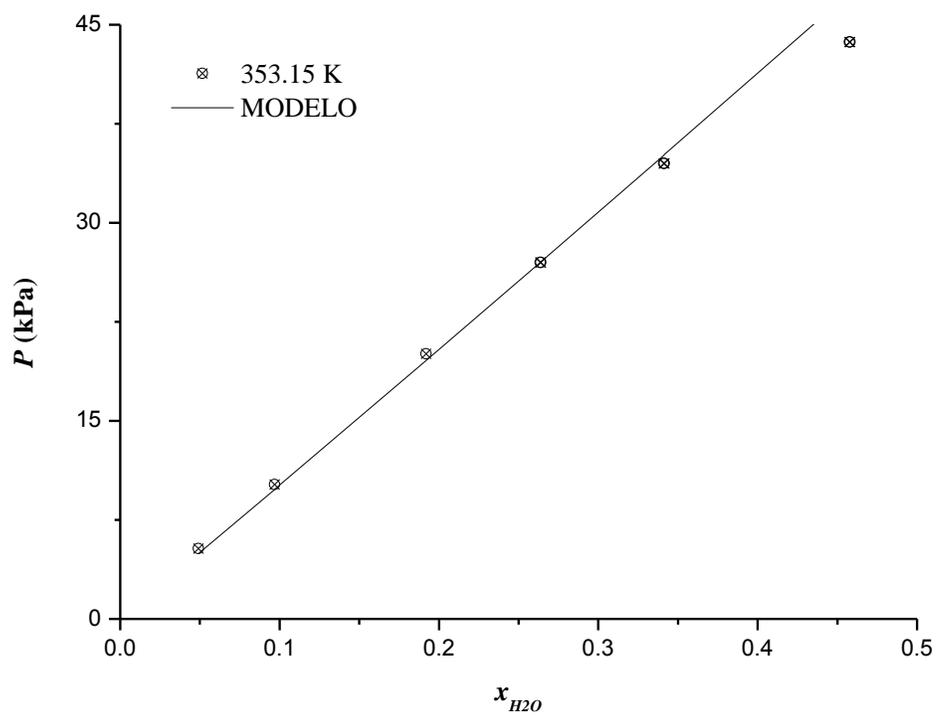


Fig. B.41 ELV H<sub>2</sub>O (1)-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] (2), PR-Reglas clásicas. Fuente de datos experimentales (81), (82)

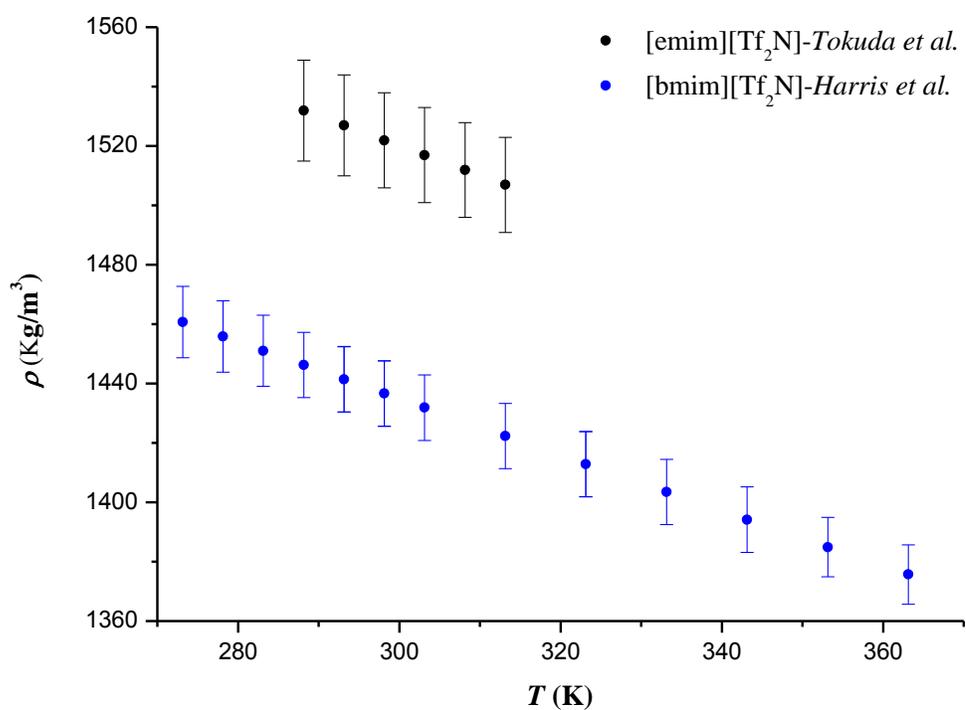
## B.2 BASES DE DATOS USADAS EN LA CORRELACIÓN DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS

### B.2.1 DENSIDAD

#### DENSIDAD DE LOS LIs PUROS

**Tabla.B.1** Características de las muestras empleadas para medir la densidad de los LIs.

Líquido iónico	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]
Fuente de datos	<i>Tokuda et al. (40)</i>	<i>Harris et al. (88)</i>
Fuente de la muestra	Sintetizado por el autor	Sintetizado por el autor
Pureza inicial	No reportada	No reportada
Purificación	Tratamiento con agente químico y secado por calentamiento al vacío	Secado por calentamiento al vacío
Pureza final	.001 g %	.0019 % masa de Agua
Dentro del NIST	✓	✓



**Fig. B.42** Datos de densidad para los LIs.

## DENSIDAD DE LA MEZCLA IL-AGUA

**Tabla B.2** Características de las muestras de [emim][Tf<sub>2</sub>N] empleadas para medir la densidad de la mezcla IL-Agua.

Fuente de datos	<i>Jaquemin et al. (92)</i>	<i>Wang et al. (93)</i>
Fuente de la muestra	Sintetizado por alguien mas	Sintetizado por el autor
Pureza inicial	99 % mol reportado por el proveedor	No reportada
Purificación	Secado por calentamiento al vacio	Secado por calentamiento al vacio
Pureza final	.005 g %, .005 % masa de impurezas de halogenuros	.005 % masa de Agua, <.0005 % masa de Cl <sup>-</sup> , .000259 % Li <sup>+</sup>
Método de medición	Método de tubo vibrante	Método de tubo vibrante
Dentro del NIST	✓	x

**Tabla B.3** Características de las muestras de [bmim][Tf<sub>2</sub>N] empleadas para medir la densidad de la mezcla IL-Agua.

Fuente de datos	<i>Jaquemin et al. (92)</i>	<i>Wang et al. (93)</i>
Fuente de la muestra	Sintetizado por alguien mas	Sintetizado por el autor
Pureza inicial	99 % mol reportado por el proveedor	No reportada
Purificación	Secado por calentamiento al vacio	Secado por calentamiento al vacio
Pureza final	.005 g %, .005 % masa de impurezas de halogenuros	.005 % masa de Agua, <.0005 % masa de Cl <sup>-</sup> , .000074 % Li <sup>+</sup>
Método de medición	Método de tubo vibrante	Método de tubo vibrante
Dentro del NIST	✓	X

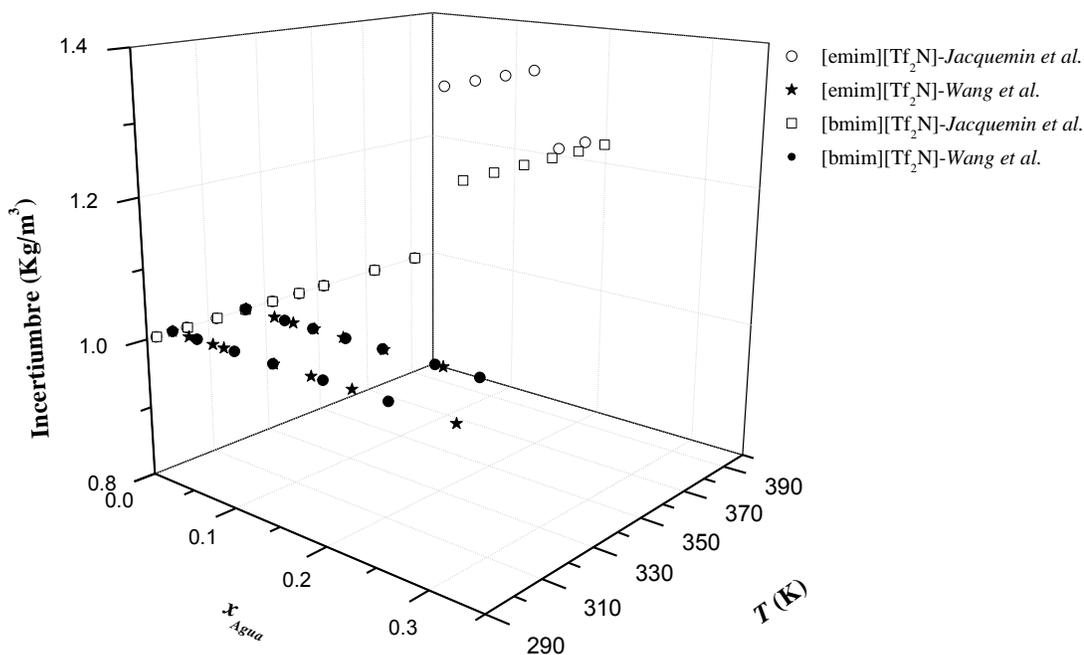


Fig. B.43 Datos de densidad para las mezclas LI-Agua.

