



Universidad de Cantabria

**Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de
Telecomunicación**

Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica

**“Desarrollo de una tecnología innovadora para la
mitigación del cambio climático: Absorción no dispersiva
con líquidos iónicos”**

**“Development of an innovative technology for climate change mitigation:
Non-dispersive absorption with ionic liquids”**

Memoria de Tesis Doctoral presentada para optar al título de
Doctor por la Universidad de Cantabria

Programa Oficial de Doctorado en Ingeniería Química y de Procesos (BOE núm. 36, de 10 de febrero de
2010)”

Jonathan Albo Sánchez

Directores de Tesis:

Prof. Dr. Ángel Irabien Gullías

Santander, Mayo 2012

La Tesis Doctoral se presenta como un resumen de trabajos previamente publicados o aceptados para su publicación en revistas científicas de carácter internacional incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*, cumpliendo con la normativa existente en la Universidad de Cantabria y en el Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica referente a la elaboración de Tesis Doctorales por compendio de artículos. Durante la elaboración de la Tesis Doctoral se ha realizado una estancia predoctoral de tres meses -de Julio a Octubre 2011- en la *Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa*, bajo la supervisión del Prof. Dr. João G. Crespo.

A continuación se listan las publicaciones que forman parte de la presente Tesis:

Compendio de artículos publicados/aceptados:

1. Albo J., Luis P., Irabien A. Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49:11045-11051.
2. Albo J., Luis P., Irabien A. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors. *Desalin. Water Treat.* **2011**, 27:54-59.
3. Albo J., Santos E., Neves L.A., Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Irabien A. Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). *Sep. Purif. Technol.* **2012**, 97:3, 26-33.
4. Albo J., Irabien A. Non-dispersive absorption of CO₂ using different membrane contactors and ionic liquids. *J. Chem. Technol. Biot.* **2012**. En prensa. DOI: 10.1002/jctb.3790.

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio de Educación y el Ministerio de Ciencia y Tecnología de España a través de los proyectos CTM2006-00317 *“Sostenibilidad de la Producción: Intensificación e integración de procesos en la industria química y transformadora”* y EUI2008-03857 *“Proyecto MIL: Nuevas Membranas estímulo-respuesta para procesos de separación innovadores”*.

Durante la ejecución del presente trabajo, su autor, Jonathan Albo Sánchez, ha disfrutado de una subvención del Ministerio de Educación, Cultura y Deporte para facilitar la obtención de la Mención Internacional en el título de Doctor concedida por Orden EDU de 15 de Diciembre (BOE de 28 de Diciembre de 2011), con referencia TME2011-00250.

Nuestro más sincero agradecimiento hacia dichas instituciones.

Agradecimientos

Al comenzar una nueva etapa es inevitable echar la vista atrás y recordar, con una sonrisa en la cara, a todas esas personas que en algún momento me tendieron la mano. Como dijo Goethe *"si pudiera enumerar cuanto debo a mis grandes antecesores y contemporáneos, no me quedaría mucho en propiedad"*. Para todos ellos estás sinceras palabras de gratitud.

En primer lugar, no porque las formas lo requieran sino porque así lo siento, mi más sincero agradecimiento para el director de esta Tesis, el Prof. Dr. Ángel Irabien. Sin tu rigor científico no hubiera sido posible. Gracias por tu comprensión y dedicación durante estos 3 años. Gracias por haber confiado en mí. Gracias por enseñarme que cuando se cierra una puerta se abre una ventana y por ayudarme a continuar *working on a dream*.

Não quero deixar de agradecer ao Prof. Dr. João G. Crespo, Dr. Carla A.M. Portugal e Prof. Dr. Carlos A.M. Afonso por me darem a possibilidade de trabalhar com vocês na Univesidade Nova de Lisboa (Caparica, Portugal) e na Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa (Portugal). A todo o pessoal FIXE do grupo, especialmente aos companheiros PhD. Carla Daniel, PhD. Ana Rute Ferreira e Dr. Luisa Neves pela vossa ajuda sempre que foi preciso. Sempre me lembrarei dos bons momentos de trabalho e de convívio! Muito Obrigado.

A TODOS mis compañeros del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria, especialmente a la Prof. Dr. Ane Miren Urtiaga, por su gran labor como Directora del Departamento y Prof. Dr. Inmaculada Ortiz y Dr. Daniel Gorri por su ayuda durante estos años.

Gracias a Beatriz Arce, Elena Manteca, Rafael Campo, Félix Gómez, Pilar Alesón e Inmaculada López, por vuestra labor de gestión que ha facilitado mi trabajo.

A todos los que les ha tocado sufrirme día a día durante este proceso, en especial a mis compañeros de despacho, Antonio, Enrique, Esther, y a Lucia y Clara. A ti Antonio por siempre disponer de un minuto incluso cuando no lo hay, por tu apoyo en los momentos de desesperación y por las largas conversaciones científico-políticas a última hora de la tarde. Mil y mil gracias más a todos.

Gracias a todos mis amigos en diferentes partes del mundo: Anita, Antho, Bea, Joel, Nicolás, Manel, Mónica y tantos otros que me dejo. A los madrileños: Carlos, Dani, Juan Carlos, Kiko, María, con un largo etcétera. Y también en Cantabria: Jorge, Kike, Mari Cruz, Paqui, Patri, Santi...¡Os prometo que a partir de ahora nos vemos más! Sois geniales.

Gracias Laura por reaparecer "por sorpresa" en esta última etapa y darme fuerza e ilusión para escribir tres Tesis más. Modo huerto y casa de barro ON.

Juan y Meli, por hacerme sentir como en casa, por mostrarme vuestra interesante forma de ver el mundo, que me sirve de ejemplo, y transmitirme esa energía inconsumible. ¿De dónde sacáis las fuerzas? Mis ideales, esfuerzos y logros son también vuestros. Os quiero.

A mis padres y hermanos, Sergio y Susan, por vuestro apoyo incondicional, por vuestra confianza y cariño, porque me lo habéis enseñado todo y porque nunca podré llegar a recompensaros como merecéis. No creo en las causalidades, todos mis méritos son también vuestros. A ti mama, porque haces que tenga las fuerzas suficientes para comerme el mundo a diario. A ti papa porque me enseñaste a enfrentar la vida con positividad, porque te fuiste antes de tiempo, pero siempre estarás a mi lado. Os quiero.

A tod@s, ¡MUCHAS GRACIAS!

Índice	
RESUMEN / <i>ABSTRACT</i>	1
CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO	7
1.1. Captura y almacenamiento de dióxido de carbono para la mitigación del cambio climático	9
1.2. La tecnología de membranas y la absorción en la separación post-combustión de dióxido de carbono	11
1.3. Intensificación del proceso de captura de dióxido de carbono mediante sistemas de membranas y líquidos iónicos	12
1.4. Objetivos y estructura de la tesis	16
1.5. Referencias del Capítulo 1	18
CAPÍTULO 2. DESARROLLO	27
2.1. Absorción no dispersiva de dióxido de carbono en contactores de membrana con líquidos iónicos.	27
2.2. Modelado de la absorción de dióxido de carbono en contactores de membrana.	33
2.3. Separación de dióxido de carbono a través de membranas soportadas con líquidos iónicos magnéticos (MSLIMs).	38
2.4. Resultados	43
2.4.1. Estudio de absorción no dispersiva de dióxido de carbono en contactores de membrana de fibra hueca de polipropileno y cerámico. Influencia de las condiciones de operación.	43
2.4.2. Estudio de absorción no dispersiva de dióxido de carbono en contactor de membrana de fibra hueca de polipropileno. Influencia del modo de operación y configuración del flujo en el contactor.	50
2.4.3. Análisis de la separación en contactores de membrana de fibra hueca de polipropileno, utilizando el líquido iónico de alta solubilidad para dióxido de carbono, 1-etil-3-metilimidazolio acetato [EMIM][Ac].	58

2.4.4. Evaluación económica de la recuperación de dióxido de carbono en contactores de membrana de fibra hueca de polipropileno en flujo paralelo	60
2.4.5. Propiedades de líquidos iónicos magnéticos (LIMs). Estudio de estabilidad y separación de dióxido de carbono con membranas soportadas	62
2.5. Apéndices del Capítulo 2	69
2.6. Nomenclatura del Capítulo 2	71
2.6. Referencias del Capítulo 2	74
CAPÍTULO 3. CONCLUSIONES / CHAPTER 3. CONCLUSIONS	79
3.1 Conclusiones y progreso de la investigación	81
<i>3.1 Conclusions and on-going research</i>	84
CAPÍTULO 4. ARTÍCULOS CIENTÍFICOS / CHAPTER 4. SCIENTIFIC ARTICLES	87
4.1. Albo J., Luis P., Irabien, A. Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. <i>Ind. Eng. Chem. Res.</i> 2010 , 49:11045-11051.	89
4.2. Albo J., Luis P., Irabien A. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors. 2011 , <i>Desalin. Water Treat.</i> 27:54-59.	90
4.3. Albo J., Santos E., Neves L.A., Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Irabien, A. Separation performance of CO ₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). <i>Sep. Purif. Technol.</i> 2012 , 97:3, 26-33.	91
4.4. Albo J., Irabien A. Non-dispersive absorption of CO ₂ using different membrane contactors and ionic liquids. <i>J. Chem. Technol. Biot.</i> 2012 . En prensa. DOI: 10.1002/jctb.3790.	92
ANEXO: DIFUSIÓN DE RESULTADOS	93

Resumen

Abstract

Resumen

El desarrollo de nuevos procesos y tecnologías debe responder a las necesidades cambiantes de la industria química y de procesos, de modo que pueda mantener la competitividad en una economía global. En este sentido, la Captura y Almacenamiento de dióxido de Carbono (CAC), es una tecnología orientada a mitigar el impacto de los gases de efecto invernadero producidos en la quema de combustibles fósiles en procesos industriales y de generación de energía, donde la captura de dióxido de carbono (CO_2) supone el cuello de botella del proceso, y por tanto donde deben centrarse los esfuerzos.

Los procesos de absorción de CO_2 con alcanolaminas son los más extendidos en la actualidad; sin embargo, conllevan inconvenientes ambientales y económicos, que incluyen la pérdida de disolvente asociada al contacto directo gas-líquido y la volatilidad del disolvente. En este contexto, el objetivo de este trabajo es la intensificación del proceso de absorción de CO_2 en dos etapas:

- i) Sustitución del equipamiento convencional (e.g. torres de absorción) por sistemas de membranas para una absorción no dispersiva que elimine el arrastre de gotas y,
- ii) Sustitución del absorbente de referencia (monoetanolamina, MEA) por líquidos iónicos, con presión de vapor despreciable, que permite eliminar las pérdidas de disolvente por volatilización.

En la presente Tesis Doctoral se desarrolla un proceso con cero emisiones de disolvente mediante la integración de equipos de membranas y líquidos iónicos, como estrategia para la intensificación del proceso de captura de CO_2 de post-combustión.

Se evalúa la viabilidad técnica de la separación de CO_2 , en términos de coeficientes de transferencia global, en un módulo de fibra hueca de membrana de polipropileno y cerámica utilizando como disolventes, 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato ([EMIM][EtSO₄]) y el líquido iónico de alta solubilidad de CO_2 , 1-etil-3-metilimidazolio acetato ([EMIM][Ac]). El análisis incluye la evaluación del modo de operación y la configuración del flujo en el contactor, en función de la dirección relativa de ambos fluidos. Para un mejor entendimiento del proceso, se realiza un análisis numérico mediante un modelo de resistencias en serie y un modelo basado en la ecuación de continuidad. Una vez estudiadas las consideraciones técnicas, se discuten los aspectos económicos del proceso en términos de costes de inversión y costes de operación. Finalmente, como alternativa a la aplicación de contactores de membrana, se evalúa por primera vez, la estabilidad, permeabilidad y selectividad hacia el CO_2 de membranas soportadas con líquidos iónicos incluyendo metales magnéticos en su anión (MSLIMs). A partir de los resultados, es posible el desarrollo de nuevas membranas estímulo-respuesta que permitan mejorar la separación de CO_2 en presencia de una fuerza externa producida por un campo magnético.

