

Los líquidos iónicos como una alternativa a la captura de CO₂ en post-combustión

Ionic liquids as an alternative to CO₂ post-combustion capture

M.P. Gimeno*, M.C. Mayoral, J.M. Andrés

Instituto de Carboquímica, CSIC, C/ Miguel Luesma Castán, n.4, 50018 Zaragoza

* Corresponding author: mpgimeno@icb.csic.es

Abstract

Anthropogenic CO₂ emissions come mainly from combustion processes such as the energy production from fossil fuels. Therefore, the control CO₂ emissions from these sources by capture and storage should be extremely important to minimize CO₂ contribution to climate change without stifling economic and technological development. There are three main approaches to capturing the CO₂ produced: precombustion, oxyfuel combustion and postcombustion. Of these, postcombustion treatment is the most suitable option for retrofitting in existing fuel powered plants without major modifications. The current state-of-the-art of post-combustion technologies for CO₂ capture are amine based methods, though it is known the high energy penalty of these processes, so that in the past decade new alternatives has been explored, as ionic liquids (ILs).

The ILs can be defined as salts whose melting point is below 100°C. There are about 10¹⁸ possible structures for ionic liquids, which allows by selecting components (anion or cation) adjust their properties to the required application. The ILs have interesting properties such as high thermal stability, wide temperature liquid range, almost null vapor pressure, good solubility of CO₂ and tunable properties through an adequate combination of ions (task specific fluids). Recently several studies have used hydrophilic ionic liquids based on organic anions such as acetate and phenolate, which appear to interact chemically with CO₂ allowing high CO₂ capture at atmospheric pressures.

This contribution tries to give an overview about the use of ionic liquids for CO₂ capture and major future strategies to optimize their use.

Resumen

Las emisiones antropogénicas de CO₂ proceden principalmente de procesos de combustión, tales como la producción de energía a partir de combustibles fósiles. Por ello, el control de las emisiones de CO₂ mediante su captura y almacenamiento o mediante desarrollos que minimicen su emisión es de enorme importancia económica y tecnológica. Las capturas de CO₂ se pueden agrupar en tres grandes categorías: pre-combustión, oxi-combustión y post-combustión. De las cuales sólo éstas últimas se adaptan convenientemente a las instalaciones industriales ya existentes. Las tecnologías actuales de post-combustión contemplan el uso de aminas para la captura de CO₂, sin embargo es conocida la alta penalización energética de estos procesos, por lo que en los últimos años se ha comenzado a estudiar nuevas alternativas, como los líquidos iónicos (LIs).

Los LIs se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100°C.

Existen alrededor de 10¹⁸ posibles estructuras de líquidos iónicos, lo cual permite mediante la selección de sus componentes (anión o catión) ajustar sus propiedades a la aplicación requerida. Estos poseen interesantes propiedades como alta estabilidad térmica, amplio rango de temperaturas en estado líquido, baja volatilidad, buena solubilidad del CO₂ y dan la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante la selección de iones. Recientemente han aparecido algunos trabajos que utilizan líquidos iónicos hidrófilos basados en aniones orgánicos como acetato y fenolato, con los que el CO₂ parece interactuar químicamente y que tienen mayor capacidad de captura a presión atmosférica.

En esta contribución se procura dar una visión general y divulgativa a cerca de la utilización de los líquidos iónicos para la captura de CO₂ y de las principales estrategias futuras que hay que seguir para optimizar su uso.

1. Introducción

La investigación sobre el cambio climático y su mitigación es una constante en estos tiempos. En este sentido, las emisiones de CO₂ han alcanzado una especial relevancia, por ser éste uno de los máximos responsables del efecto invernadero que produce el conocido calentamiento global [1]. Entre los diferentes focos emisores, son aquellos relacionados con el sector de la generación de energía, quienes se consideran como los mayores contribuyentes a dichas emisiones dentro de los focos emisores estáticos (Figura 1). Aproximadamente el 25% de las emisiones de CO₂ en el mundo proviene de la obtención de energía, principalmente a partir de combustibles fósiles para la generación de electricidad [2]. Asimismo, se espera que dichas emisiones continúen aumentando ya que está previsto que los combustibles fósiles sigan siendo la principal fuente de generación de energía (Figura 2), debido a que las fuentes renovables no serán suficientes para suplantarlos en las próximas décadas.