## B.2.2 VISCOSIDAD

### VISCOSIDAD DE LOS LIs PUROS

Tabla B.4 Características de las muestras empleadas para medir la viscosidad de los LIs.

Líquido iónico	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]
Fuente de datos	<i>Tokuda et al. (95)</i>	<i>Harris et al. (88)</i>
Fuente de la muestra	Sintetizado por el autor	Sintetizado por el autor
Pureza inicial	No reportada	No reportada
Purificación	Secado por calentamiento al vacío	Secado por calentamiento al vacío
Pureza final	.004 % masa de Agua	.0019 % masa de Agua
Dentro del NIST	✓	✓

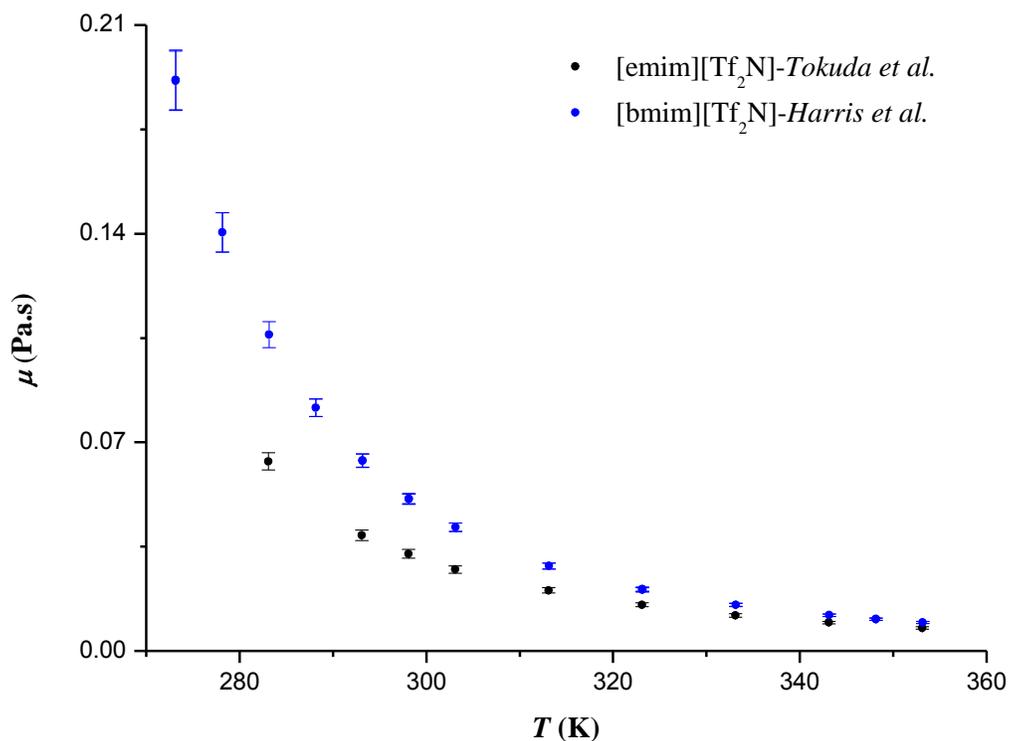


Fig. B.44 Datos de viscosidad para los LIs.

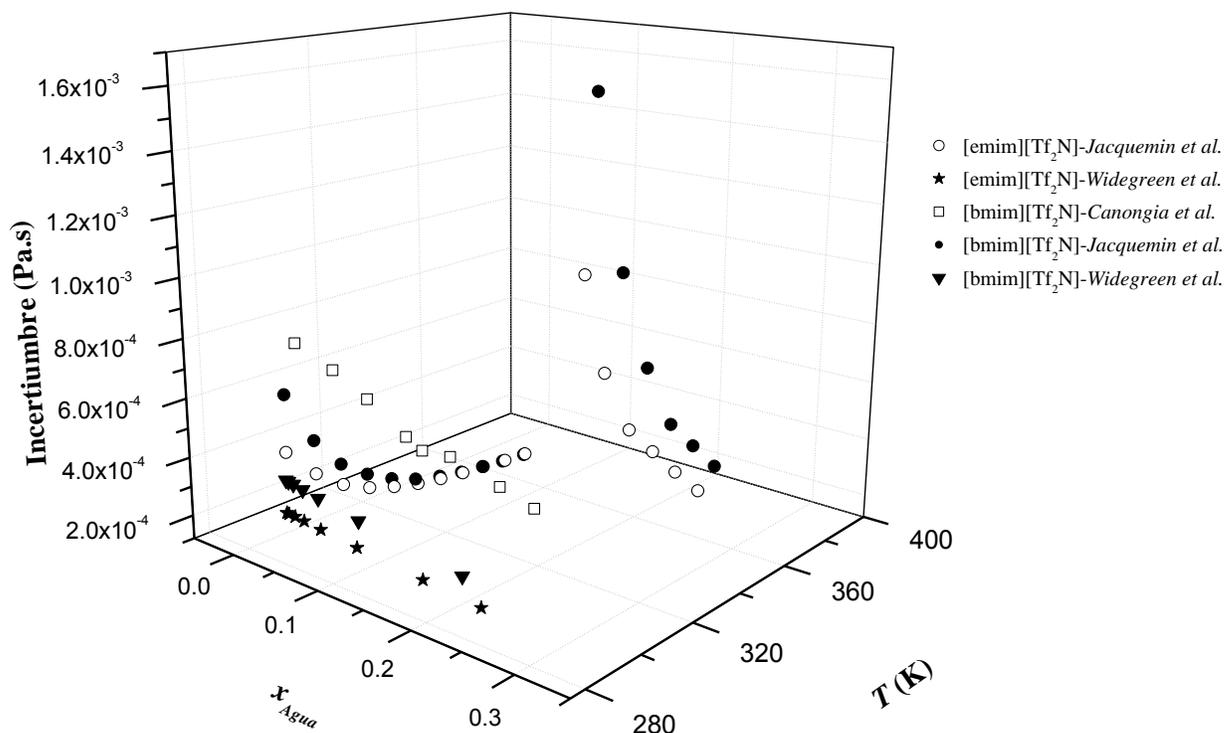
VISCOSIDAD DE LA MEZCLA IL-AGUA

**Tabla.B.5** Características de las muestras de [emim][Tf<sub>2</sub>N] empleadas para medir la viscosidad de la mezcla IL-Agua.

Fuente de datos	<i>Jaquemin et al.</i> (92)	<i>Widegren et al.</i> (96)
Fuente de la muestra	Sintetizado por alguien mas	Comercial
Pureza inicial	% mol reportada por el proveedor	> 99.5 %
Purificación	Secado por calentamiento al vacio	Secado por calentamiento al vacio
Pureza final	.005 g %, .005 % masa de impurezas de halogenuros	.001 % masa de agua, < .005 % masa de Cl <sup>-</sup>
Dentro del NIST	✓	x

**Tabla.B.6** Características de las muestras de [bmim][Tf<sub>2</sub>N] empleadas para medir la viscosidad de la mezcla IL-Agua.

Fuente de datos	<i>Jaquemin et al. (92)</i>	<i>Widegren et al. (96)</i>	<i>Canongia (97)</i>
Fuente de la muestra	Sintetizado por alguien mas	Comercial	Sintetizado por alguien mas
Pureza inicial	99 % mol reportado por el proveedor	> 99.5 %	99 %
Purificación	Secado por calentamiento al vacio	Secado por calentamiento al vacio	Secado y desgasificado al vacio
Pureza final	.005 g %, .005 % masa de impurezas de halogenuros	.001 % masa de agua, < .005 % masa de Cl <sup>-</sup>	.005 % masa de agua, .0005 % Br <sup>-</sup>
Dentro del NIST	✓	x	x



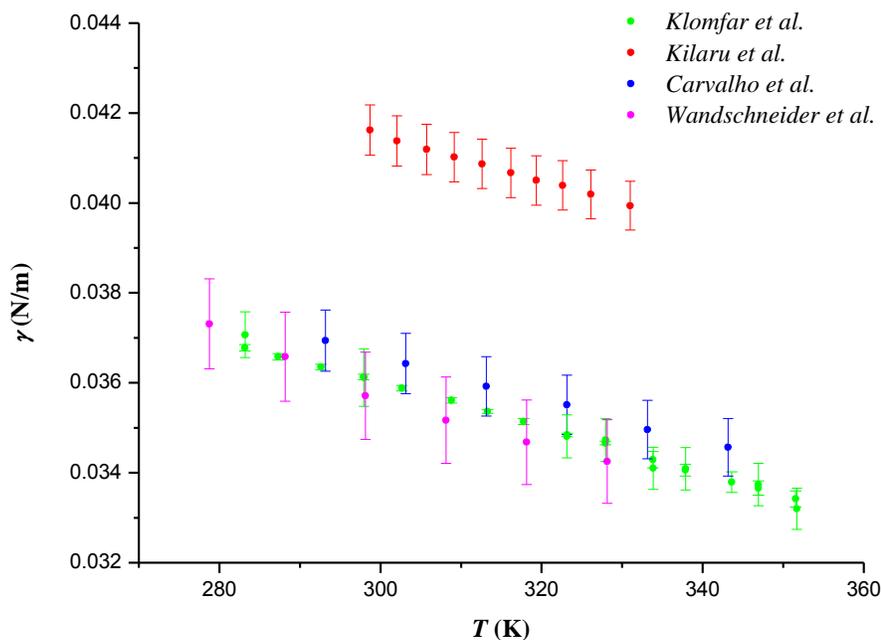
**Fig. B.45** Datos de viscosidad para las mezclas LI-Agua.