Abstract

The development of new processes and technologies must respond to the changing needs of the chemical and process industry in order to remain competitive in a global economy. In this sense, Carbon dioxide Capture and Storage (CCS), is a technology aimed at mitigating greenhouse gas impacts from fossil fuels combustion in industrial and energy-related processes where, carbon dioxide (CO₂) capture is the bottleneck step where the efforts have to be applied.

The CO₂ absorption based on alkanolamines are currently the most extended processes, however these systems involve some environmental and economic drawbacks, including solvent losses associated with the direct gas-liquid contact and with the solvent volatility. In this context, the aim of this work is to intensify the absorption process by two steps:

- i) Substitution of conventional equipment (e.g. scrubbers) for non-dispersive absorption membrane systems to avoid drops dragging and,
- ii) Substitution of the reference absorption solvent (monoethanolamine, MEA) for ionic liquids, with negligible vapour pressure, to avoid solvent losses due to volatilization of the solvent into gas stream.

Thereby, in this PhD Thesis a zero solvent emission process through the integration of membrane systems and ionic liquids is developed as a process intensification strategy for the recovery of CO₂ from post-combustion streams. The technical viability for CO₂ separation, in terms of experimental overall mass transfer coefficients, using a polypropylene and a ceramic hollow fibre contactors in combination with 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate ([EMIM][EtSO₄]) and high CO₂ solubility ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([EMIM][Ac]) is evaluated. The analysis includes the effects produced by operation mode and module configuration, depending on the relative flow directions of both fluids. For a better knowledge of the process, a numerical analysis is performed by means of the resistance-in-series model and a model based on the continuity equation. Once evaluated technical considerations, economic issues are discussed in terms of investment and operating costs.

Finally, as an alternative to the use of hollow fibre membrane contactors, it is evaluated for the first time, stability, gas permeability and selectivity towards CO₂ of supported membranes including ionic liquids containing magnetic metals in their anion (SMILMs). From the results may be possible the development of novel stimuli-responsive membranes for an enhanced separation of CO₂ at the presence of an external force produced by a magnetic field.

Planteamiento 1

CAPÍTULO 1. PLANTEAMIENTO

1.1. Captura y almacenamiento de dióxido de carbono para la mitigación del cambio climático

Durante el último siglo la concentración de CO₂ en la atmósfera, principal responsable del cambio climático, se incrementó desde 275 a 387 ppm, produciendo incrementos de temperatura medibles a nivel global. En 2009, la generación eléctrica supuso el 41% de las emisiones mundiales de CO₂ debido a que el 70% de esta producción se produjo por la quema de combustibles fósiles (IEA, 2011). De seguir con la tendencia actual (sin mitigación de CO₂), las emisiones por combustión de carbón se incrementarán desde 9 GTon/año en 2000 a 32 GTon/año en 2050 (MIT Interdisciplinary Study, 2007), lo que supondrá una modificación dramática del clima para 2100 (Houghton et al, 2001).

Por tanto, entre los retos del siglo XXI debe estar el satisfacer las necesidades energéticas de la población en continuo aumento, logrando al mismo tiempo las reducciones de contaminación acordadas en el Protocolo de Kyoto y posteriores Cumbres del Clima.

Para ello, la Captura y almacenamiento de CO₂ (CAC), conocida normalmente como CCS (del inglés *Carbon Capture and Storage*) se plantea como una solución tecnológica temporal viable. Este proceso consta de tres etapas:

- Captura: El CO₂ es separado de otros componentes, concentrado y comprimido a 100-150 bares (Rao y Rubin, 2002) para alcanzar las condiciones de transporte y almacenamiento.
- Transporte: En barco o tren, aunque, para grandes cantidades de CO₂ la única solución práctica es el transporte por tubería.
- Almacenamiento: Aislamiento subterráneo por largos periodos en estructuras geológicas o bajo el mar.

Estudios preliminares del impacto de la directiva europea de almacenamiento de CO₂ (Directiva 2009/31/EC) concluyen que 7 MTon de CO₂ podrían ser almacenadas para el 2020, y hasta 160 MTon para 2030.

La gran parte de los proyectos internacionales en CAC a escala de demostración e industrial se centran en la etapa de captura, ya que contribuye con casi el 75% del total de los costes asociados a este proceso, y repercute en un incremento del 50% en los costes de producción de la electricidad (Feron y Hendriks, 2005).

Existen tres principales vías actuales de **captura** de dióxido de carbono:

- Post-combustión: El CO₂, a baja presión parcial, es separado de la corriente de gas (principalmente N₂) después de que el combustible ha sido quemado completamente (e.g. Rao y Rubin, 2002; Feron y Hendriks, 2005; Steeneveldt et al, 2006; Olajire,

2010). La tecnología convencional se basa en la absorción química con aminas, generalmente monoetanolamina (MEA), donde el contacto dispersivo entre fases produce inconvenientes ambientales y económicos.

- **Pre-combustión:** En este caso el CO_2 , a presiones más elevadas, es separado del gas de síntesis (principalmente H_2 y CO) antes de que este vaya a la turbina de combustión (e.g. Page et al, 2009; Kather y Klostermann, 2011).
- **Oxicombustión:** El oxígeno es separado del aire antes de la combustión y produce un efluente de salida de alta concentración de CO_2 listo para almacenar. Son de aplicación en esta vía las tecnologías de combustión con transportadores de oxígeno o *chemical looping* (e.g. Darde et al, 2009; Kather y Klostermann, 2011; Adanez et al, 2012).

La Figura 1.1 muestra esquemáticamente las tres vías (editado de Merkel, *et al.* (2010)).

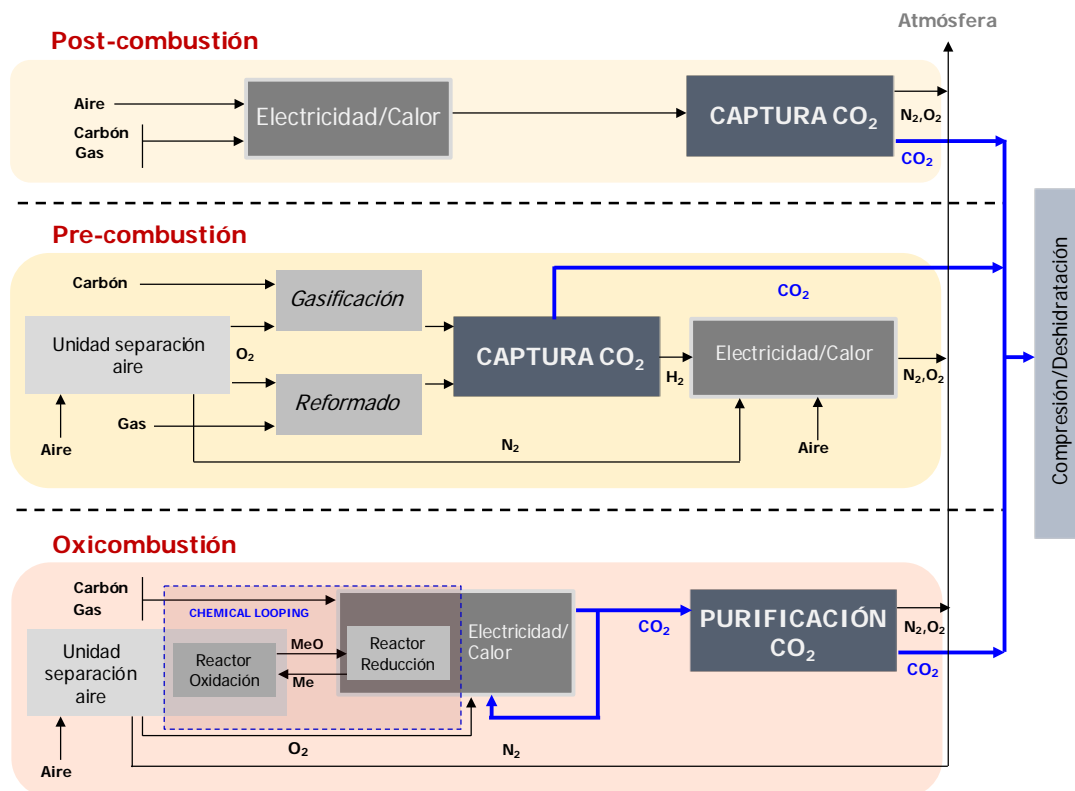


Figura 1.1 Producción de energía con combustibles fósiles incluyendo CAC

Las tecnologías de pre-combustión y oxicombustión presentan un futuro prometedor para la producción más limpia de energía, pero en las centrales eléctricas actuales y previsiblemente de las próximas décadas, se produce la combustión directa del carbón con aire (MIT Interdisciplinary Study, 2007). Ante esta situación, es de relevancia el desarrollo de la tecnología de captura post-combustión de CO_2 y por tanto es el enfoque de este trabajo.

1.2. La tecnología de membranas y la absorción en la separación post-combustión de dióxido de carbono

El gran número de publicaciones en los últimos tres años (e.g. Bara et al, 2009; Deng et al, 2009; Favre et al, 2009; Brunetti et al, 2010; Krishna y Van Baten, 2010; Merkel et al, 2010; Olajire, 2010; Favre, 2011; Li et al, 2011; Carlisle et al, 2012) y los proyectos a gran escala como NanoGLOWA (NanoGLOWA, 2010) y MEM-BRAIN (Helmholtz Allianz, 2011), refleja el interés en las tecnologías de membranas como alternativa competitiva a las tecnologías de absorción convencionales para el tratamiento de gases de post-combustión, principalmente por su bajo coste y menor requerimiento energético (e.g. Kohl y Nielsen, 1997; Kaldis et al, 2007).

La separación CO₂/N₂ es una separación sencilla para la tecnología de membranas. El estado del arte en la separación con membranas poliméricas viene marcado por el *límite máximo*, o *upper bound*, definido por Robeson a partir de la separación con diferentes materiales (Robeson, 1991; Robeson, 2008) tal y como se muestra en la Figura 1.2.