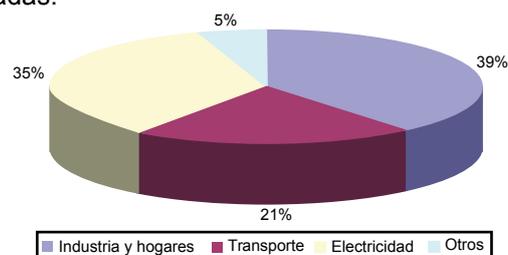


Figura 1. Distribución de las emisiones mundiales de CO₂ por sectores [3].

Figure 1. Distribution of global CO₂ emissions by sector [3].

Es por ello que el desarrollo de tecnologías de captura de CO₂ desde un punto de vista económicamente viable ha recibido una especial atención en los últimos años. Actualmente la investigación se

está desarrollando dentro de las tres principales alternativas para la captura de CO₂: pre-combustión, oxi-combustión y post-combustión [5], siendo esta última una de las que mayor interés ha creado ya que permite su implantación en la mayoría de las plantas de producción de energía ya existentes.

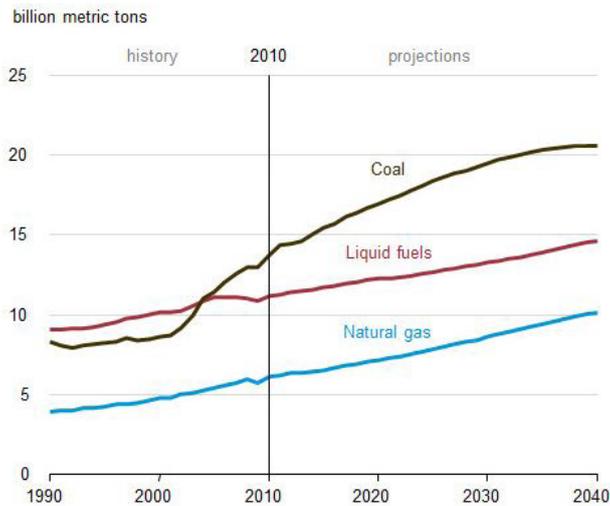


Figura 2. Emisiones mundiales de CO₂ en función del combustible, 1990-2040[4].

Figure 2. World energy-related carbon dioxide emissions by fuel, 1990-2040 [4].

Las tecnologías actuales de post-combustión contemplan el uso de aminas para la captura de CO₂. En estos métodos el líquido absorbente es una mezcla de agua-amina (primaria, secundaria o terciaria), por lo general monoetanolamina o dietanolamina [6], donde la capacidad de captura tiene lugar a través de una absorción química y por tanto viene limitada por el equilibrio. El CO₂ capturado se desorbe posteriormente por tratamiento térmico para producir una corriente pura de CO₂ que puede llevarse a su punto de almacenamiento. Esta tecnología se ha venido utilizando en la industria durante los últimos años para purificar gas natural, si bien con instalaciones relativamente pequeñas en comparación con las que harían falta para capturar las emisiones de una central térmica convencional [7]. El método se está investigando extensamente ya que, aunque probado, presenta determinados inconvenientes: problemas operacionales como necesidad de monitorizar la concentración y el flujo de

las aminas, pérdida de reactivo durante la desorción de CO₂, problemas de corrosión de las unidades de tratamiento de las aminas [8], pérdida de amina por volatilidad, elevado consumo energético durante el proceso de regeneración (~ 80 kJ / mol soluto), etc... [9]

Actualmente se están investigando nuevas alternativas con objeto de conseguir mejoras sobre los procesos basados en aminas, reduciendo el consumo de energía en su regeneración (Tabla 1). Entre estas tecnologías emergentes se encuentran los ciclos de carbonatación-calcinación, que han alcanzado la fase de escalado (1,7 MW térmicos) [10]. Otros métodos de captura se basan en la solubilidad del CO₂ en diferentes disolventes a presión y a bajas temperaturas, entre los que los líquidos iónicos han despertado recientemente un especial interés como absorbentes alternativos a la captura de CO₂ [11-12], ya que poseen interesantes propiedades como alta estabilidad térmica, amplio rango de temperaturas en estado líquido, baja volatilidad, buena solubilidad del CO₂ y la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante la selección de iones.