### B.2.3 TENSIÓN SUPERFICIAL

#### TESNSIÓN SUPERFICIAL DE LOS LI<sub>s</sub> PUROS

**Tabla.B.7** Características de las muestras empleadas para medir la tensión superficial del [emim][Tf<sub>2</sub>N]

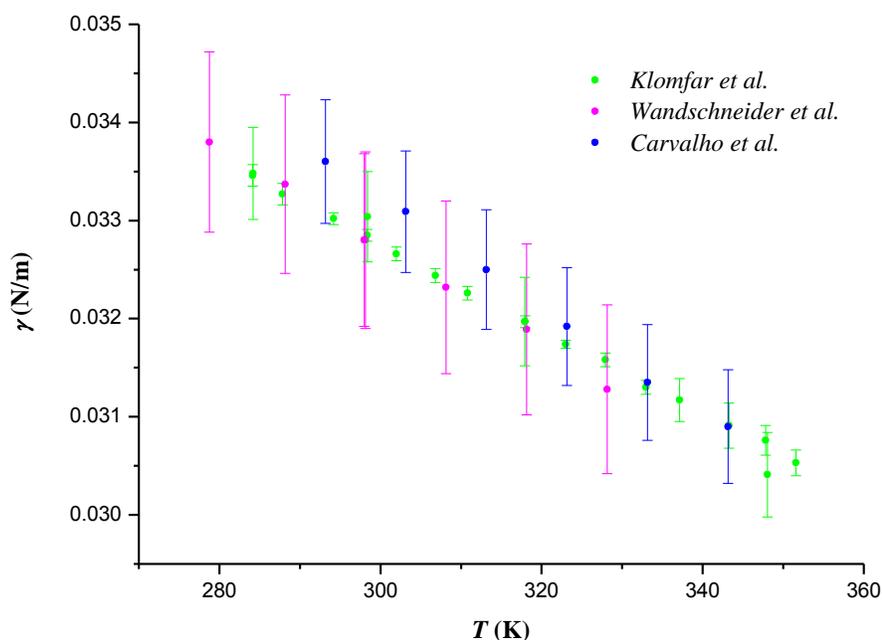
Fuente de datos	<i>Kilaru et al.</i> (129)	<i>Wandschneider et al.</i> (130)	<i>Carvalho et al.</i> (131)	<i>Klomfar et al.</i> (98)
Fuente de la muestra	Comercial	Sintetizado por el autor	Comercial	Comercial
Pureza inicial	99 % reportado por el proveedor	No reportada	99 % masa	99.9 % masa reportado por el proveedor
Purificación	No reportada	Desgasificación por evacuación	Secado por calentamiento al vacío	No reportada
Pureza final	No reportada	.02 % masa de agua	.01 % masa de halogenuros, .0042 % masa de agua	.0574 % masa de agua
Dentro del NIST	✓	✓	✓	✓



**Fig. B.46** Datos de tensión superficial para él [emim][Tf<sub>2</sub>N]

**Tabla.B.8** Características de las muestras empleadas para medir la tensión superficial del [bmim][Tf<sub>2</sub>N]

Fuente de datos	<i>Wandschneider et al.</i> (130)	<i>Carvalho et al.</i> (131)	<i>Klomfar et al.</i> (98)
Fuente de la muestra	Sintetizado por el autor	Comercial	Comercial
Pureza inicial	No reportada	99 % masa	99.9 % masa reportado por el proveedor
Purificación	Desgasificación por evacuación	Secado por calentamiento al vacío	No reportada
Pureza final	.0215 % masa de agua	.01 % masa de halogenuros, .0033 % masa de agua	.0377 % masa de agua
Dentro del NIST	✓	✓	✓



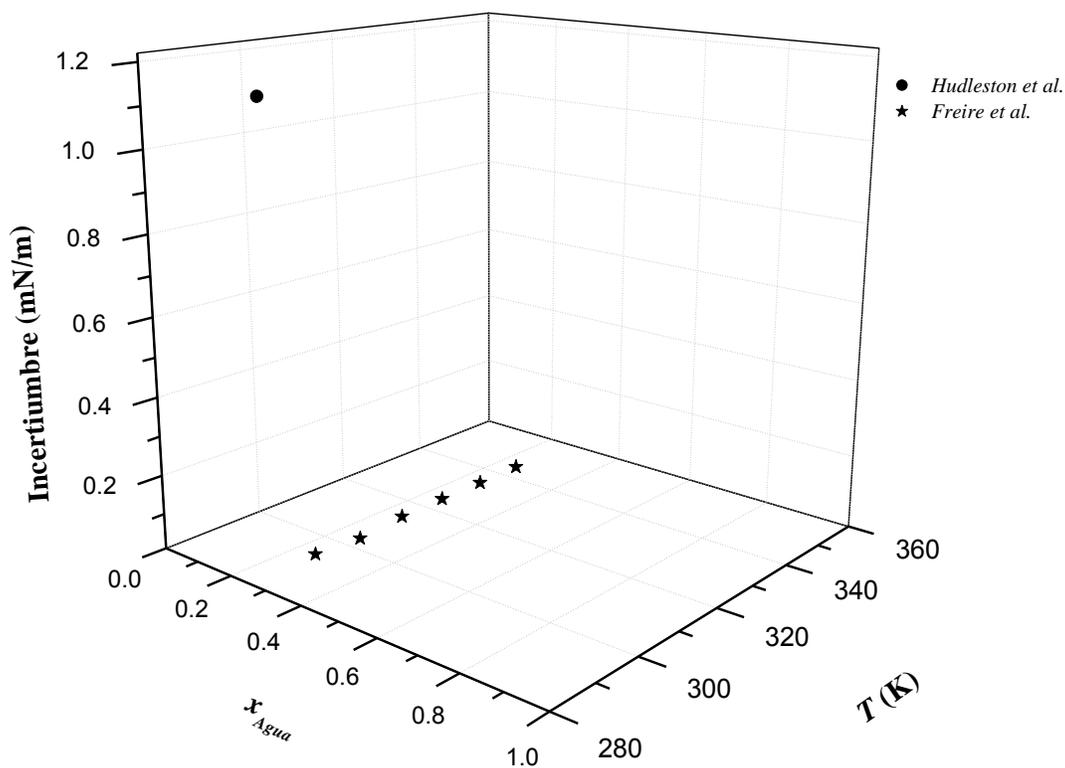
**Fig. B.47** Datos de tensión superficial para él [bmim][Tf<sub>2</sub>N]

**NOTA:** Se seleccionó las bases de datos de *Klomfar et al.* (98) tanto para el [emim][Tf<sub>2</sub>N] como el [bmim][Tf<sub>2</sub>N], debido a que sus datos experimentales tienen la menor incertidumbre reportada por el NIST.

TENSIÓN SUPERFICIAL DE LA MEZCLA IL-AGUA

**Tabla.B.9** Características de las muestras de [bmim][Tf<sub>2</sub>N] empleadas para medir la tensión superficial de la mezcla IL-Agua.