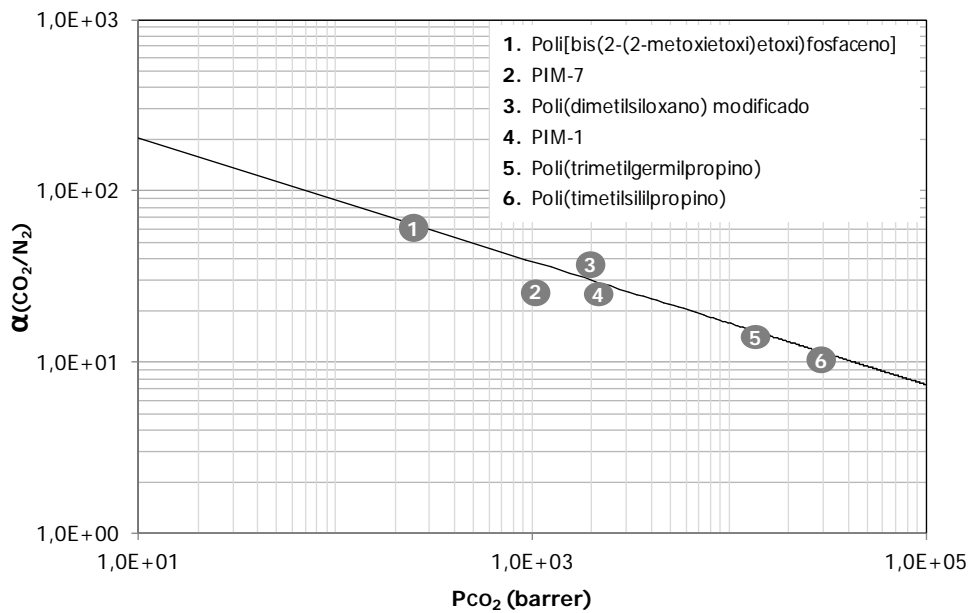


Figura 1.2. Diagrama de Robeson. Permeación vs Selectividad CO₂/N₂

En un sistema de membranas, la separación de un gas viene definida por su selectividad hacia el gas en cuestión, marcada por su tamaño de poro y la capacidad de adsorción del material, y por la solubilidad del gas, con influencia en la difusividad y por tanto en la permeabilidad. Parte de la comunidad científica en el ámbito de los materiales se ha centrado en mejorar la permeación y selectividad CO₂/N₂ de los sistemas de membranas (e.g. Metz et al, 2004; Budd et al, 2005; Du et al, 2006; Zou y Ho, 2006; Cai et al, 2008; Kia et al, 2008; Deng et al, 2009; Merkel et al, 2010), principalmente mediante el mecanismo de transporte facilitado, logrando en algunos casos superar el *límite máximo* de los materiales actuales (Scovazzo et al, 2004) e incrementando la pureza de CO₂ producida por la membrana.

De este modo, la selectividad CO_2/N_2 , y por tanto la eficiencia de la separación, está directamente relacionada con la correcta selección del disolvente en el proceso de absorción gas-líquido, donde se busca la reacción química frente a la absorción física común (Zou y Ho, 2006; Yokozeki et al, 2008) y prestando atención a la volatilidad del líquido, para evitar pérdidas de disolvente a la atmosfera con las repercusiones ambientales que ello conlleva.

Los sistemas convencionales de absorción con aminas requieren de alrededor del 30% de la energía producida en planta para capturar el 90% del CO_2 de una corriente de gas, resultando en unos costes de 40-100\$/Ton CO_2 (Merkel et al, 2010). Esto supone un incremento del coste de la electricidad de 50-90%. Frente a esta situación, la comunidad científica debe continuar esforzándose en mejorar la permeación y selectividad del CO_2 en los sistemas de membranas, de modo que se consiga una reducción en el área de membrana necesaria, y por tanto en los costes de inversión del proceso. Esta reducción, junto con la reducción en costes de operación debidas al contacto no dispersivo entre fases y la correcta selección del disolvente, pueden hacer esta técnica competitiva frente a los sistemas convencionales.

En cualquier caso, con los sistemas de nuevas membrana comerciales (Membrana PolarisTM), se estiman unos costes de captura de 23\$/Ton CO_2 , aunque aún existen problemas en el escalado del proceso (Merkel et al, 2010). Se espera que los últimos esfuerzos realizados por diferentes compañías, particularmente la primera planta piloto para separación de gases de combustión con membranas (MTR, Membrane) provean resultados interesantes que muestren las posibilidades y limitaciones de los procesos de membrana para separación de gases de post-combustión.

1.3. Intensificación del proceso de recuperación de dióxido de carbono mediante sistemas de membranas y líquidos iónicos

En este trabajo se propone la eliminación de pérdidas de disolvente y el aumento de la eficiencia del proceso de absorción de CO_2 mediante dos estrategias de intensificación:

i) Sustitución de los equipos convencionales de contacto dispersivo por sistemas de membranas: Logrando un transporte selectivo y eficiente de componentes específicos y mejorando el desarrollo de procesos reactivos. Estos sistemas son compactos, flexibles y modulares (e.g. Drioli et al, 2005; Crisculio y Drioli, 2007; Drioli y Curcio, 2007; Drioli y Fontanova, 2008; Rongwong et al, 2009; Rongwong et al, 2012; Albo e Irabien, 2012) y además impiden el arrastre de gotas, debido a que no se produce el contacto directo entre fases, sino por difusión a través de los poros de la membrana (Gabelman y Hwang, 1999).

ii) Sustitución de los disolventes convencionales basados en aminas por absorbentes de baja volatilidad como son los líquidos iónicos (LIs): La aplicación de LIs como absorbentes permite eliminar las pérdidas de disolvente por volatilización a la fase gaseosa, debido a su despreciable presión de vapor (Earle, 2006; Meindersma et al, 2007). Además, existen LIs con elevada

afinidad por el CO_2 (Baltus et al, 2005; Shiflett et al, 2008; Condermarin et al, 2009; Shiflett y Yokozeki, 2009). Estas propiedades hacen que los LIs no tengan sólo interés en contactores gas-líquido donde la membrana actúa como medio de separación entre fases, sino también en sistemas donde la membrana presenta selectividad a la separación por estar impregnado el LI en su estructura (e.g. Branco et al, 2002; Scovazzo et al, 2004; Gan et al, 2006; Ferguson y Scovazzo, 2007; Ilconich et al, 2007; Yokozeki y Shiflett, 2007; Hanioka et al, 2008; Bara et al, 2009; Luis et al, 2009; Scovazzo et al, 2009; Neves et al, 2010; Albo et al, 2012).

La Figura 1.3., muestra esquemáticamente el proceso de intensificación propuesto para la captura de CO_2 frente al proceso convencional de absorción con monoetanolamina (MEA).

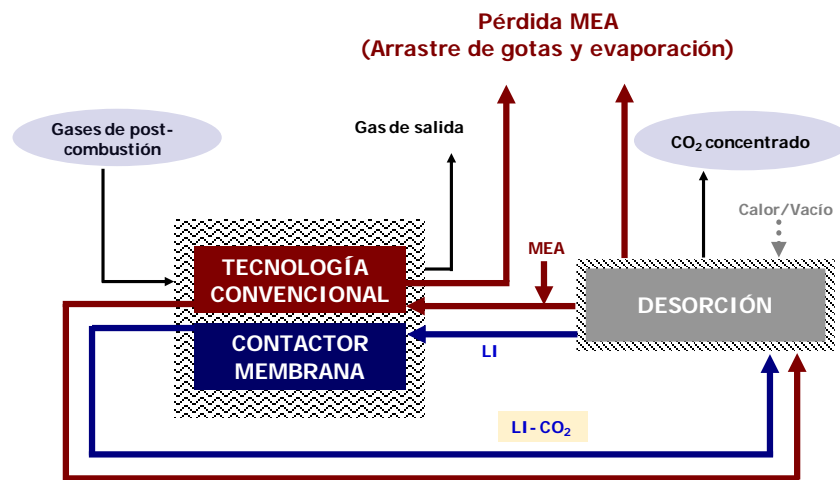


Figura 1.3. Intensificación en la absorción de CO_2 mediante membranas y líquidos iónicos

A continuación se detalla el proceso intensificado de absorción de CO_2 propuesto.

1.3.1. Sustitución de los equipos convencionales por sistemas de membranas:

a. *Sistemas de contactores de membrana*

Las posibilidades de los contactores de membrana son variadas e incluyen las aplicaciones en sistemas de separación gas-líquido (e.g. Karoor y Sirkar, 1993; Gabelman y Hwang, 1999; Li et al, 2000; Lee et al, 2001; Dindore et al, 2005; Atchariyawut et al, 2007; Wang et al, 2008; Luis et al, 2009; Bakeri et al, 2011; Feng et al, 2011) y concretamente la absorción no dispersiva de CO_2 en contactores de fibra hueca (e.g. De Montigny et al, 2005; Drioli y Curcio, 2007; Albo et al 2010; Ismail y Mansourzadeh, 2010; Albo et al 2011; Albo et al, 2012; Albo e Irabien, 2012; Hedayat et al 2012; Rongwong et al, 2012).

La membrana actúa como barrera evitando el arrastre de gotas entre fases, y facilitando la transferencia de materia por difusión entre fluidos, con la interfase localizada en la entrada de

cada poro (Gabelman y Hwang, 1999). Desde el punto de vista de área interfacial, los contactores de membrana de fibra hueca son los más interesantes. Estos constan de una membrana formada por un paquete de fibras unidas mediante un adhesivo de sellado e introducidas en una carcasa que permite la configuración modular. En los contactores diseñados para un contacto gas-líquido, una de las fases circulará por el interior de las fibras y la otra por la carcasa exterior. La pérdida de carga normalmente es menor en el lado de la carcasa, por tanto es preferible que el fluido menos viscoso pase a través de las fibras (e.g. Majumdar y Sirkar, 2001; Mavroudi et al, 2006; Atcharyawut et al, 2006; McLamore et al, 2007).

Además existen dos configuraciones ampliamente estudiadas (e.g. Wickramasinghe et al, 1993; Jansen et al, 1994; Bhaumik et al, 1998; Dindore et al, 2005; Albo e Irabien, 2012): contactores en flujo paralelo (FP) y flujo cruzado (FC), dependiendo de la dirección relativa de los fluidos tal y como se representa en la Figura 1.4.

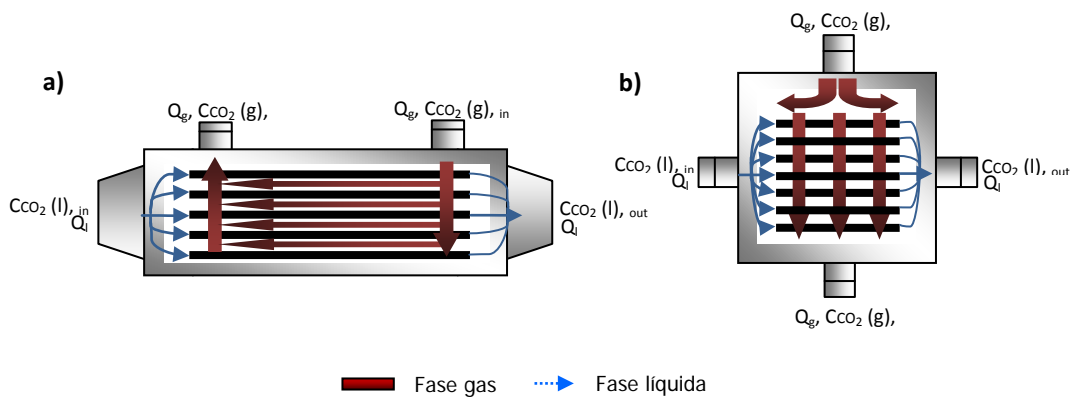


Figura 1.4. Contactores de membrana en configuración de a) Flujo Paralelo y b) Flujo Cruzado

En FC la concentración de ambos fluidos varía en ambas direcciones. Generalmente esta configuración parece ser la preferida en la bibliografía ya que ofrece ventajas tales como: coeficientes de transferencia de materia más elevados y una pérdida de carga menor en el lado de la carcasa cuando se compara con FP (Bhaumik et al, 1998; Albo e Irabien, 2012).

b. Sistemas de membranas soportadas

La separación en contactores de membrana de fibra hueca es interesante, pero es posible mejorar la eficiencia de la separación mediante la utilización de membranas soportadas. En este caso el líquido es inmovilizado dentro de los poros de la membrana con lo que es necesario una menor cantidad de líquido de absorción. Además presentan una mayor facilidad de operación, ya que el líquido no fluye. La molécula de soluto se disuelve en la interfase entre la fase gaseosa de alimentación y la membrana, difunde a través de la membrana y desorbe en la superficie opuesta, obteniéndose un proceso como el mostrado en la Figura 1.5.