2. Los líquidos iónicos y sus principales propiedades

Los líquidos iónicos son una nueva clase de compuestos que se pueden definir como sales cuya temperatura de fusión está por debajo de 100°C. Realmente la mayoría de los líquidos iónicos que aparecen en la literatura, a pesar de estar formados por cationes y aniones, son líquidos a temperatura ambiente. Existen referencias de este tipo de compuestos desde 1914, pero es en la segunda mitad del siglo XX cuando Hurley y Weir descubren que se pueden sintetizar sales que son líquidas a temperatura ambiente [13]. La mayor parte de los cationes tienen naturaleza aromática con átomos de nitrógeno en el anillo, mientras que los aniones suelen estar constituidos por diferentes elementos químicos. Por otra parte, el hecho de disponer de un elevado número tanto de cationes como de aniones para diseñar los líquidos iónicos, da la posibilidad de realizar mediante diferentes combinaciones “diseños a medida” en función de las necesidades exigidas por las diferentes aplicaciones. Anderson y cols. [14] sugieren que existen 10¹⁸ posibles estructuras de líquidos iónicos, lo cual permite mediante la selección

Tabla 1. Tecnologías emergentes para la captura de CO₂.

Table 1. Emerging technologies for CO₂ capture.

Tecnologías	Ventajas	Desventajas
Basadas en carbonatos	- Baja energía de recuperación - Equilibrio químico favorable	- Degradación del sorbente y corrosión
Amoníaco acuoso	- Ahorro de energía - Gran captura de CO ₂	- Alta volatilidad del amonio - Los gases de combustión deben de ser enfriados.
Membranas	- Alta selectividad y rendimiento en captura de CO ₂	- Coste
Sorbentes sólidos	- Elevada eficiencia energética	- Mayor grado de dificultad de operación con sólidos que con líquidos
Estructuras organo-metálicas	- Alta capacidad de almacenamiento de CO ₂ - Bajo consumo de energía para la recuperación de CO ₂	- Problemas de estabilidad - Dependencia del comportamiento con la temperatura y presión
Sistemas basados en el uso de enzimas	- Alta captura de CO ₂	- Necesidad de estudiar las dificultades técnicas
Líquidos iónicos	- Alta estabilidad química y térmica - Baja volatilidad - Amplio rango de temperaturas en estado líquido - Posibilidad de ajustar sus propiedades - Bajo consumo de energía en la regeneración	- Alta viscosidad - Elevado coste

de sus componentes ajustar sus propiedades a la aplicación requerida. Esta singularidad de sus propiedades ha atraído la atención de científicos y técnicos, impulsando su estudio. En la Figura 3 se muestra el catión y el anión que forman uno de estos líquidos iónicos típicos.

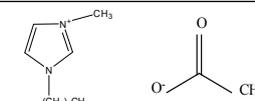
Nombre	Abreviación	Estructura iónica
1-butil-3metilimidazolo acetato	[bmim][Ac]	

Figura 3. Catión y anión de un líquido iónico tipo. Catión: 1-butil-3metilimidazolo. Anión: Acetato

Figure 3. Cation and anion of a typical ionic liquid. Cation: 1-butyl-3methylimidazolium Anion: acetate

Entre las principales propiedades que poseen estos compuestos cabe destacar su baja presión de vapor, lo cual les hace especialmente interesantes como sustitutos de los tradicionales disolventes orgánicos volátiles. Asimismo, poseen otras propiedades muy interesantes como elevada estabilidad térmica y química, amplio rango de temperaturas en estado líquido, buena solubilidad de gases como el H_2 , O_2 , CO y CO_2 , hidrofiliidad e hidrofobicidad, tienen una toxicidad muy pequeña etc... Por otro lado cabe también mencionar su elevada viscosidad, la cual viene regulada no sólo por las condiciones de operación sino que en ella juegan también un papel muy importante el tipo de catión y anión que lo forman. En el caso de los aniones, cuanto mayor sea el número de interacciones débiles tipo Van der Waals o puente de hidrógeno que produce, más aumenta la viscosidad, mientras que los cationes, aunque su influencia es menor, cuanto mayor sea su cadena y más sustituidos se encuentren, mayor será la viscosidad. Hay que tener en cuenta que una elevada viscosidad dificultará la transferencia de materia y la dispersión de fases ya que se encuentra directamente relacionada con la difusión del gas y de forma indirecta con la solubilidad del éste, condicionando su cinética de captura.