Fuente de datos	<i>Freire et al.</i> (99)	<i>Hudleston et al.</i> (44)
Fuente de la muestra	Sintetizado por el autor	Sintetizado por el autor
Pureza inicial	No reportada	No reportada
Purificación	Secado por calentamiento al vacío	Secado por calentamiento al vacío
Pureza final	.0037 % masa de Br <sup>-</sup>	.0474 % masa de agua
Dentro del NIST	x	✓



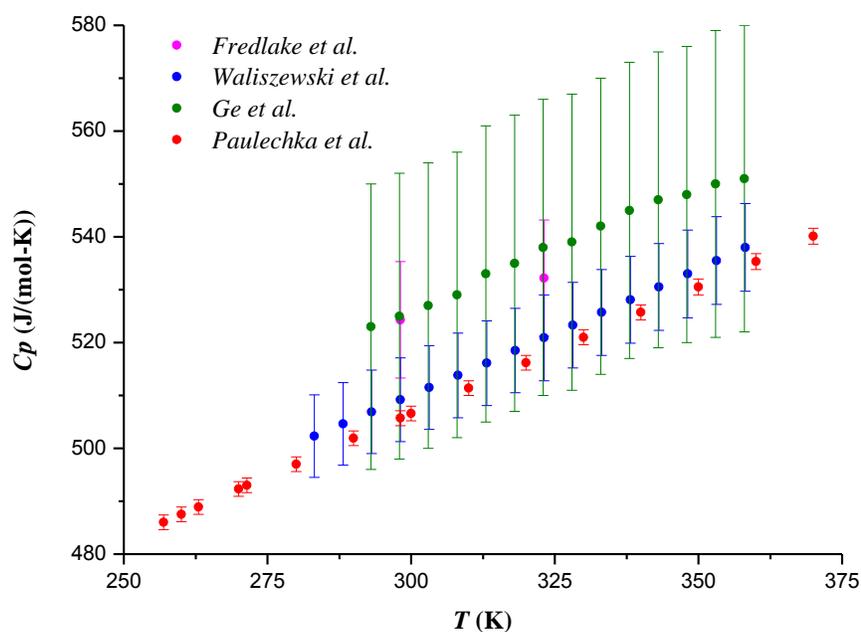
**Fig. B.48** Datos de tensión superficial para la mezcla [bmim][Tf<sub>2</sub>N]-Agua.

## B.2.4 CAPACIDAD CALORÍFICA

### CAPACIDAD CALORÍFICA DE LOS LIs PUROS

**Tabla.B.10** Características de las muestras empleadas para medir la capacidad calorífica del [emim][Tf<sub>2</sub>N]

Fuente de datos	<i>Fredlake et al.</i> (132)	<i>Waliszewski et al.</i> (133)	<i>Paulechka et al.</i> (102)	<i>Ge et al.</i> (105)
Fuente de la muestra	Comercial	Sintetizado por el autor	Sintetizado por alguien más	Sintetizado por el autor
Pureza inicial	99 % reportado por el proveedor	No reportada	No reportada	No reportada
Purificación	Secado por calentamiento al vacío	No reportada	Secado por calentamiento al vacío	Secado por calentamiento al vacío y extracción por solvente
Pureza final	.023 % masa de agua	.04 % masa de agua	98.4 % mol	.0001 % masa de agua, .00000735 % masa de halogenuros
Dentro del NIST	✓	✓	✓	✓



**Fig. B.49** Datos de Capacidad Calorífica para el [emim][Tf<sub>2</sub>N].

**Tabla.B.11** Características de las muestras empleadas para medir la capacidad calorífica del [bmim][Tf<sub>2</sub>N]

Fuente de datos	<i>Holbrey y Seddon</i> (36)	<i>Fredlake et al.</i> (132)	<i>Troncoso et al.</i> (45)	<i>Shimizu et al.</i> (103)	<i>Ge et al.</i> (105)	<i>Blokhin et al.</i> (105)
Fuente de la muestra	Comercial	Comercial	Sintetizada por alguien mas	Comercial	Sintetizado por el autor	Comercial
Pureza inicial	No reportada	99 % reportado por el proveedor	99.8 %	99.7 % mol	No reportado	98 % masa reportado por el proveedor
Purificación	Secado por calentamiento al vacío	Secado por calentamiento al vacío	No reportada	Lavado con agua y hexano	Secado por calentamiento al vacío, extracción por solvente	Desgasificación por evacuación
Pureza final	.2 % masa de agua	.046 % masa de agua	.013 % masa de halogenuros	.011 % masa de agua	.000096 % masa agua, .000006 % masa de halogenuros	98.5 % mol
Dentro del NIST	✓	✓	✓	✓	✓	✓

**NOTA:** Fueron elegidas las bases de datos de *Paulechka et al.* (102) y *Blokhin et al.* (104) para él [emim][Tf<sub>2</sub>N] y [bmim][Tf<sub>2</sub>N] respectivamente, debido a que estos datos cuentan con la menor incertidumbre.

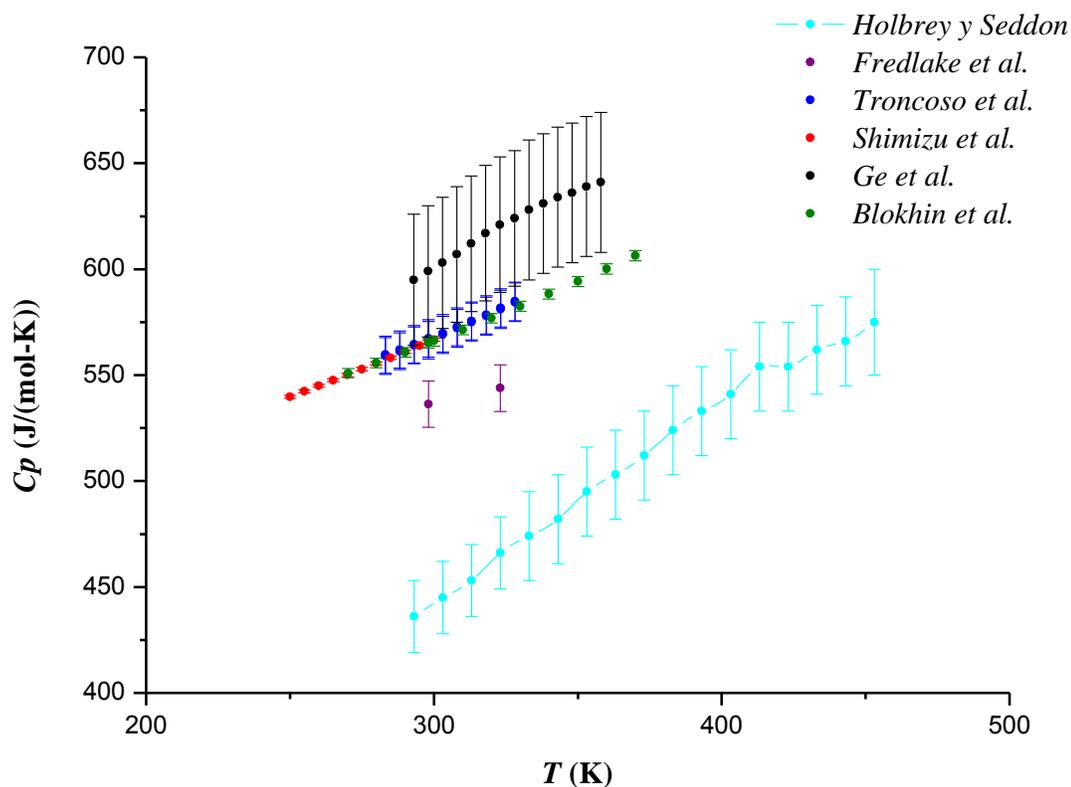


Fig. B.50 Datos de Capacidad Calorífica para él [bmim][Tf<sub>2</sub>N].

## B.2.5 CONDUCTIVIDAD TÉRMICA

### CONDUCTIVIDAD TÉRMICA DE LOS LIs PUROS

Tabla.B.12 Características de las muestras empleadas para medir la Conductividad térmica de los LIs.

Líquido iónico	[emim][Tf <sub>2</sub> N]	[bmim][Tf <sub>2</sub> N]
Fuente de datos	<i>Ge et al.</i> (106)	<i>Ge et al.</i> (106)
Fuente de la muestra	Sintetizado por el autor	Sintetizado por el autor
Pureza inicial	No reportada	No reportada
Purificación	No reportada	No reportada
Pureza final	.08 % masa de agua	.08 % masa de agua
Dentro del NIST	✓	✓

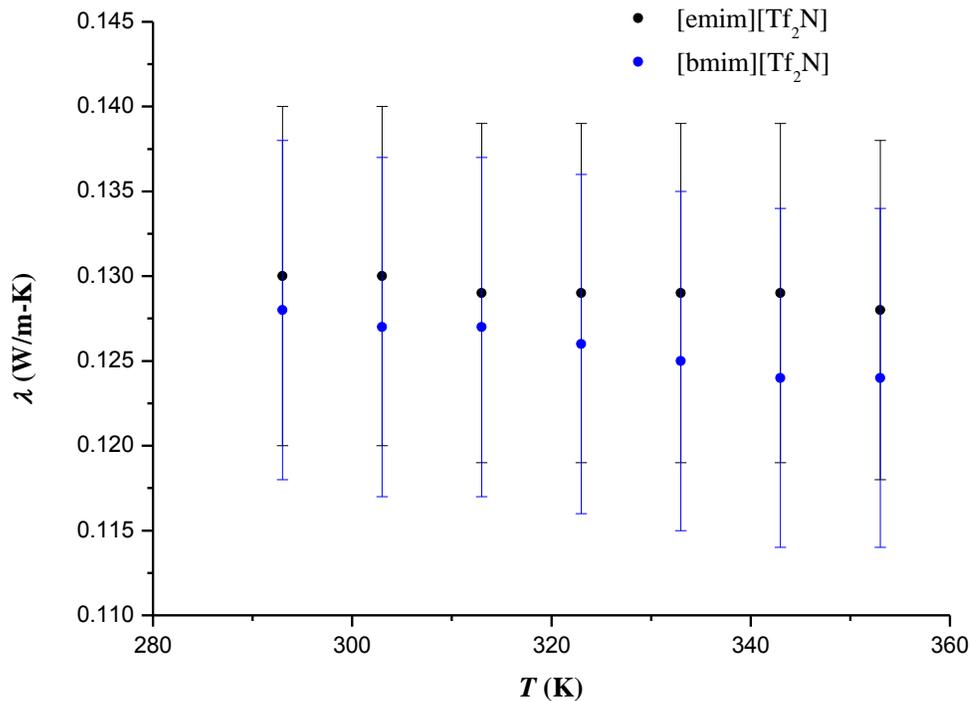


Fig. B.51 Datos de Conductividad Térmica para los LIs.