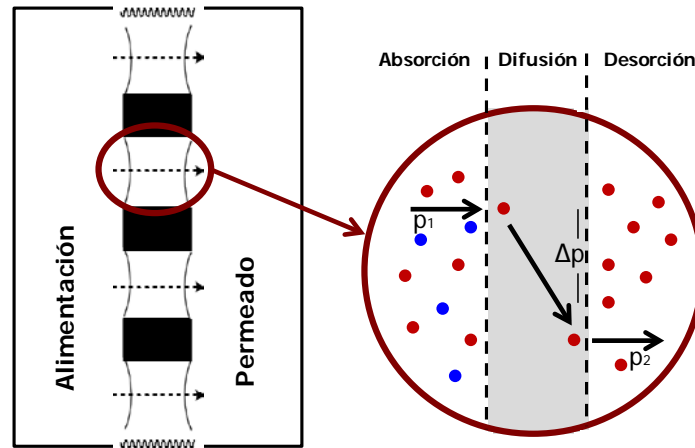


Figura 1.5. Intensificación del proceso de absorción mediante membranas soportadas

La estabilidad de estas membranas en su ciclo de vida está cuestionada, aunque aumenta considerablemente cuando se impregnan con LIs, lo que lleva a que su interés en aplicaciones de separación de gases esté aumentando en los últimos años (e.g. Scovazzo et al, 2004; Bara et al, 2009; Luis et al, 2009; Scovazzo et al, 2009; Neves et al, 2010; Albo et al, 2012).

1.3.2. Sustitución de los disolventes convencionales por líquidos iónicos:

Los LIs están compuestos completamente por iones (Starky y Seddon, 2007) y por su naturaleza, presentan un punto de fusión menor de 100°C (Meindersma et al, 2007). Además presentan una presión de vapor prácticamente despreciable (Earle et al, 2006; Meindersma et al, 2007), reduciendo los posibles riesgos medioambientales asociados a la contaminación del aire. Sin embargo, presentan cierta toxicidad (e.g. Alvarez-Guerra e Irabien, 2011), y su viscosidad es usualmente mayor, aspectos importantes a considerar a la hora de su aplicación en procesos industriales.

Su estructura modular catión-anión, permite ajustar sus propiedades físico-químicas y optimizarlos para una aplicación específica. Por esta razón se han considerado como “disolventes de diseño” (e.g. Seddon, 1997; Freemantle 1998; Stark y Seddon, 2007), haciendo posible la sustitución de aniones comunes por otros con iones metálicos, como FeCl_4^- , lo que les confiere respuesta magnética. La aplicación de estos líquidos iónicos magnéticos (LIMs) es un nuevo enfoque en diferentes aplicaciones, incluyendo procesos selectivos de separación (e.g. Hayashi y Hagamuchi, 2004; Hayashi et al, 2006; Okuno y Hagamuchi, 2006; Jiang et al, 2006; Lee et al, 2007; Del Sesto et al, 2008; Jim y Taek, 2008; Deng et al, 2011; Albo et al, 2012), ya que la molécula a separar podría tener baja o elevada solubilidad dependiendo de la fuerza del campo magnético aplicado (Jiang et al, 2006) o la extracción de compuestos orgánicos en LIMs podría incrementarse en presencia de un campo externo (Deng et al, 2011).

Estos nuevos LIs con propiedades magnéticas permitirán el desarrollo de nuevos procesos de separación basados en membranas estímulo-respuesta tal y como se muestra en la Figura 1.6.

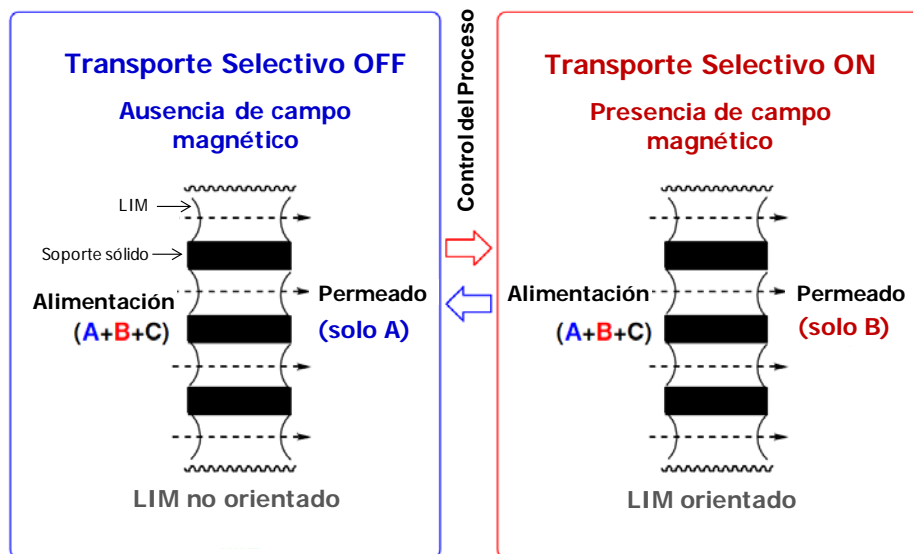


Figura 1.6. Transporte selectivo de un componente A (en ausencia de campo magnético) y transporte selectivo de un componente B (en presencia de campo magnético).

Por tanto, dado el carácter no volátil de los LIs y la posibilidad de su diseño específico para la recuperación de dióxido de carbono de una corriente gaseosa, su aplicación tiene un elevado interés en combinación con la tecnología de membranas.

1.4. Objetivos y estructura de la tesis

La presente Tesis se ha desarrollado en el marco de los proyectos CTM2006-00317 "Sostenibilidad de la Producción: Intensificación e integración de procesos en la industria química y transformadora" y proyecto EUI2008-03857 "Development of Novel Stimuli-Responsive Membranes Integrating Magnetic Ionic Liquids for Innovative Separation Processes (MIL-Project)", subvencionado por la convocatoria del Programa Nacional de Internacionalización de I+D, Subprograma Euroinvestigación-ERA-Net. En este último proyecto participan dos instituciones de Portugal; Universidade Nova de Lisboa e Instituto Superior Técnico y una de España, Universidad de Cantabria, como coordinadora del proyecto.

El objetivo final es el desarrollo de nuevos procesos de separación basados en la utilización de membranas y líquidos iónicos magnéticos (LIMs) para el transporte selectivo de gases y especies bioactivas aplicando un campo magnético externo.

En este contexto, el objetivo general de esta Tesis Doctoral es **demostrar la viabilidad de tecnologías alternativas innovadoras para la captura eficiente de dióxido de carbono**

mediante absorción no dispersiva y líquidos iónicos para el tratamiento de corrientes de post-combustión, frente a las tecnologías convencionales de contacto directo para la absorción de gases. Esta Tesis supone además una contribución innovadora a la síntesis y caracterización de LIMs y desarrollo de nuevas membranas basadas en LIMs.

Para alcanzar este objetivo general es necesario abordar los siguientes objetivos específicos:

- Estudio de la viabilidad técnica del proceso de absorción de CO₂ empleando un contactor de membrana de fibras huecas de polipropileno y cerámicas, en combinación con los líquidos iónicos 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato ([EMIM][EtSO₄]) y 1-etil-3-metilimidazolio acetato ([EMIM][Ac]).
- Estudio de la influencia de las condiciones de operación, modo de operación y configuración del flujo en la absorción no dispersiva de CO₂ en contactores de membrana de fibra hueca.
- Modelado y simulación del proceso de absorción para determinar la influencia de las condiciones de operación en la eficiencia del proceso. Adaptación del modelo del proceso de absorción para flujo cruzado incluyendo factores geométricos.
- Evaluación económica de la recuperación de CO₂ en contactores de membrana de fibra hueca en función de las restricciones medioambientales y la concentración de CO₂ a la entrada del contactor.
- Desarrollo y estudio de la estabilidad, permeabilidad y selectividad hacia el CO₂ de membranas soportadas con líquidos iónicos magnéticos (MSLIMs).

De acuerdo con estos objetivos específicos, y considerando la normativa para una Tesis basada en un compendio de artículos, el trabajo se desarrolla en cuatro capítulos de la siguiente forma:

El Capítulo 1 incluye el planteamiento de la Tesis.

El Capítulo 2 incluye una descripción detallada de los procedimientos y materiales empleados para la realización de la Tesis, así como un resumen global de los resultados y la discusión de los mismos.

El Capítulo 3 resume las conclusiones generales obtenidas y el progreso de la investigación.

El Capítulo 4 supone el núcleo central de la Tesis, incluyendo copia de los artículos que la sustentan.

1.5. Referencias del Capítulo 1

Adanez J., Abad A., García-Labiano F., Gayan P., de Diego L.F. Progress in Chemical-looping Combustion and reforming technologies. *Prog. Energ. Comb.* **2012**, 38, 215-282.

Albo J., Irabien A. Non-dispersive absorption of CO₂ in parallel and cross-flow membrane modules using EMISE. *J. Chem. Technol. Biot.* **2012**. En prensa. DOI: 10.1002/jctb.3790.

Albo J., Luis P., Irabien A. Carbon Dioxide Capture from Flue Gases Using a Cross-Flow Membrane Contactor and the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 11045-11051.

Albo J., Luis P., Irabien A. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors. *Desalin. Water Treat.* **2011**, 27, 54-59.

Albo J., Santo E., Neves L.A., Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Irabien A. Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). *Sep. Purif. Technol.* **2012**. En prensa. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.01.034.

Alvarez-Guerra M., Irabien A. Design of ionic liquids: An ecotoxicity (*Vibrio fischeri*) discrimination approach. *Green Chem.* **2011**, 13(6), 1507-1516.

Atchariyawut S., Feng C., Wang R., Jiratananon R., Liang D.T. Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers. *J. Membrane Sci.* **2006**, 285(1-2), 272-281.

Bakeri G., Matsuura T., Ismail A.F. The effect of phase inversion promoters on the structure and performance of polyetherimide hollow fiber membrane using in gas-liquid contacting process. *J. Membrane Sci.* **2011**, 383(1-2), 159-169.

Baltus R.E., Counce R.M., Culbertson B.H., Luo H., Depaoli D.W., Dai S., Duckworth D.C. Examination of the Potential of Ionic Liquids for Gas Separations. *Sep. Sci. Technol.* **2005**, 40, 525-541.

Bara J.E., Gabrel C.J., Carlisle T.K., Camper D.E., Finotello A., Gin D.L., Noble R.D. Gas Separation in Fluoroalkyl- Functionalized Room-Temperature Ionic Liquids Using Supported Liquid Membranes. *Chem. Eng. J.* **2009**, 47, 43-50.

Bhaumik D., Majumdar S., Sirkar K. Absorption of CO₂ in a transverse flow hollow fibre membrane module having a few wraps of the fibre mat. *J. Membrane Sci.* **1998**, 138(1), 77-82.

Branco L.C., Crespo J.G., Afonso C.A.M. Highly selective transport of organic compounds by using supported liquid membranes based on ionic liquids. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, 41 (15), 2771-2773.

Brunetti A., Scura F., Barbieri G., Drioli E. Membrane technologies for CO₂ separation. *J. Membrane Sci.* **2010**, 359 (1-2), 115-125.

Budd P.M., Msayib K.J., Tattershall C.E., Ghanem B.S., Reynolds K.J., McKeown N.B., Fritsch D. Gas separation membranes from polymers with intrinsic microporosity. *J. Membrane Sci.* **2005**, 251(1-2), 263-269.

Cai Y., Wang Z., Hi C.H., Bai H., Wang J.X., Wang S.C. Gas transport property of polyallylamine-poly(vinylalcohol)/polysulfone composite membranes. *J. Membrane Sci.* **2008**, 310, 184-196.