3. Aplicaciones de los líquidos iónicos. Captura de CO_2 en postcombustión.

La posibilidad de modular las propiedades físicas y químicas de los líquidos iónicos ha generado una amplia variedad de aplicaciones como catalizadores en síntesis, en procesos de biocatálisis y en polimerización. Por otro lado, se ha ampliado su uso como disolventes debido a sus propiedades de hidrofiliidad e hidrofobicidad, extendiéndose su uso a procesos de absorción de gases [15]. Entre ellos cabe destacar su empleo en la separación de gases, aspecto que ha despertado un gran interés, tanto en el ámbito académico como en el industrial.

En los últimos años, algunos estudios han propuesto el uso de los líquidos iónicos como disolventes alternativos a la captura del CO_2 [15-24], siendo de especial importancia el hecho de que las propiedades de estos líquidos sean ajustables manteniendo una muy baja volatilidad del reactivo. Además, la regeneración es más simple que en el caso de las aminas sin que se produzca contaminación cruzada.

Dentro de los líquidos iónicos estudiados en las referencias indicadas anteriormente, los hidrófobos han recibido especial atención por presentar mayores

capacidades de adsorción física del CO_2 . El catión más estudiado ha sido el imidazolio, habitualmente en su combinación 1-butil,3-metilimidazolio, que fue uno de los primeros en aparecer como líquido iónico. Como aniones hidrófobos aparecen principalmente derivados fluorados como tetrafluoroborato, trifluorometanosulfonato o bis(trifluorometilsulfonyl)imida. Los resultados muestran una cierta dependencia de la solubilidad de CO_2 con la longitud de la cadena lateral y mejores resultados con los aniones más fuertes y fluorados como bis(trifluorometilsulfonyl)imida (Figura 4). Sin embargo, siendo un proceso de adsorción física, las constantes de Henry son demasiado grandes y la capacidad de captura es reducida si no se usan presiones elevadas, lo que penaliza el consumo energético del proceso de captura.

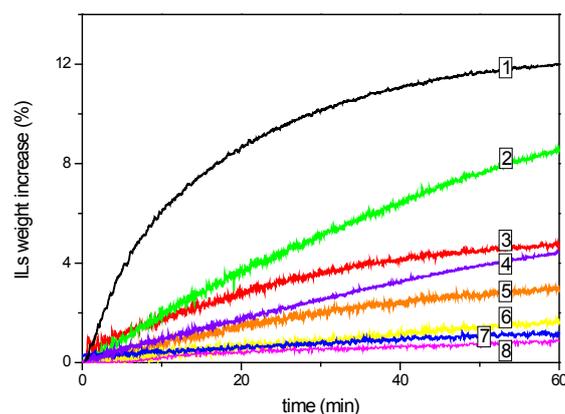


Figura 4. Estudio del efecto del anión en los LIs sobre la capacidad de absorción de CO_2 en función del tiempo por TGA a 2000 kPa y 303,15 K. Líquidos iónicos: (1) MEA (50:50 vol.); (2) [bmim][Ac]; (3) [bmim][NTFS]; (4) [bmim][Phen]; (5) [bmim][BF₄]; (6) [bmim][DDBS]; (7) [bmim]-[1-naf]; (8) MEA. [16]

Figure 4. Effect of the anion of ILs on the CO_2 absorption capacity as a function of time by TGA at 2000 kPa and 303.15 K. Ionic Liquids: (1) MEA (50:50 vol.); (2) [bmim][Ac]; (3) [bmim][NTFS]; (4) [bmim][Phen]; (5) [bmim][BF₄]; (6) [bmim][DDBS]; (7) [bmim]-[1-naf]; (8) MEA. [16]

Recientemente han aparecido algunos trabajos que utilizan líquidos iónicos hidrófilos basados en aniones orgánicos como acetato y fenolato, con los que el CO_2 parece interactuar químicamente y que tienen mayor capacidad de captura a presión atmosférica [16-20]. El ajuste de las propiedades de estos líquidos iónicos presenta una oportunidad para el desarrollo de nuevos productos, adecuados para la captura de CO_2 de los gases de combustión.