## B.2.6 COEFICIENTE DE DIFUSIÓN

### COEFICIENTE DE DIFUSIÓN A DILUCIÓN INFINITA DEL CO<sub>2</sub> EN LIs

Tabla.B.13 Características de las muestras empleadas para medir el  $D_{CO_2,[emim][Tf_2N]}^\infty$ .

Fuente de datos	<i>Camper et al.</i> (134)	<i>Moganty y Baltus</i> (108)	<i>Morgan et al.</i> (107)
Fuente de la muestra	No reportada	Comercial	Comercial
Pureza inicial	<50 $\mu\text{mol/g}$ Halogenuros	99 %	No reportada
Purificación	Desecador al vacío	No reportada	Desecador al vacío
Pureza final	.06 % Agua	No reportada	.02 % masa de halogenuros
Comentarios adicionales	-	-	-
Dentro del NIST	<b>x</b>	<b>x</b>	✓

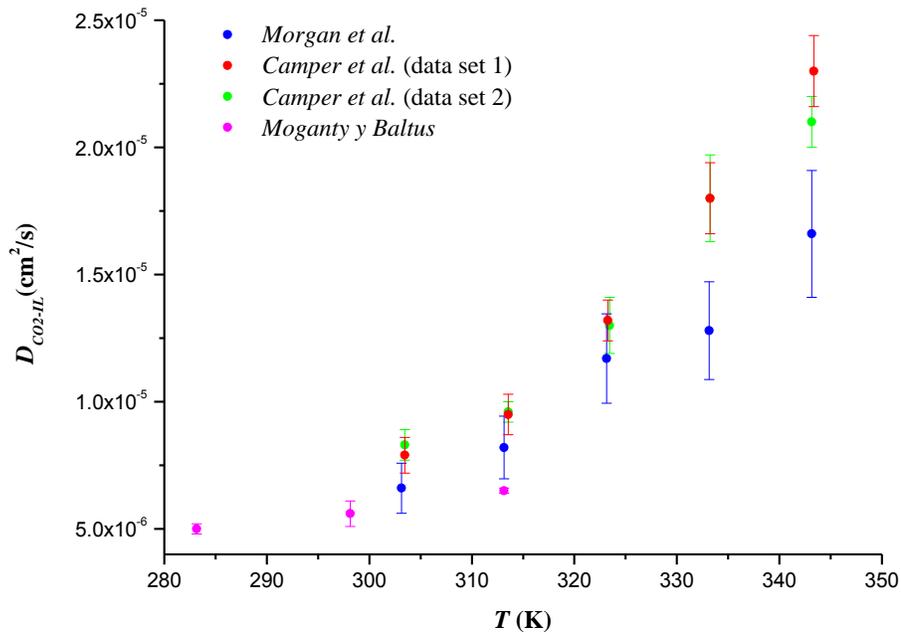


Fig. B.52 Datos del  $D_{CO_2,L}^{\infty}[emim][Tf_2N]$

En la grafica anterior se puede observar que a pesar de que los datos de Moganty son los que tienen menor error, estos se desvían apreciablemente del comportamiento reportado por los otros dos autores, además la muestra de [emim][Tf<sub>2</sub>N] que utilizó este autor no fue sometida a ningún tratamiento para eliminar las impurezas posibles, de este modo se descarta la base de datos de Moganty. Entre las dos bases de datos restantes se elige el data set 1 de Camper porque tiene un error experimental menor que el de Morgan.

Tabla.B.14 Características de las muestras empleadas para medir el  $D_{CO_2,L}^{\infty}[bmim][Tf_2N]$ .

Fuente de datos	<i>Hou y Baltus (59)</i>
Fuente de la muestra	No reportada
Pureza inicial	99.5%, < 50 ppm Agua
Purificación	No reportada
Pureza final	No reportada
Dentro del NIST	<b>x</b>

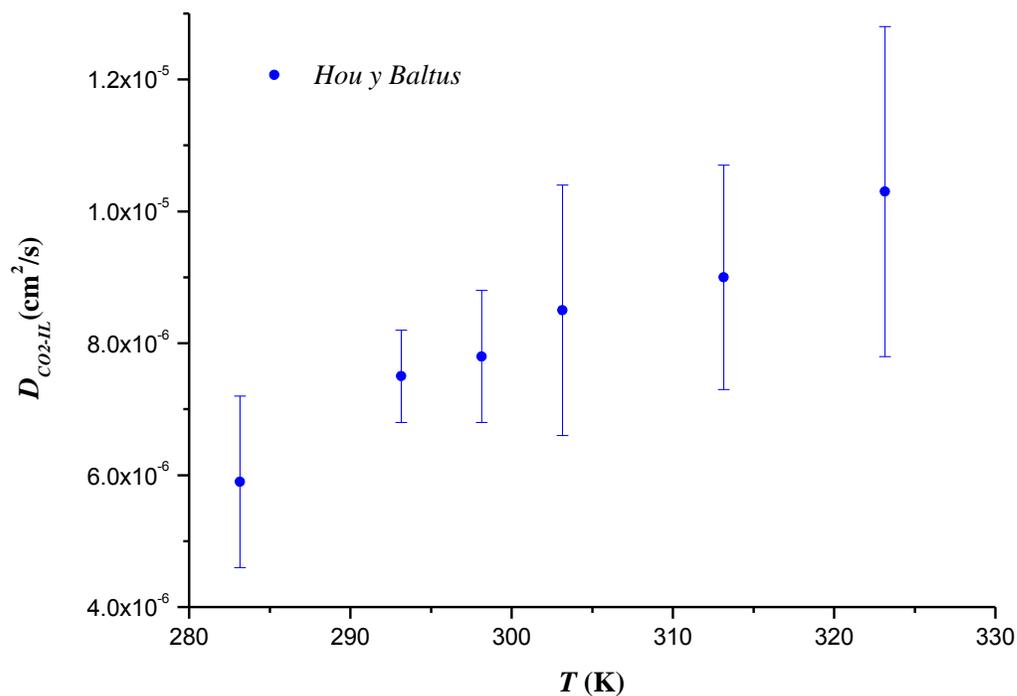


Fig. B.53 Datos del  $D_{CO_2,[bmim][Tf_2N]}^\infty$

COEFICIENTE DE DIFUSIÓN A DILUCIÓN INFINITA DEL AGUA EN LIIs

**Tabla.B.15** Características de las muestras empleadas para medir el  $D_{[emim][Tf_2N],Agua}^\infty$

Fuente de datos	<i>Heintz et al.</i> (109)	<i>Heintz et al.</i> (110)	<i>Sarraute et al.</i> (111)
Fuente de la muestra	No reportada	No reportada	Sintetizado por el autor
Pureza inicial			99 % mol
Purificación			No reportada
Pureza final			.005 % masa de halogenuros, .315 % masa de agua
Análisis de pureza			Ion-selective electrode, Acid-base titration
Dentro del NIST	x	x	✓