Carlisle T.K., Nicodemus G.D., Gin D.L., Noble R.D. CO₂/light gas separation performance of cross-linked poly(vinylimidazolium) gel membranes as a function of ionic liquid loading and cross-linker content. *J. Membrane Sci.* **2012**, 397-398, 24-37.

Condermarin R., Scovazzo P. Gas Permeabilities, Solubilities, Diffusivities, and Diffusivity Correlations for Ammonium-based Room Temperature Ionic Liquids with Comparison to Imidazolium and Phosphonium RTIL. *Data. Chem. Eng. J.* **2009**, 147, 51-57.

De Montigny D., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44(15), 5726-5732.

Del Sesto R.E., McCleskey T.M., Burrell A.K., Baker G.A., Thompson J.D., Scott B.L., Wilkes J.S., Williams P. Structure and magnetic behaviour of transition metal based ionic liquids. *Chem. Commun.* **2008**, 447-449.

Deng L., Kim T.J., Hagg M.B. Facilitated transport of CO₂ in novel PVAm/PVA blend membrane. *J. Membrane Sci.* **2009**, 340, 154-163.

Deng N., Lin M., Zhao L., Liu C., de Rooy S., Warner I.M. Highly efficient extraction of phenolic compounds by use of magnetic room temperature ionic liquids for environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 192(3), 1350-1357.

Dindore V.Y., Brillman D.W.F., Versteeg G.F. Hollow fibre membrane contactor as a gas-liquid model contactor. *Chem Eng Sci.* **2005**, 60, 467-479.

Directiva **2009/31/EC** of 23 April 2009 on the geological storage of carbon dioxide, *OJL* 140: 114-35.

Drioli E., Curcio E., 2007. Membrane engineering for process intensification: A Perspective. *J. Chem. Technol. Biot.* **2007**, 82(3), 223-227.

Drioli E., Curcio E., Di Profio G. State of the art and recent progresses in membrane contactors. *Chem. Eng. Res. Des.* **2005**, 83(A3), 223-233.

Drioli E., Fontananova E. Future progresses in membrane engineering, in: A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M. Sastre (Eds.), *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC Press, USA, **2008**, pp. 1131-1145.

Du R.H., Feng X.S., Chakma A. Poly(N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone composite membrane for gas separations. *J. Membrane Sci.* **2006**, 279, 76-85.

Earle M.J., Esperança J.M.S.S., Gilea M.A., Canongia Lopes J.N., Rebelo L.P.N., Magee J.W., Seddon K.R., Widegren J.A. The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*. **2006**, 439 (7078), 831-834.

Favre E., Bounaceur R., Roizard D. A hybrid process combining oxygen enriched air combustion and membrane separation for post-combustion carbon dioxide capture. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 68, 30-36.

Favre E. Membrane processes and postcombustion carbon dioxide capture: Challenges and prospects. *Chem. Eng. J.* **2011**, 171, 782-793.

Feng C., Wang R., Zhang H., Shi L. Diverse morphologies of PVDF hollow fiber membranes and their performance analysis as gas/liquid contactors. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 119(3), 1259-1267.

Ferguson L., Scovazzo P. Solubility, Diffusivity, and Permeability of Gases in Phosphonium-based Room Temperature Ionic Liquids: Data and Correlations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, 46, 1369-1374.

Feron P.H.M., Hendriks C.A. CO₂ capture process principles and costs. *Oil Gas Sci. Technol.* **2005**, 61, 451-459.

Freemantle M. Designer solvents. *Chem. Eng. News*. **1998**, 76(13), 32-37.

Gabelman A., Hwang S., 1999. Hollow fiber membrane contactors. *J. Membrane Sci.* **1999**, 159 (1-2), 61-106.

Gan Q., Rooney D., Xue M., Thompson G., Zou Y. An experimental study of gas transport and separation properties of ionic liquids supported on nanofiltration membranes. *J. Membrane Sci.* **2006**, 280, 948-956.

Hanioka S., Maruyama T., Sotani T., Teramoto M., Matsuyama H., Nakashima K., Hanaki M., Kubota F., Goto M. CO₂ separation facilitated by task-specific ionic liquids using a supported liquid membrane. *J. Membrane Sci.* **2008**, 314, 1-4.

Hayashi S., Hamaguchi H. Discovery of a Magnetic Ionic Liquid [bmim]FeCl₄. *Chem. Lett.* **2004**, 33,12.

Hayashi S., Saha S., Hamaguchi H. A new class of magnetic fluids: bmim[FeCl₄] nbmim [FeCl₄] Ionic Liquids. *IEEE. T. Magn.* **2006**, 42,1.

Hedayat M., Soltanieh M., Mousavi S.A. Simultaneous separation of H₂S and CO₂ from natural gas by hollow fiber membrane contactor using mixture of alkanolamines. *J. Membrane Sci.* **2011**, 377(1-2), 191-197.

Helmholtz Allianz MEM-BRAIN, <http://www2.fz-juelich.de/ief/ief-1/membrain> (último acceso 10 Abril **2012**).

Houghton J.T., Ding Y., Griggs D.J., Noguer M., Van der Linden P.J., Dai X., Maskell K., Johnson C.A. *Climate Change 2001: The Scientific Basis*, Cambridge University Press, New York, **2001**.

IEA – International Energy Agency, *CO₂ emissions from fuel combustion: Highlights*. **2011**.

Iliconich J., Myers C., Pennline H., Luebke D. Experimental Investigation of the Permeability and Selectivity of Supported Ionic Liquid Membranes for CO₂/He Separation at Temperatures up to 125 °C. *J. Membrane Sci.* **2007**, 298, 41-47.

Ismail A.F., Mansourizadeh A. A comparative study on the structure and performance of porous polyvinylidene fluoride and polysulfone hollow fiber membranes for CO₂ absorption. *J. Membrane Sci.* **2010**, 365(1-2), 319-328.

Jansen R., Klaasen R., Feron P.H.M, Hanemaaijer J.H., Ter Meulen B.P. Membrane gas absorption processes in environmental applications, in *Membrane Processes in Separation and Purification*, ed by Crespo J.G and Boddeker K.W. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**, pp. 343-356.

Jiang Y., Guo C., Liu H. Magnetically rotational reactor for absorbing benzene emissions by ionic liquids. *China Part.* **2006**, 5, 130-133.

Jim J.Y., Taek J. Polypropylene Nanostructures Self-Assembled in Magnetic Ionic Liquid as a Template. *Macromolecules.* **2008**, 41, 2886-2889.

Kaldis S.P., Skodras G., Grammelis P., Sakellaropoulos G.P. Application of polymer membrane technology in coal combustion processes. *Chem. Eng. Commun.* **2007**, 194(3), 322-333.

Kanniche M., Gros-Bonnivard R., Jaud P., Valle-Marcos J., Amann J.M., Bouallou C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering.* **2010**, 30, 53-62.

Kather A., Klostermann M. CO₂ capture via the oxyfuel process with cryogenic air separation, in: Stolten, D., Scherer, V. (Eds.), *Efficient carbon capture for coal power plants*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA. **2011**, pp. 271-293.

Karoor S., Sirkar K. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32(4), 674-684.

Kohl A., Nielsen R. *Gas purification*, 4th edn., Gulf Publishing, Houston, TX. **1997**.

Kia T., Kouketsu T., Duan S., Kazama K. Development of commercial-sized dendrimer composite membrane modules for CO₂ removal from flue gas. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 63, 524-530.

Krishna R., Van Baten J.M. In silico screening of zeolite membranes for CO₂ capture. *J. Membrane Sci.* **2010**, 360(1-2), 323-333.

Lee S.H., Ha S.H., You C.Y., Koo Y.M. Recovery of magnetic ionic liquid [bmim]FeCl₄ using electromagnet. *J. Chem. Eng.* **2007**, 24, 3.

Li J.R., Ma Y., McCarthy M.C., Sculley J., Yu J., Jeong H.K., Balbuena P.B., Zhou H.C. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks. *Coordin. Chem. Rev.* **2011**, 255(15-16), 1791-1823.

Luis P., Neves L.A., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J.G., Garea A., Irabien A. Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs). *Desalination.* **2009**, 245, 485-493.

Majumdar S., Sirkar K.K. Hollow-fibre contained liquid membrane, in Membrane Handbook, ed by Winston WS and Sirkar KK. Kluwer Academic Publishers. Norwell, Massachusetts. **2001**, pp. 764-808.

Mavroudi M., Kaldis S.P., Sakellariopoulos G.P. A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes. *J. Membrane Sci.* **2006**, 272(1-2), 103-115.

McLamore E., Jackson W.A., Morse A. Abiotic transport in a membrane aerated bioreactor. *J. Membrane Sci.* **2007**, 298(1-2), 110-116.

Meindersma G.W., Maase M., De Haan A.B. Ionic Liquids, in: Ullmann Encyclopedia Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. **2007**.

Merkel T.C., Lin H., Wei X., Baker R. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes. *J. Membrane Sci.* **2010**, 359(1-2), 126-139.

Metz S.J., Mulder M.H.V., Wessling M. Gas permeation properties of poly(ethylene oxide) poly(butylenes terephthalate) block copolymers. *Macromolecules.* **2004**, 37, 4590-4597.

MIT Interdisciplinary Study. The Future of Coal – Options for a Carbon Constrained World. **2007**.

MTR, Membrane, Technology & Research Project, <http://www.mtrinc.com> (último acceso 10 Abril **2012**).

NanoGLOWA. NanoGLOWA Project, <http://www.nanoglowa.com> (último acceso 27 Marzo **2012**).

Neves L.A., Crespo J.G., Coelho I.M. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes. *J. Membrane. Sci.* **2010**, 357, 160-170.

Okuno M., Hamaguchi H. Magnetic manipulation of materials in a magnetic ionic liquid. *Applied Phys. Lett.* **2006**, 89, 132506.

Olajire A.A. CO₂ capture and separation technologies for end-of-pipe applications-A review. *Energy.* **2010**, 35, 2610-2628.

- Page S.C., Williamson A.G., Mason I.G. Carbon capture and storage: fundamental thermodynamics and current technology. *Ener. Policy*. **2009**, 37, 3314-3324.
- Rao A.B., Rubin E.S. A technical, economic and environmental assessment of amine-based CO₂ capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, 36, 4467-4475.
- Robeson L.M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *J. Membrane Sci.* **1991**, 62(2), 165-185.
- Robeson L.M. The upper bound revisited. *J. Membrane Sci.* **2008**, 320, 390-400.
- Rongwong W., Boributh S., Assabumrungrat S., Laosiripojana N., Jiraratananon, R. Simultaneous absorption of CO₂ and H₂S from biogas by capillary membrane contactor. *J. Membrane Sci.* **2012**, 392-393, 38-47.
- Rongwong W., Jiraratananon R., Atchariyawut S. Experimental study on membrane wetting in gas-liquid membrane contacting process for CO₂ absorption by single and mixed absorbents. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 69, 118-125.
- Scovazzo P., Havard D., McShea M., Mixon S., Morgan D. Long-Term, Continuous Mixed-gas Dry Fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation Performance and Selectivities for Room Temperature Ionic Liquid Membranes. *J. Membrane Sci.* **2009**, 327, 41-48.
- Scovazzo P., Kieft J., Finan D.A., Koval C., DuBois D., Noble R.D. Gas Separation using Non-Hexafluorophosphate [PF₆] anion Supported Ionic Liquid Membranes. *J. Membrane Sci.* **2004**, 238, 57-63.
- Seddon K.R. Ionic liquids for clean technology. *J. Chem. Technol. Biot.* **1997**, 68(4), 351-356.
- Shiflett M.B., Kasprzak D.J., Junk C.P., Yokozeki A. Phase behaviour of {carbon dioxide + [bmim][Ac]} mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 25-31.
- Shiflett M.B., Yokozeki A. Phase Behaviour of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate] + [emim][Trifluoroacetate] Mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* **2009**, 54, 108-114.
- Stark A., Seddon K.R. Ionic liquids, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, Inc., Vol. 26. **2007**, pp. 836-920.
- Steeneveldt R., Berger B., Torp, T.A. CO₂ capture and storage: closing the knowing-doing gap. *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, 84(A9), 739-763.
- Wang B., Lin J., Wu F., Peng Y. Stability and selectivity of supported liquid membranes with ionic liquids for the separation of organic liquids by vapour permeation. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47(21), 8355-8360.