4. Estrategias futuras.

A partir de los resultados obtenidos hasta ahora se prevé que las líneas de investigación continúen con la búsqueda y desarrollo de nuevos líquidos iónicos que proporcionen altas eficacias de captura de CO_2 de los gases de combustión por absorción química, minimizando la penalización de eficiencia energética y de pérdida de reactivo que presentan los métodos basados en aminas. Asimismo se estima que las investigaciones se focalicen en aspectos clave como la viscosidad, con objeto de generar líquidos iónicos más adecuados para el proceso de captura, evitando problemas de solubilidad y difusión del CO_2 y mejorando por tanto las cinéticas de captura.

Es por ello que se perfila como estrategia futura convertir los líquidos iónicos en membranas poliméricas. Este aspecto presentaría ventajas de

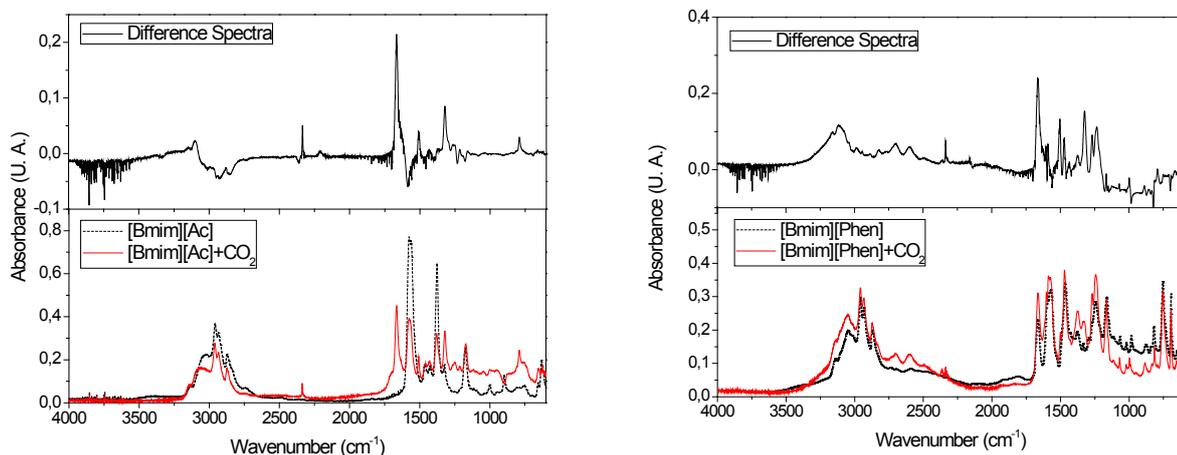


Figura 5. Espectros IR de LI puro y mezcla LI-CO₂, y el espectro diferencia entre el LI puro y la mezcla LI-CO₂. Líquidos iónicos: (a) [bmim][Ac]; (b) [bmim][Phen]. [16]

Figure 5. IR spectra of pure IL, CO₂-IL mixtures, and the IR spectra resulting from the difference between pure IL and CO₂-IL mixture. IL: (a) [bmim][Ac]; (b) [bmim][Phen]. [16]

cara a la captura y separación del CO₂ presente en los gases de combustión. De este modo, una vez definidas las características del anión a utilizar, se podría introducir tanto el anión como el catión en redes poliméricas que los soporten construyendo membranas que permitirían la separación selectiva del CO₂. Estos sistemas presentarían algunas ventajas operacionales sobre los propios líquidos iónicos.

Bibliografía

[1] Solomon S, Qin D, Manning M, Chen Z, Marquis M, Averyt KB, Tignor M, Miller HL. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change; Cambridge Univ. Press: Cambridge, U.K., 2007

[2] Baumert KA, Herzog T, Pershing J. Navigating the Numbers. Greenhouse Gas Data and International Climate Policy. World Resources Institute, USA, 2005.

[3] Prieto I. Captura y almacenamiento de CO₂ procedente de instalaciones de combustión para la generación de energía eléctrica. Grupo de investigación de energía térmica. 2008; p. 3-4.

[4] International Energy Outlook Report 2008. DOE/EIA-0484, Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, Washington, 2008.

Disponible en <http://www.eia.doe.gov/oiaf/ieo/>

[5] Figueroa JD, Fout T, Plasynski S, McIlvried H, Srivastava RD. Advances in CO₂ capture technology—The U.S. Department of Energy's Carbon Sequestration Program. Int. J. Greenhouse Gas Control 2008; 2: 9-20.