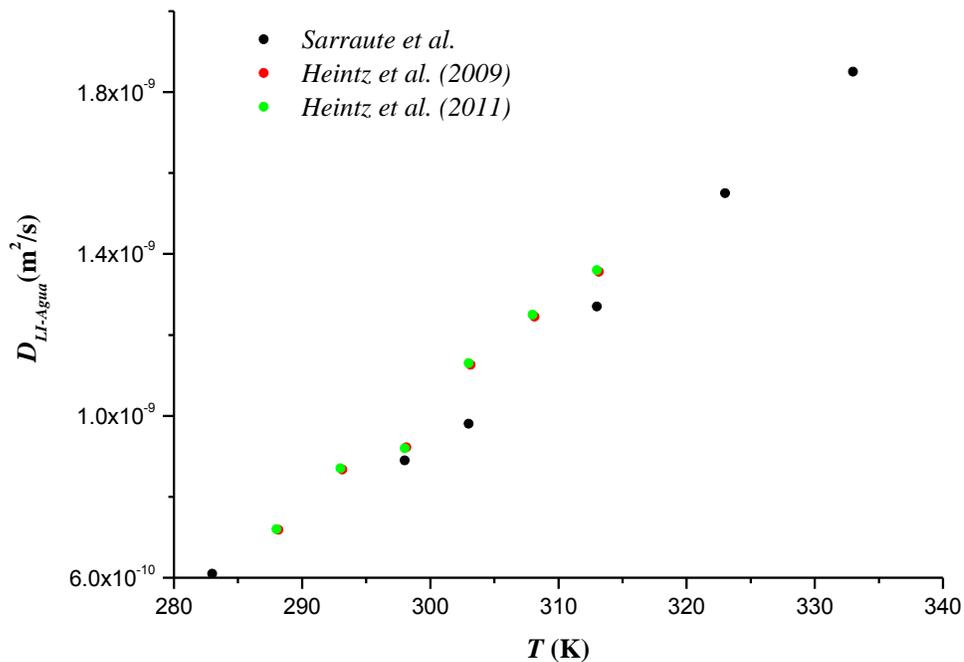
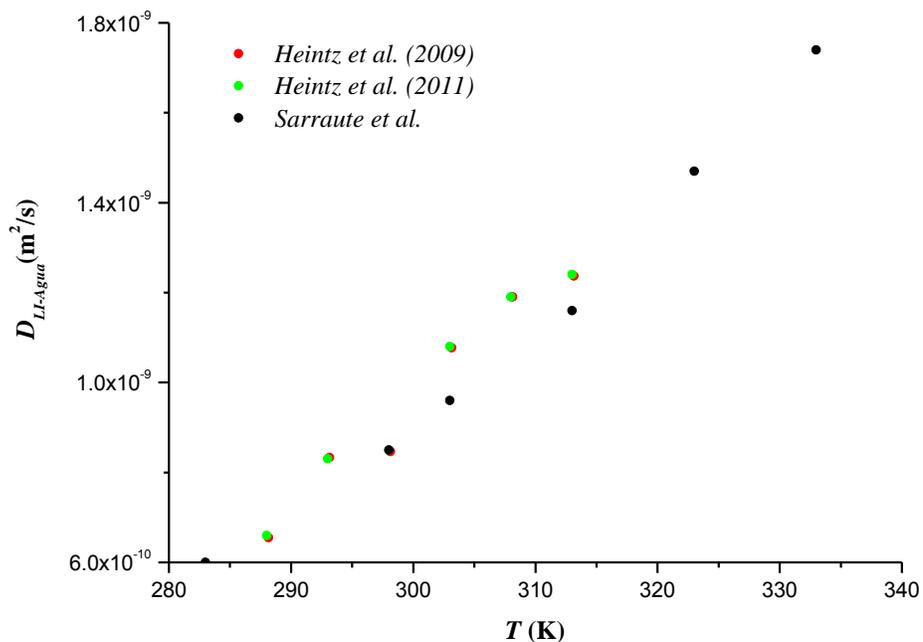


Fig. B.54 Datos del  $D_{[emim][Tf_2N]}^\infty$ , Agua

Tabla.B.16 Características de las muestras empleadas para medir el  $D_{[bmim][Tf_2N],Agua}^\infty$

Fuente de datos	<i>Heintz (2009)</i> (109)	<i>Heintz (2011)</i> (110)	<i>Sarraute et al.</i> (111)
Fuente de la muestra	No reportada	No reportada	Sintetizado por el autor
Pureza inicial			99 % mol
Purificación			No reportada
Pureza final			.005 % masa de halogenuros, .29 % masa de agua
Análisis de pureza			Ion-selective electrode, Acid-base titration
Dentro del NIST	<b>x</b>	<b>x</b>	✓



**Fig. B.55** Datos del  $D_{[bmin]}^{\infty}[Tf_2N]$ , *Agua*

Los errores reportados para los datos de Heintz son del 2 % mientras que para sarraute se encuentran entre el 1-2 %. Fue seleccionada la base de datos de Sarraute porque se encuentra dentro del NIST con una incertidumbre máxima en sus datos de  $8 \times 10^{-11} m^2/s$ , además en el trabajo de Heintz (2011) se realiza una simulación molecular para estimar datos de difusividad y los resultados arrojan menor desviación respecto a los datos de Sarraute que con los propios de Heintz. Por último otro criterio para descartar a los datos de Heintz es que no reportan las purzas de los compuestos utilizados.

# Apéndice C

## SUBROUTINA DE USUARIO IMPLEMENTADA EN ASPEN PLUS PARA EL CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE DIFUSIÓN BINARIOS

---

```
C BY: ADRIAN CHAVEZ, USER ROUTINE FOR LIQUID BINARY DIFFUSION COEFFICIENTS
C
C =====
C      SUBROUTINE DLOU ( T, P, X, N, IDX, IRW, IIW, KCALC, KOP,
C      *                NDS, KDIAG, QBIN, KER )
C*****
C      Template for DLOU routine for binary liquid diffusion coefficients
C      STUB ROUTINE
C
C      T = temperature
C      P = pressure (system)
C      X(N) = mole fraction
C      N = number of components present in X
C      IDX(N) = index of component present
C      IRW = real work area index
C      IIW = integer work area index
C      KCALC = calculation code (0=do not calculate, 1 = calculate)
C      KOP(10) = model option code
C      NDS = data set number
C      KDIAG = diagnostic message level
C      QBIN(N,N) = results. Binary diffusion coefficients.
C      QBIN(i,j) is binary diffusion coefficient of component i in component j
C      KER = error return code (0 = no error)
C      All input and output in this user routine are in SI Units
C      with Gas constant = 8314.33
C*****
C
C      IMPLICIT NONE
C
C      DECLARE VARIABLES USED IN DIMENSIONING
C
C      INTEGER N
#include "dms_global.cmn"
#include "dms_errout.cmn"
```

```

C
C   DECLARE ARGUMENTS
C
INTEGER IDX(N), IRW, IIW, KCALC, KOP, NDS, KDIAG, KER
REAL*8 X(N), QBIN(N,N), T, P
REAL*8 xpar(3), QINF(N,N), fi, TOL

C
C   DECLARE LOCAL VARIABLES
C
INTEGER IPROG(2), I, J, K

C
C   DATA STATEMENTS
C
DATA IPROG /4HDL0U, 4H /

C
C   ADDED TO CALL THE PROPERTIES OF THE PURE COMPONENTS FROM THE ASPEN
C   DATABANKS. (INCORPORATED BY THE AUTOR)

C*****
C
C   XMW ---- Vector of molecular weights
C   VB ---- Vector of liquid molar volume at the normal boiling
C           point (m^3/kmol)
C
C*****

#include "dms_plex.cmn"

Integer      DMS_IFCMNC
Real*8      B(1), XMW(N), VB(N), MU(N)
Equivalence (B(1),IB(1))

#include "dms_ncomp.cmn"

C
C   -----Declare local variables-----
Integer LMW, LVB, LMWI, LVBI

C
C   -----...Getting properties of the pure compounds...-----
LMW = DMS_IFCMNC('MW')
LVB = DMS_IFCMNC('VB')
Do I=1,N
    LMWI = LMW + I  !...Locate offsets for component i-th.
    XMW(I) = B(LMWI) !...Access property data from the PLEX.
    LVBI = LVB + I
    VB(I) = B(LVBI)
End Do

C
C   Change the units
VB=VB*1.0d3 !(m^3/Kmol---> cm^3/mol)

```

```

C      CALCULATING THE VISCOSITY OF THE PURE COMPONENTS
C      (INCORPORATED BY THE AUTOR)

C*****
C
C      MU ---- Vector of viscosity (cP)
C
C*****

C      -----Declare local variables-----

c      Real*8 MU(N)

c      -----...Getting viscosity of the pure compounds...-----

c      Viscosity of the ionic liquid
IF (DABS(XMW(1)-391.32d0).LT.0.001d0) THEN
MU(1)=DEXP(-.2766d0+1.002d8/T**3d0) ! emimTf2N
ELSE
MU(1)=DEXP(-0.31918d0+1.13049d8/T**3d0) ! bmimTf2N
ENDIF

c      Viscosity of the Water
MU(2)=DEXP(-45.93524472d0+3703.6d0/T+5.866d0*DLOG(T)
+-5.879d-29*T**10d0)

c      Viscosity of the CO2
IF(T.GT.303.15d0) THEN
MU(3)=DEXP(-2.873217407180993d0+2.391998914908257d3*
+(1/T-1/303.15d0))
ELSE
MU(3)=DEXP(25.68275528d0-402.92d0/T-4.6854d0*DLOG(T)
+-6.9171d-26*T**10d0)
ENDIF

c      Viscosity of the H2
MU(4)=DEXP(-5.545295730016327d0+2.405356367062799d2*
+(1/T-1/33d0))

C      BEGIN EXECUTABLE CODE
KER = 0
IF (KCALC .EQ. 0) RETURN
C      REPLACE THE FOLLOWING LINES WITH YOUR OWN CODE

C SUBROUTINE TO CALCULATE THE INFINITE DIFFUSION COEFFICIENTS

C*****
C      Template for DL0U routine for binary liquid diffusion coefficients
C
C      xpar(3)=vector with the optimized parameters of the models
C      fi = association factor of the Wilke-Chan model
C      QINF(N,N)= Infinite binary diffusion coeffcients.
C      TOL = Tolerance of the difference between the molecular weights
C      from ASPEN and the writings here
C
C*****