Wickramasinghe S.R., Semmens M.J., Cussler E.L. Hollow fiber modules made with hollow fiber fabric. *J. Membrane Sci.* **1993**, 84(1-2), 1-14.

Yokozeki A., Shiflett M.B. Hydrogen purification using room-temperature ionic liquids. *Appl. Energy.* **2007**, 84, 351-361.

Yokozeki A., Shiflett M.B., Junk C.P., Grieco L.M., Foo T. Physical and chemical absorption of carbon dioxide in room-temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, 11, 16654-16663.

Zou J., Ho W. CO₂ selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol). *J. Membrane Sci.* **2006**, 286, 310-321.

Desarrollo **2**

CAPÍTULO 2. DESARROLLO

2.1. Absorción no dispersiva de dióxido carbono en contactores de membrana con líquidos iónicos

Estudio experimental

La viabilidad técnica de la absorción no dispersiva de dióxido de carbono en contactores de membrana se ha estudiado a través de un sistema experimental diseñado y construido de acuerdo con el esquema de la Figura 2.1.

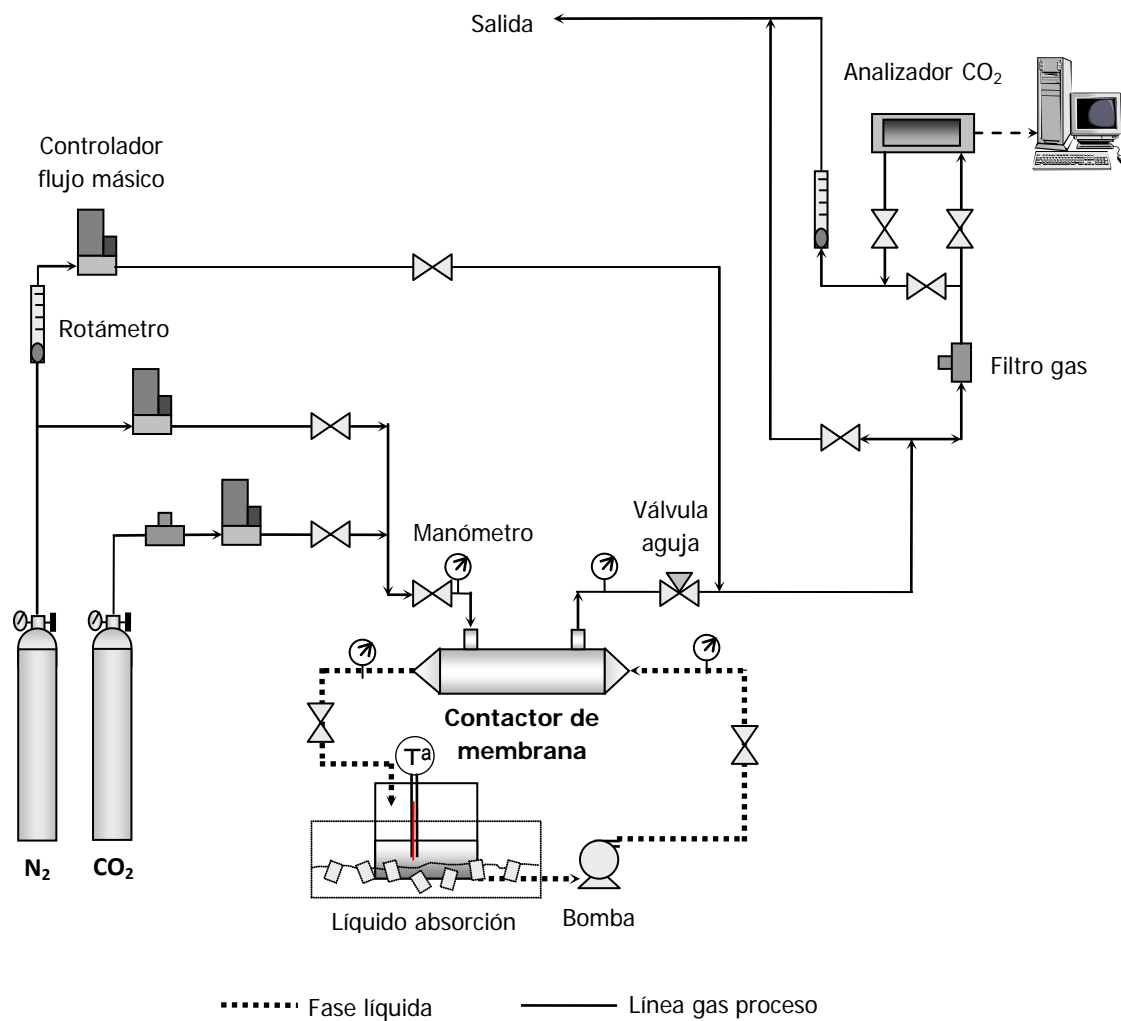


Figura 2.1. Instalación experimental de absorción no dispersiva de CO₂

En la Figura 2.2. se muestra dos fotografías de la instalación a escala de laboratorio construida y actualmente en funcionamiento en el laboratorio 538 del Departamento de Ingeniería Química y Química Inorgánica de la Universidad de Cantabria.



Figura 2.2. Imagen de la instalación experimental en el laboratorio 538

Tal y como se observa en la imagen, el sistema está constituido básicamente por:

- Contactor de membrana: Supone el núcleo central del sistema. Consiste en un módulo de fibras huecas de material cerámico en paralelo y dos módulos de fibras huecas de polipropileno en configuración paralela (FP) y flujo cruzado (FC), en función de la dirección relativa de las corrientes.

El módulo cerámico ha sido suministrado por *Hyflux*[®], Holanda. El material de la membrana es óxido de aluminio hidrófilo ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), el material de sellado es epoxi y la carcasa está fabricada de acero inoxidable 316. Los módulos de membrana de polipropileno suministrados por *Liqui-Cel*[®], EEUU, contienen poliuretano como material de sellado y la carcasa está fabricada de policarbonato. Es importante destacar la resistencia química de estos materiales a los LIs empleados, asegurando de este modo el tiempo de vida del contactor.

Conforme a las especificaciones comerciales, la fibra cerámica consiste en un soporte cubierto con una capa en el interior de 0,1 micras de diámetro de poro. El espesor de esta capa es alrededor de 20 micras, siendo el espesor total de la membrana de 500 micras dando lugar a una membrana asimétrica hidrofílica. Las fibras huecas de polipropileno, consisten en una membrana hidrofóbica opaca y simétrica de espesor 40 micras. Ambas membranas poseen una porosidad del 40%. El resto de especificaciones técnicas de los diferentes módulos empleados se muestran en la Tabla 2.1.; mientras que en la Figura 2.3., se muestran imágenes de los contactores empleados con detalle ampliado de las fibras que contienen.

Tabla 2.1. Especificaciones de los módulos empleados

Característica	Flujo paralelo (FP)		Flujo cruzado (FC)
	Polipropileno	Cerámico (α -Al ₂ O ₃)	Polipropileno
Fibra d.e. (d_0) $\times 10^3$,m	0,3	3,8	0,3
Fibra d.i. (d_i) $\times 10^3$,m	0,22	2,8	0,22
Longitud fibra (L) $\times 10^3$,m	115	200	15
Número de fibras (n)	2300	40	700
Área efectiva membrana (A) $\times 10^3$,m ²	180	40	10
Volumen total contactor (V_T) $\times 10^6$,m ³	41	67,3	3,39
Volumen interior fibras (V_I) $\times 10^6$,m ³	16	49,3	0,69
Volumen exterior fibras (V_Q) $\times 10^6$,m ³	25	18	2,7

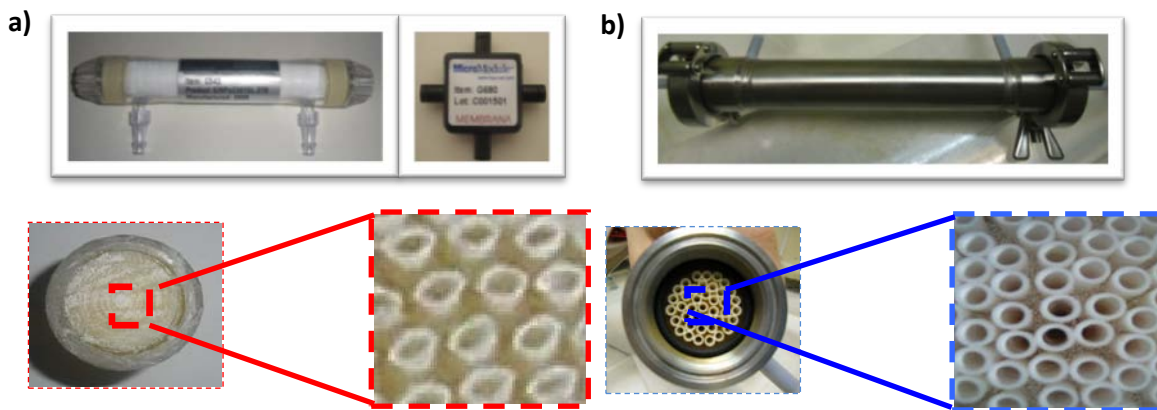


Figura 2.3. Módulos y detalle de las fibras huecas de, a) polipropileno en FP y FC y b) cerámico

- *Línea de gases:* Fundamentalmente constituida por un analizador ubicado a la salida del contactor para el control en continuo de la concentración de CO₂ y un sistema de controladores másicos que permiten regular el flujo en la línea.

Además se puede distinguir entre la línea de proceso y la línea de calibración. La primera de ellas conecta con el módulo de membrana, mientras que en el caso de calibración se establece un by-pass al módulo conectando directamente con el analizador de CO₂, con objeto de calibrar el equipo con las condiciones del gas de alimentación.

La fase gas, por tanto, contempla principalmente los siguientes elementos:

Elemento	Nº de elementos	Fabricante	Descripción y fundamentos de operación
Controlador de caudal másico	4 medidores y 2 controladores 5850TR/S	Brooks Instrument	El controlador marca el caudal deseado estableciendo la apertura o cierre de válvula.
Válvulas	5 Bola PVDF, 4 Bola Acero Inox., 1 Aguja Acero Inox.	Tecny Fluor/Aignep/Swagelok	Conexión a tubo de 6x8mm de diámetro para apertura/cierre de línea. Control presiones.
Filtro en línea Acero inoxidable	1	Veriflo y Hoke	Eliminación de partículas de tamaños mayores de 5 µm. Conecta a tubo de 6x8mm.
Manómetro Acero	2 (entrada y salida)	Nuova Fima	Rango de medida entre 0 y 0,6 bar.
Analizador CO ₂ /O ₂	1	Emerson Process	Detección infrarrojo no dispersivo (NDIR). Salida digital con Software NGA Win Control.

- *Línea de líquido:* Constituida por un reactor de vidrio de depósito del líquido, y una bomba de engranajes para impulsar el líquido a través del contactor. El líquido recirculado de absorción es sustituido periódicamente para trabajar en condiciones alejadas de la saturación.