[6] Bates ED, Mayton RD, Ntai I, Davis JH, CO₂ Capture by a Task-Specific Ionic

Liquid. J. Am. Chem. Soc. 2002; 124: 926-7.

[7] Kohl AL, Nielsen R. Gas Purification. Elsevier Gulf Publishing Company: Houston, TX. Chapter 2.1997 p. 40-186.

[8] DuPart MS, Bacon TR, Edwards DJ. Understanding corrosion in alkanolamine gas treatment plant.2. case histories show actual plant problems and their solutions. Hydrocarb. Process. 1993; 72: p.89-92.

[9] Jou FY, Mather AE. Solubility of hydrogen sulfide in [bmim][PF₆]. Int. J. Thermophys. 2007; 28: p. 490-495.

[10] Arias B, Diego ME, Abanades JC, Lorenzo M, Diaz L, Martínez D, Alvarez J, Sánchez-Biezma A. Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MW_{th} calcium looping pilot. Int. J. Greenh. Gas Con. 2013; 18: p. 237-245.

[11] Shiflett MB, Drew DW, Cantini RA, Yokozeki A. Carbon dioxide capture using ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium

acetate. Energy Fuels 2010; 24: p. 5781-5789.

[12] Galán-Sánchez LM, Meindersma GW, Hann AB. Solvent properties of functionalized ionic liquids for CO₂ absorption. Trans IChemE, part A 2007; 85: p. 31-39.

[13] Hurley FH, Weir TP, The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature. Journal Electrochemical Society 1951; 98: p. 207-212.

[14] Anderson JL, Dixon JK, Muldoon MJ, Brennecke JF, Maginn EJ, Ionic liquids as CO₂ capture media", Presented at CHEMRAWN-XVII—Conference on GREENHOUSE GASES Mitigation and Utilization, Western Cape Province, South Africa, 2007.

[15] Brennecke JF and Magin EJ, Ionic Liquids: Innovative Fluids for Chemical Processing. AIChE Journal 2001; 47(11): p. 2384-2389.

[16] Gimeno MP, Mayoral MC, Andrés JM. Influence of temperature on CO₂ absorption rate and capacity in ionic liquids. Energy Fuels 2013; 27: p. 3928-3935.

[17] Chen Y, Han J, Wang T, Mu T. Determination of absorption rate and capacity of CO₂ in ionic liquids at atmospheric pressure by thermogravimetric analysis. Energy Fuels 2011; 25(12): p. 5810-5815.

[18] Wang C, Luo H, Li H, Zhu X, Yu B, Dai S. Tuning the physicochemical properties of diverse phenolic ionic liquids for equimolar CO₂ capture by the substituent on the anion. Chem. Eur. J. 2012; 18(7): p. 2153-2160.

[19] Ma JW, Zhou Z, Zhang F, Fang CG, Wu YT, Zhang ZB, Li AM. Ditetraalkylammonium Amino Acid Ionic Liquids as CO₂ Absorbents of High Capacity. Environ. Sci. Technol. 2011; 45(24): p. 10627-10633.

[20] Gurau G, Rodríguez H, Kelley SP, Janiczek P, Kalb RS, Rogers RD. Demonstration of chemisorption of carbon dioxide in 1,3-Dialkylimidazolium acetate ionic liquids. Angew. Chem. Int. Ed. 2011; 50(50): p. 12024-12026.

[21] Jutz F, Anderson JM, Baiker A, Ionic liquids and dense carbon dioxide: A beneficial biphasic system for catalysis". Chem. Rev. 2011; 11: p. 322-353.

[22] Anthony JL, Aki SNVK, Maginn EJ, Brennecke JF. Feasibility of using ionic liquids for carbon dioxide capture. Int. J. Environmental Technology and Management. 2004; 4: p. 105-115.

[23] Kamps AP, Tuma D, Xia J, Maurer G. Solubility of CO₂ in the ionic liquid [bmim][PF₆]. J. Chem. Eng. Data. 2003; 48: p. 746-749.

[24] Karadasa F, Közb B, Jacqueminc J, Deniza E, Rooney D, Thompson J, Yavuzd CT, Khraisheha M, Aparicio S, Atihana M. High pressure CO₂ absorption studies on imidazolium-based ionic liquids: Experimental and simulation approaches. Fluid Phase Equilib. 2013; 351: p. 74-86.