```

```

TOL=0.001d0

DO I=1,N
  DO J=1,N
    IF (J.EQ.I) THEN
      ! Exclude the calculus of the Dii
      QINF(I,J)=0d0
      QINF(J,I)=0d0
    ELSE

      ! CALCULATE THE (CO2-IL, IL-CO2, CO2-Other)

      IF (DABS (XMW(I)-44.0098d0) .LT.TOL) THEN ! CO2 like solute

        IF (DABS (XMW(J)-391.32d0) .LT.TOL) THEN
          ! Difusivity of CO2-emimTf2N (cm^2/s)
          xpar(1)=0.510d0
          xpar(2)=0.189d0
          xpar(3)=-3578.416d0
          QINF(I,J)=(xpar(1)*MU(J)**xpar(2)*
+           DEXP(xpar(3)/T))
          QINF(J,I)=QINF(I,J)
        ELSEIF (DABS (XMW(J)-419.37d0) .LT.TOL) THEN
          ! Difusivity of CO2-bmimTf2N (cm^2/s)
          xpar(1)=9.398d-8
          xpar(2)=-1.016d0
          xpar(3)=2512.766d0
          QINF(I,J)=(xpar(1)*MU(J)**xpar(2)*
+           DEXP(xpar(3)/T))
          QINF(J,I)=QINF(I,J)
        ELSE
          ! Difusivity of CO2-J, Wilke-Chan (cm^2/s)
          IF (DABS (XMW(J)-18.01528d0) .LT.TOL) THEN ! For
C water as solvent
          fi=2.26d0
          ELSE
          fi=1.0d0 ! For other component
          ENDIF
          ! VB(I)-- Molar volume of CO2 at the normal
C boliling point
          QINF(I,J)=7.4d-8*(fi*XMW(J))**(0.5d0)*T/(MU(J)*
+           VB(I)**.6d0)
          ENDIF

      ! CALCULATE THE (Water-IL, IL-Water, Water-Other)

      ELSEIF (DABS (XMW(I)-18.01528d0) .LT.TOL) THEN ! Water like
C solute

        IF (DABS (XMW(J)-391.32d0) .LT.TOL) THEN
          ! Difusivity of Water-emimTf2N (cm^2/s)
          xpar(1)=1.108d-6
          xpar(2)=2123.882d0
          QINF(I,J)=xpar(1)*DEXP(-xpar(2)/T)*10000d0
          QINF(J,I)=QINF(I,J)
        
```

```

ELSEIF (DABS (XMW (J) -419.37d0) .LT.TOL) THEN
  ! DIFusivity of Water-bmimTf2N (cm^2/s)
  xpar (1)=7.206d-7
  xpar (2)=2006.746d0
  QINF (I,J)=xpar (1)*DEXP (-xpar (2)/T)*10000d0
  QINF (J,I)=QINF (I,J)
ELSE
  ! Difusivity of Water-J, Wilke-Chan (cm^2/s)
  fi=1.0d0
  ! VB(I) Molar volume of the water at the
C boiling point
+
  QINF (I,J)=7.4d-8*(fi*XMW (J))**(0.5d0)*T/(MU (J)*
  VB (I)**.6d0)
ENDIF

! CALCULATE THE (Other-IL, IL-Other)
ELSEIF ((DABS (XMW (I) -391.32d0) .LT.TOL) .OR.
+
  (DABS (XMW (I) -419.37d0) .LT.TOL)) THEN ! IL like solute
+
  IF ((DABS (XMW (J) -44.0098d0) .GT.TOL) .AND.
  (DABS (XMW (J) -18.01528d0) .GT.TOL)) THEN
    ! Difusivity of other components (except CO2
C and water) in IL, Morgan (cm^2/s)
    ! VB(I) Molar volume of the solute at the
C boiling point
    QINF (I,J)=2.66d-3/(MU (I)**.66d0*VB (J)**1.04d0)
    QINF (J,I)=QINF (I,J)
  ENDIF

! CALCULATE THE DIFUSIVITY FOR THE REMAINING PAIRS
ELSE
+
  IF ((DABS (XMW (J) -391.32d0) .GT.TOL) .AND.
  (DABS (XMW (J) -419.37d0) .GT.TOL)) THEN
    ! Difusivity of other components, Wilke-Chan
C (cm^2/s)
    ! Except any Pair that contains IL
    ! Except (CO2-IL, IL-CO2, CO2-Water, CO2-
C Other)
    ! Except (Water-IL, IL-Water, Water-Other)
    ! Except (Other-IL, IL-Other)
    ! For (Other-CO2,Other-Water,Other-Other)
    IF (DABS (XMW (J) -18.01528d0) .LT.TOL) THEN ! Para
C el agua como solvente
      fi=2.26d0
    ELSE
      fi=1.0d0 ! For other solvent
    ENDIF
  ENDIF

```

```

! VB(I) Molar volume of the solute at the
C boiling point
      QINF(I,J)=7.4d-8*(fi*XMW(J))**(0.5d0)*T/(MU(J)*
+      VB(I)**.6d0)
      ENDIF
    ENDIF
  ENDIF
END DO
END DO

C Change the units of the coefficient difusivity (cm^2--->m^2)

QINF=QINF*1.0d-4

C*****
C  SUBROUTINE TO CALCULATE THE REAL DIFFUSION COEFFICIENTS WITH THE
C  VIGNES GENERALIZATION SINCE THE INFINITE DIFFUSION COEFFICIENTS
C
C  QBIN(N,N) = results. Binary diffusion coefficients.
C
C*****

C  Create an initial matrix of ones NxN
DO I=1,N
  DO J=1,N
    QBIN(I,J)=1d0;
  END DO
END DO

C  Calculate the real coefficients through the Vignes generalization
DO I=1,N
  DO J=1,N

    DO K=1,N
      IF((K.NE.I).AND.(K.NE.J)) THEN
        QBIN(I,J)=QBIN(I,J)*(QINF(I,K)*QINF(J,K))**
+        (X(K)/2d0)
      ENDIF
    END DO
    QBIN(I,J)=QINF(I,J)**X(J)*QINF(J,I)**X(I)*QBIN(I,J)

  END DO
END DO

C END OF THE SUBROUTINE
RETURN
END