La línea de líquido contempla los elementos:

Elemento	Nº de elementos	Fabricante	Descripción y fundamentos de operación
Depósito de vidrio y tanque líquido	1	Quimiboro/Metacrilato	250 ml. 3 bocas de tapa roscada, con salida en el lateral inferior. Tanque refrigeración.
Válvula bola PVDF	2	Tecny Fluor	Conexión a 6x8mm. Apertura/cierre de línea.
Bomba engranajes digital	1	Cole Parmer	Rango de caudales (agua) 15,8 ml·min ⁻¹ a 1137,6 ml·min ⁻¹ ; viscosidad: 0,2 a 1500 cp
Manómetro Acero	2 (entrada y salida)	Nuova Fima	Rango de medida entre 0 y 0,6 bar.

El líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato ([EMIM][EtSO₄] o EMISE), suministrado por Green Solutions (Vigo, España) se utiliza como absorbente debido a su baja viscosidad, baja toxicidad y bajo coste (Luis et al, 2008). Posteriormente se comparan los resultados de separación de CO₂ con los obtenidos en contactores de membrana combinados con el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio acetato ([EMIM][Ac]), suministrado por Sigma-Aldrich (St. Louis, EEUU), debido a su alta solubilidad de CO₂ reportada en la literatura (Yokozeki et al, 2008; Shiflett y Yokozeki, 2009).

Procedimiento experimental

El procedimiento experimental se ha descrito en tres de las publicaciones incluidas en esta Tesis (Albo et al, 2010; Albo et al, 2011b y Albo e Irabien, 2012). Se realizan diferentes experimentos:

- En el módulo en FP el líquido fluye por el interior de las fibras y la corriente gaseosa fluye en contracorriente a través de la carcasa. Se estudia la influencia del modo de operación, en términos de separación de CO₂, cuando la corriente gaseosa circula por el interior de la fibra y el líquido en contra corriente a través de la carcasa.
- En el módulo en FC el líquido fluye por el interior de las fibras y la corriente gaseosa fluye a favor y en contra de la corriente a través a la carcasa como se representa en líneas continua y punteada en la Figura 2.4. Se realiza una comparación del tipo de configuración del flujo seleccionado en términos de separación de CO₂.
- Finalmente, en el módulo de fibras huecas en FP, el gas circula por el exterior de las fibras y una corriente de N₂ fluye a través del interior como arrastre, con el objetivo de evaluar la permeabilidad del CO₂ a través de la membrana cuando no hay absorbente.

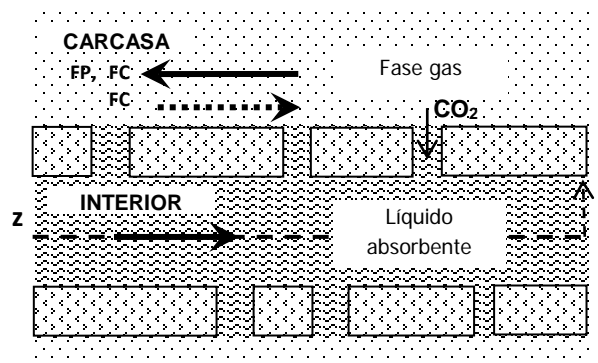


Figura 2.4. Detalle del flujo de gas y líquido en un contactor de FC, en comparación con FP

La corriente de alimentación es una mezcla CO₂/N₂, que incluye la composición típica de corrientes de post-combustión. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2. Rangos de condiciones de operación en los distintos contactores

Característica	Polipropileno		Cerámico (α -Al ₂ O ₃)
	FP	FC	FP
Pérdida de carga (línea gas), bar	0	0	0
Pérdida de carga (línea líquido), bar	0,195	0,160	0
CO ₂ en la corriente alimentación (C _{CO₂(g),in}), vol%	8,8-41,4	5,4-30,1	13,3-52,9
Temperatura (T), K	288±1	289±1	286±3
Caudal de gas (Q _g), L·min ⁻¹	0,01	2,5 x10 ⁻³	0,01
Caudal de líquido (Q _l), L·min ⁻¹	0,05	0,02	0,05

La concentración de CO₂ de la corriente gaseosa a la salida del módulo de membrana es analizada en continuo mediante el analizador (Emerson Process Management) y el software NGA Win-Control. Previo al envío de la muestra al analizador, esta es diluida con N₂ para asegurar un caudal de trabajo suficiente para el analizador.

Cuando la concentración de CO₂ en la fase gas a la salida del módulo es constante, se considera que el estado pseudo-estacionario ha sido alcanzado y el sistema se estabiliza. A través de la medida de concentración, la densidad de flujo de transferencia de CO₂ en la fase gas es calculada de acuerdo a las siguientes ecuaciones:

$$N_{CO_2,g} = \frac{Q_g}{A} (C_{CO_2(g),in} - C_{CO_2(g),out}) \quad (2.1)$$

$$N_{CO_2,l} = \frac{V_L}{\Delta t \cdot A} (C_{CO_2(l),t+\Delta t} - C_{CO_2(g),t}) \quad (2.2)$$

Donde Q_g es el caudal de fase gas, A es el área de la membrana y V_L es el volumen total de líquido de absorción en el sistema. Debido a que el líquido es recirculado al proceso, $N_{CO_2,l}$ es calculado considerando la concentración experimental de CO₂ en un periodo de tiempo Δt . En estado estacionario, la densidad de flujo en la fase gas y líquida son iguales.

De esta forma, el coeficiente global de transferencia de materia, $K_{overall}$, puede ser evaluado experimentalmente de la densidad de flujo a través de la membrana (Gabelman y Hwang, 1999):

$$N_{CO_2,g} = N_{CO_2,l} = K_{overall} \cdot \frac{\Delta y_{lm} \cdot P_T}{R \cdot T} \quad (2.3)$$

P_T es la presión total en la fase gas y Δy_{lm} es la media logarítmica de la fuerza impulsora basada en las fracciones molares en la fase gas y teniendo en cuenta la concentración de dióxido de carbono en la entrada ($y_{CO_2(g),in}$) y la salida ($y_{CO_2(g),out}$) del contactor:

$$\Delta y_{lm} = \frac{(y_{CO_2(g),in} - y_{in}^*) - (y_{CO_2(g),out} - y_{out}^*)}{\ln \left(\frac{y_{CO_2(g),in} - y_{in}^*}{y_{CO_2(g),out} - y_{out}^*} \right)} \quad (2.4)$$

Se asume que la concentración de CO₂ en el líquido está alejada de la concentración de saturación y por tanto la influencia del equilibrio gas-líquido se desprecia $y_{in}^* \approx y_{out}^* \approx 0$. La eficiencia de eliminación de CO₂ (%) de la corriente gaseosa se define como:

$$X = \left(\frac{C_{CO_2(g),in} - C_{CO_2(g),out}}{C_{CO_2(g),in}} \right) \cdot 100 \quad (2.5)$$

2.2. Modelado de la absorción de dióxido de carbono en contactores de membranas

La transferencia de materia obtenida experimentalmente puede ser descrita a través de modelos matemáticos que permitan el análisis y diseño del proceso en términos de eficiencia en la separación de CO₂. La aplicación de la ecuación de conservación del componente transportado permite describir el fenómeno de transferencia mediante una hipótesis fundamental (Cussler, 1997):

$$N_A = -D_{AB} \cdot \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad (2.6)$$

En este modelo de difusión, la variable dependiente (concentración) puede variar con las variables independientes (posición, tiempo), pero en ocasiones un modelo sencillo basado en valores medios de concentración (ej. concentración media logarítmica) (Perry y Green, 1997) puede ser útil para describir el sistema a través de los coeficientes de transferencia de materia (Gabelman y Hwang, 1999).

A continuación se describen ambos modelos para el estudio de la separación de CO₂ en contactores de membranas en FP y FC cuando el gas circula por el exterior de las fibras. Junto a la viabilidad técnica del proceso, se estima a través de un modelo de viabilidad económica los costes asociados a la separación gas-líquido en contactores de membranas en FP en términos de costes de inversión y operación (e.g. consumo energético), marcados por las restricciones ambientales y la concentración de CO₂ a la entrada del contactor.

i) Modelo macroscópico basado en coeficientes de transferencia de materia

La transferencia de materia a través de la membrana está condicionada por la resistencia a la transferencia producida por cada una de las fases, produciéndose un gradiente de concentración en las interfases (Perry y Green, 1997).

De este modo, los poros de la membrana pueden estar llenos de gas (*non wetted operating mode*), lleno de líquidos (*wetted operating mode*) o parcialmente llenos con gas y líquido (*partial wetting*). En cada situación la resistencia a la transferencia de materia será diferente. Cuando los poros de la membrana están completamente llenos de gas, la transferencia de materia tiene lugar según la Figura 2.5. (Iversen et al, 1997): difusión del CO₂ del seno del gas a la pared de la membrana, difusión a través de los poros de la membrana hasta la interfase membrana-líquido, y disolución en el líquido, donde hay una interacción física/química con los LIs empleados.

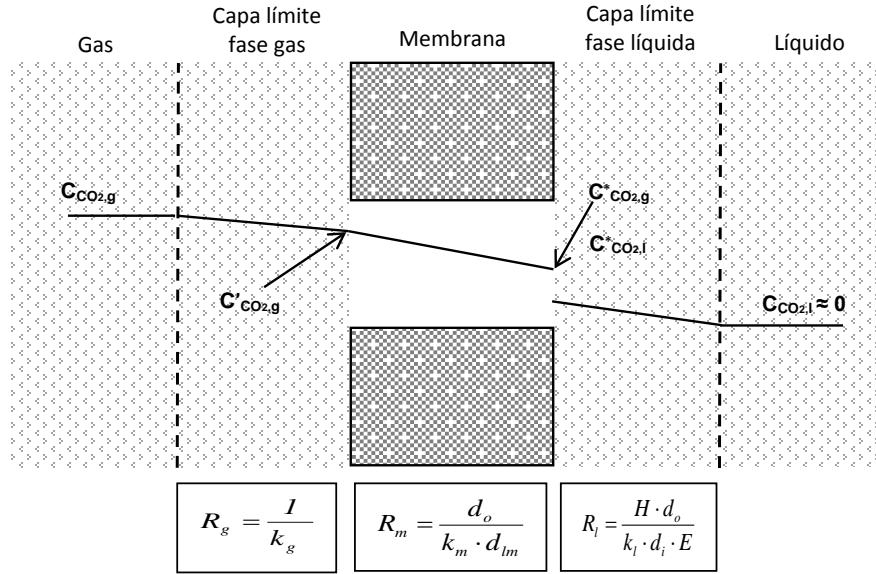


Figura 2.5. Resistencias a la transferencia de materia y concentraciones locales en membrana porosa

Si asumimos reacción química en el lado del líquido (expresado por el factor de mejora, E) se obtiene la siguiente ecuación (Gabelman y Hwang, 1999; Yang et al, 2006):

$$\frac{1}{K_{overall}} = \frac{1}{k_g} + \frac{d_o}{k_m \cdot d_{lm}} + \frac{H \cdot d_o}{k_l \cdot d_i \cdot E} \quad (2.7)$$

donde d_o , d_i y d_{lm} son los diámetros exterior, interior y media logarítmica de la fibra y k_m , es el coeficiente de transferencia de materia de la membrana. Para una membrana porosa, la transferencia de materia a través de la membrana se calcula como el coeficiente de difusión efectiva, D_{eff} , del gas a través de los poros de la membrana dividido por el espesor de la membrana, δ (Gabelman y Hwang, 1999; Cussler, 1997):

$$k_m = \frac{D_{eff}}{\delta} = \frac{D_{CO_2,g} \cdot \varepsilon}{\tau \cdot \delta} \quad (2.8)$$

Las difusividades del CO₂ en el gas ocluido en los poros de la membrana, $D_{CO_2,g}$, se calculan según el Apéndice A. El coeficiente de transferencia de materia referido a la fase gas fluyendo por el exterior y paralelo a la fibra puede ser estimado a partir de la siguiente correlación (Cussler, 1997; Yang et al, 2006):

$$\frac{k_g \cdot d_h}{D_{CO_2,b}} = 1.25 \cdot \left(\frac{d_h^2 \cdot v_g}{L \cdot v} \right)^{0.93} \cdot \left(\frac{v}{D_{CO_2,b}} \right)^{1/3} \quad (2.9)$$

$$d_h = \frac{d_{cont}^2 - n \cdot d_0^2}{n \cdot d_0} \quad (2.10)$$

Donde d_h es el diámetro hidráulico; $D_{CO_2,b}$ es el coeficiente de difusión en el seno de la fase gas; L es la longitud de la fibra; v_g es la velocidad del gas y ν es la viscosidad cinemática.