```

# Apéndice D

## EJEMPLO DEL REPORTE DE ENTRADA PARA UNA SIMULACIÓN EN ASPEN PLUS V7.2

---

```
;
;Input Summary created by Aspen Plus Rel. 24.0 at 00:13:39 Mon Dec 3, 2012
;Directory C:\Users\Adrian\Desktop\emimTf2N-ELCOGAs\IL-PURE\IMTP\Absorber
Filename C:\Users\Adrian\AppData\Local\Temp\~ap6bed.txt
;

DYNAMICS
  DYNAMICS RESULTS=ON

IN-UNITS SI

DEF-STREAMS CONVEN ALL

SIM-OPTIONS
  IN-UNITS ENG
  SIM-OPTIONS PACKING-DB=V7 OLD-DATABANK=NO

DESCRIPTION "
  Optimización del flujo del IL con la temperatura del IL
  y la temperatura del gas de entrada, fijando el % 80 de
  recuperacion
"

DATABANKS 'APV72 PURE24' / 'APV72 AQUEOUS' / 'APV72 SOLIDS' / &
  'APV72 INORGANIC' / NOASPENPCD

PROP-SOURCES 'APV72 PURE24' / 'APV72 AQUEOUS' / 'APV72 SOLIDS' &
  / 'APV72 INORGANIC'

COMPONENTS
  EMIMTF2N /
  WATER H2O /
  CO2 CO2 /
  H2 H2

FLOWSHEET
  BLOCK B1 IN=LIQ-IN GAS-IN OUT=GAS-OUT LIQ-OUT

PROPERTIES PENG-ROB
  PROPERTIES PRWS
```

```

PROP-REPLACE PENG-ROB PENG-ROB
  PROP VLMX VLMXQUAD
  PROP MUVMX MUVMX01
  PROP MULMX MULMX01
  PROP KLMX KLMX06
  PROP DVMX DVMX01
  PROP SIGLMX SIGLMX10
  PROP DV DV01
  MODEL DL0USR

PROP-REPLACE PRWS PRWS
  PROP VLMX VLMXQUAD
  PROP MULMX MULMX01
  PROP SIGLMX SIGLMX10
  PROP VL VL01
  PROP MUL MUL01
  PROP KL KL01
  MODEL GMUQUAC
  MODEL ESPRWS 1 1

PROP-DATA EMIMTF2N
  IN-UNITS SI PRESSURE=bar MOLE-VOLUME='cc/mol' PDROP='N/sqm'
  PROP-LIST MW / TC / TB / PC / VC / OMEGA / VB / &
    RKTZRA / DHFORM / GMUQQ / GMUQQ1 / GMUQR
  PVAL EMIMTF2N 391.32 / 1244.9 / 806.1 / 32.6 / 892.9 / &
    .1818 / 333.7137350 / .2744587030 / -1773.7E6 / 8.059 / &
    8.059 / 10.1066

PROP-DATA CPIGPO-1
  IN-UNITS SI MOLE-HEAT-CA='kJ/kmol-K'
  PROP-LIST CPIGPO
  PVAL EMIMTF2N 1.873E2 1.002 -5.133E-4 5.480E-8 0.0 0.0 &
    0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 1000.000

PROP-DATA CPLTML-1
  IN-UNITS SI MOLE-HEAT-CA='kJ/kmol-K'
  PROP-LIST CPLTMLPO
  PVAL EMIMTF2N 363.2 .4781 0.0 0.0 0.0 5.000000 256.91 &
    370

PROP-DATA DNLTML-1
  IN-UNITS SI MOLE-DENSITY='mol/cc'
  PROP-LIST DNLTMLPO
  PVAL EMIMTF2N 0.0046509250741 -2.555453337E-6 0.0 0.0 &
    4.000000 288.15 313.15

PROP-DATA KLDIP-1
  IN-UNITS SI
  PROP-LIST KLDIP
  PVAL EMIMTF2N 0.1384 -2.857E-5 0.0 0.0 0.0 293 353

PROP-DATA MULNVE-1
  IN-UNITS SI VISCOSITY=cP
  PROP-LIST MULNVE
  PVAL EMIMTF2N -.2766 0.0 0.0 1.002E8 283.15 353.15

```

```

PROP-DATA PLXANT-1
  IN-UNITS SI
  PROP-LIST PLXANT
  PVAL EMIMTF2N -1E20 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 &
    1000.000

PROP-DATA SIGPO-1
  IN-UNITS SI SURFACE-TENS='mN/m'
  PROP-LIST SIGPO
  PVAL EMIMTF2N 50.93 -4.978E-2 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 0.0 &
    0.0 0.0 283.16 351.67

PROP-DATA PRWSK-1
  IN-UNITS SI
  PROP-LIST PRWSK
  BPVAL EMIMTF2N EMIMTF2N 0
  BPVAL EMIMTF2N WATER 0.5780
  BPVAL EMIMTF2N CO2 0.7923
  BPVAL WATER EMIMTF2N 0.5780
  BPVAL WATER WATER 0
  BPVAL WATER CO2 1
  BPVAL CO2 EMIMTF2N 0.7923
  BPVAL CO2 WATER 1
  BPVAL CO2 CO2 0

PROP-DATA ANDKIJ-1
  IN-UNITS ENG TEMPERATURE=K
  PROP-LIST ANDKIJ
  BPVAL WATER EMIMTF2N 1.9989 -389.1711
  BPVAL EMIMTF2N WATER 1.9989 -389.1711

PROP-DATA ANDMIJ-1
  IN-UNITS ENG TEMPERATURE=K
  PROP-LIST ANDMIJ
  BPVAL WATER EMIMTF2N 18.2999 -2459.9964
  BPVAL EMIMTF2N WATER 18.2999 -2459.9964

PROP-DATA PRKBV-1
  IN-UNITS SI
  PROP-LIST PRKBV
  BPVAL CO2 WATER -0.1394 0.0006472 -55.33 0.0 1000.000
  BPVAL WATER CO2 -0.1394 0.0006472 -55.33 0.0 1000.000
  BPVAL CO2 H2 -.1622000000 0.0 0.0 0.0 1000.000000
  BPVAL H2 CO2 -.1622000000 0.0 0.0 0.0 1000.000000
  BPVAL CO2 EMIMTF2N -0.04001 0.0 0.0 0.0 1000.000
  BPVAL EMIMTF2N CO2 -0.04001 0.0 0.0 0.0 1000.000
  BPVAL WATER EMIMTF2N -0.1477 0.0 0.0 0.0 1000.000
  BPVAL EMIMTF2N WATER -0.1477 0.0 0.0 0.0 1000.000

PROP-DATA UNIQ-1
  IN-UNITS SI
  PROP-LIST UNIQ
  BPVAL CO2 EMIMTF2N 0.0 -5.3754971754E2 0.0 0.0 0.0 &
    1000.000 0.0
  BPVAL EMIMTF2N CO2 0.0 0.79781874251E2 0.0 0.0 0.0 &
    1000.000 0.0
  BPVAL CO2 WATER 61.8766 -4.8092046757E3 -8.2779 0.0 0.0 &
    1000.000 0.0

```

```

BPVAL WATER CO2 24.6711 0.05544586727E3 -4.3578 0.0 0.0 &
  1000.000 0.0
BPVAL WATER EMIMTF2N 0.0 -6.8439768259E2 0.0 0.0 0.0 &
  1000.000 0.0
BPVAL EMIMTF2N WATER 0.0 -3.8585177408E2 0.0 0.0 0.0 &
  1000.000 0.0

PROP-SET PS-1 MUMX UNITS='cP' SUBSTREAM=MIXED PHASE=L

STREAM GAS-IN
  SUBSTREAM MIXED TEMP=45. <C> PRES=15.9 <bar> &
    MASS-FLOW=4426.042 <kg/hr> FREE-WATER=NO NPHASE=1 PHASE=V
  MOLE-FRAC EMIMTF2N 0. / WATER 0.0079986 / CO2 0.4252339 / &
    H2 0.5667676

STREAM LIQ-IN
  SUBSTREAM MIXED TEMP=324. PRES=22.7 <bar> MOLE-FLOW=0.5055
  MOLE-FRAC EMIMTF2N 1. / WATER 1E-014 / CO2 1E-014 / H2 &
    1E-014

BLOCK B1 RADFRAC
  PARAM NSTAGE=30
  COL-CONFIG CONDENSER=NONE REBOILER=NONE
  RATESEP-ENAB CALC-MODE=RIG-RATE
  FEEDS LIQ-IN 1 ON-STAGE / GAS-IN 30 ON-STAGE
  PRODUCTS GAS-OUT 1 V / LIQ-OUT 30 L
  P-SPEC 1 15.9 <bar>
  COL-SPECS
  PACK-RATE 1 1 30 IMTP VENDOR=NORTON PACK-MAT=METAL &
    PACK-SIZE="1-IN" PACK-HT=7.5 DIAM=1. P-UPDATE=NO
  PACK-RATE2 1 RATE-BASED=YES LIQ-FILM=FILM VAP-FILM=FILM &
    MTRFC-CORR=ONDA-68 INTFA-CORR=ONDA-68
  REPORT DIFF-COEFF

DESIGN-SPEC DS-1
  DEFINE CO2IN MOLE-FLOW STREAM=GAS-IN SUBSTREAM=MIXED &
    COMPONENT=CO2
  DEFINE CO2OUT MOLE-FLOW STREAM=LIQ-OUT SUBSTREAM=MIXED &
    COMPONENT=CO2
  SPEC "CO2OUT/CO2IN" TO ".80"
  TOL-SPEC ".001"
  VARY STREAM-VAR STREAM=LIQ-IN SUBSTREAM=MIXED &
    VARIABLE=MOLE-FLOW
  LIMITS ".05" "10.0"

EO-CONV-OPTI

SENSITIVITY S-1
  DEFINE LIN STREAM-VAR STREAM=LIQ-IN SUBSTREAM=MIXED &
    VARIABLE=MOLE-FLOW
  DEFINE FRAC BLOCK-VAR BLOCK=B1 VARIABLE=FLOOD-FAC &
    SENTENCE=PRATE-RESULT ID1=1
  DEFINE DP BLOCK-VAR BLOCK=B1 VARIABLE=DPSEC &
    SENTENCE=PRATE-RESULT ID1=1
  DEFINE VISLIN STREAM-PROP STREAM=LIQ-IN PROPERTY=PS-1

```

```
TABULATE 1 "LIN"  
TABULATE 2 "FRAC"  
TABULATE 3 "DP"  
TABULATE 4 "VISLIN"  
VARY STREAM-VAR STREAM=GAS-IN SUBSTREAM=MIXED VARIABLE=TEMP  
RANGE LOWER="290" UPPER="380" NPOINT="15"  
VARY STREAM-VAR STREAM=LIQ-IN SUBSTREAM=MIXED VARIABLE=TEMP  
RANGE LOWER="290" UPPER="380" NPOINT="15"
```

```
STREAM-REPOR MOLEFLOW MOLEFRAC  
;
```