En el caso del líquido, dado que fluye con flujo laminar por el interior de la fibra, la ecuación de L ev eque permite estimar el coeficiente de transferencia k_l , (Cussler, 1997; Yang et al, 2006):

$$\frac{k_l \cdot d_i}{D_{CO_2,l}} = 1.62 \cdot \left(\frac{d_i^2 \cdot v_l}{L \cdot D_{CO_2,l}} \right)^{1/3} \quad (2.11)$$

Donde v_l es la velocidad del líquido y $D_{CO_2,l}$ es el coeficiente de difusión en la fase líquida.

ii) Modelo basado en ecuación de continuidad

Se aplica un modelo desarrollado (Luis et al, 2010) para el estudio de separación en contactor de fibra hueca en FP. A través de la definición de la densidad de empaquetado, se ha adaptado el modelo para el estudio en FC (Albo et al, 2011a). El movimiento se describe mediante el modelo de flujo laminar en el lado del tubo y el modelo de superficie libre de Happel (Happel, 1959) en el lado de la carcasa. Se asume que las fibras están uniformemente distribuidas y por tanto los resultados obtenidos con un sola fibra puedan ser generalizados al módulo entero (Gabelman y Hwang, 1999). La Figura 2.6., muestra las coordenadas de una fibra.

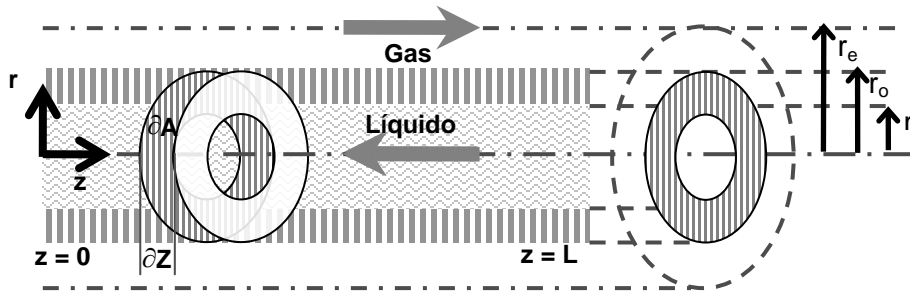


Figura 2.6. Coordenadas axiales y radiales de una fibra

- *Transferencia de materia en el exterior de la fibra*

El exterior de la fibra se describe bajo los supuestos definidos en Albo *et al.* (2010). La ecuación diferencial del balance de materia para coordenadas cilíndricas se obtiene de la ley de difusión de Fick, y viene dada por:

$$u_{z,g} \frac{\partial C_{CO_2,g}}{\partial z} = D_{CO_2,g} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CO_2,g}}{\partial r} \right) \right] \quad (2.12)$$

Basados en el modelo de superficie libre de Happel, solo se considera una porción del fluido que rodea a la fibra y puede aproximarse a una sección transversal circular de forma que el perfil de velocidad en el lado de la carcasa es representado por (Karoo y Sirkar, 1993; Bird et al, 2002):

$$u_{z,g} = u_{max,g} \cdot f(r) = 2u_{m,g} \cdot f(r) \quad (2.13)$$

$$f(r) = \left[1 - \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 \right] \cdot \left[\frac{\left(\frac{r}{r_e} \right)^2 - \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 + 2 \cdot \ln \left(\frac{r_o}{r} \right)}{3 + \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^4 - 4 \cdot \left(\frac{r_o}{r_e} \right)^2 + 4 \cdot \ln \left(\frac{r_o}{r_e} \right)} \right] \quad (2.14)$$

donde r_e es el radio de superficie libre definido como:

$$r_e = \left(\frac{1}{\phi} \right)^{0.5} \cdot r_o \quad (2.15)$$

donde r_o es el radio externo de la fibra y ϕ es la densidad de empaquetado, donde la geometría de flujo cruzado ha sido considerada. Este factor se calcula como la relación entre el volumen ocupado por las fibras y el volumen total del contactor en FC:

$$\phi = \frac{n \cdot \pi \cdot r_o^2 \cdot L}{L_c^2 \cdot w} = \frac{A}{V_g} \cdot \left(\frac{r_o}{2} \right) \quad (2.16)$$

donde n es el número de fibras, L es la longitud de las fibras, L_c y w son la longitud y ancho del contactor respectivamente, A es el área efectiva de membrana y V_g es el volumen del espacio de carcasa.

El balance de materia adimensional resultante a partir de la Ecuación (2.12) y las condiciones de contorno definidas que describen la transferencia de materia en el exterior de la fibra se muestran en el artículo Albo *et al.* (2010).

- *Transferencia de material en el interior de la fibra*

El interior de la fibra se define bajo las hipótesis descritas en Albo *et al.* (2010). De este modo la ecuación de conservación de materia viene descrita por (Bird et al, 2002):

$$u_{z,l} \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial z} = D_{CO_2,l} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial r} \right) \right] \quad (2.17)$$

Cuando el perfil de velocidad está completamente desarrollado en flujo laminar, la velocidad axial puede ser calculada como:

$$u_{z,l} = u_{\max,l} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] = 2u_{m,l} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \quad (2.18)$$

La Ecuación (2.17) por tanto resulta:

$$2u_{m,l} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial z} = D_{CO_2,l} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_{CO_2,l}}{\partial r} \right) \right] \quad (2.19)$$

La concentración media en el seno del líquido o de "mixing cup" a la salida de la fase líquida ($z = 0$) se define como:

$$C_{CO_2, z=0} = \frac{\int_0^{r_i} C_{CO_2, l} u_{z, l} 2\pi r dr}{\int_0^{r_i} u_{z, l} 2\pi r dr} = \frac{4}{r_i^2} \int_0^{r_i} C_{CO_2, l} \left[1 - \left(\frac{r}{r_i} \right)^2 \right] r dr \quad (2.20)$$

Teniendo en cuenta las condiciones de contorno, las ecuaciones adimensionales que describen la transferencia de materia se muestran en el artículo aportado en esta tesis (Albo et al, 2010).

La resolución numérica de las Ecuaciones se realiza mediante el empleo del software comercial *Aspen Custom Modeler* (Aspen Technology Inc., Cambridge, MA.). La discretización de las variables se realiza tanto en la dirección axial como radial, considerando dos direcciones radiales: r y θ .

iii) Modelo económico para evaluar los costes de la absorción de dióxido de carbono

Se realiza un estudio económico comparativo (Albo et al, 2011a) de la separación en contactores de membrana de fibra hueca con los procesos convencionales utilizando MEA como disolvente. Para ello, se ha considerado una corriente de concentración típica de post-combustión (15%), con una eficacia de separación del 90% para una producción de 20Ton de CO₂. La transferencia de materia a través de la membrana, N_{CO_2} (TonCO₂·m⁻²·año⁻¹), se obtiene en función de la concentración de dióxido de carbono a la entrada del contactor de membrana (Albo et al, 2010, Albo et al 2011b, Albo e Irabien, 2012); por tanto el área de membrana necesaria, A (m²), para alcanzar cierta producción de CO₂ por año, $Prod$ (TonCO₂·año⁻¹), puede calcularse de acuerdo a la ecuación:

$$A = \frac{Prod}{N_{CO_2}} \quad (2.21)$$

Los costes totales del proceso de captura, expresados en €/TonCO₂ recuperada, se calculan de la suma de los costes de inversión, C_{inv} , y operación C_{op} , de acuerdo a la expresión:

$$Costes = C_{inv} + C_{op} = \frac{A}{Prod} \cdot \frac{C_m}{t_{op}} + \frac{C_{op,t} \cdot Q_g}{Prod} \quad (2.22)$$

Donde, t_{op} es el tiempo de operación, el cual se considera de 20 años. El coste de inversión, C_{inv} , se estima a partir de A , y su precio por m², C_m . En cuanto a los costes de operación y mantenimiento, se consideran los típicos asociados a este tipo de tecnología por año de operación, $C_{op,t}$, (BREF, 2003) mostrados en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Costes de membrana y de operación.

Costes de membrana (€·m ⁻²), C_m	1000 ^a
Costes de operación (€·(Nm ³ ·h ⁻¹) ⁻¹ ·año ⁻¹), $C_{op,t}$	60 ^b

^a Proporcionada por Hyflux Membranes®, para contactor de membrana de fibra hueca de polipropileno.

^b Documento BREF (BREF, 2003)

2.3. Separación de dióxido de carbono a través de membranas soportadas con líquidos iónicos magnéticos

Estudio experimental

A continuación se estudia el transporte facilitado de CO₂ a través de membranas soportadas con LIs magnéticos (MSLIMs). El estudio experimental ha sido realizado en el Laboratorio de Ingeniería de Membranas del Departamento de Química en la *Faculdade de Ciências e Tecnologia (Campus de Caparica) de la Universidade Nova de Lisboa (Portugal)*, bajo la supervisión del profesor João G. Crespo.

a. Membranas microporosas poliméricas

Para la caracterización de las MSLIMs se utilizan dos tipos de membranas poliméricas comerciales como soporte; una de PVDF hidrófilo (Pall Corporation) y otra de PVDF hidrófobo (Millipore Corporation). La Tabla 2.4., recoge las principales características de estas membranas.

Tabla 2.4. Membranas comerciales utilizadas como soporte en MSLIMs.

Proveedor	Material	Tamaño poro (µm)	Espesor (µm)
Pall	PVDF Hidrofilico	0,20	129
Millipore	PVDF Hidrofóbico	0,22	125

Las membranas, de naturaleza diferente pero con un tamaño similar de poro, se han seleccionado por la elevada resistencia química del material, además de su estabilidad cuando se combinan con líquidos iónicos (Neves et al, 2010).

b. Líquidos iónicos magnéticos

La síntesis de los LIMs (Albo et al, 2012) utilizados se ha llevado a cabo en la *Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa (Portugal)*, bajo la supervisión del profesor Carlos A.M. Afonso, y son los siguientes:

- Tetraclorocobalto de fosfonio ([P_{6,6,6,14}][CoCl₄]).
- Tetracloroferrato de fosfonio ([P_{6,6,6,14}][FeCl₄]).
- Tetracloromanganato de fosfonio ([P_{6,6,6,14}][MnCl₄]).
- Hexaclorogadolinato de fosfonio ([P_{6,6,6,14}][GdCl₆]).

Todos ellos contienen el catión fosfonio, [P_{6,6,6,14}], debido a la relativa alta solubilidad de CO₂ en LIMs basados en este catión (Albo et al, 2011c) y aniones conteniendo metales con diferente

respuesta al campo magnético (Del Sesto et al, 2008) para el estudio de estabilidad y transporte de CO₂ cuando estos LIMs son inmovilizados en soportes porosos poliméricos. En la Figura 2.7. se muestra la estructura química del catión y aniones de los LIMs sintetizados.

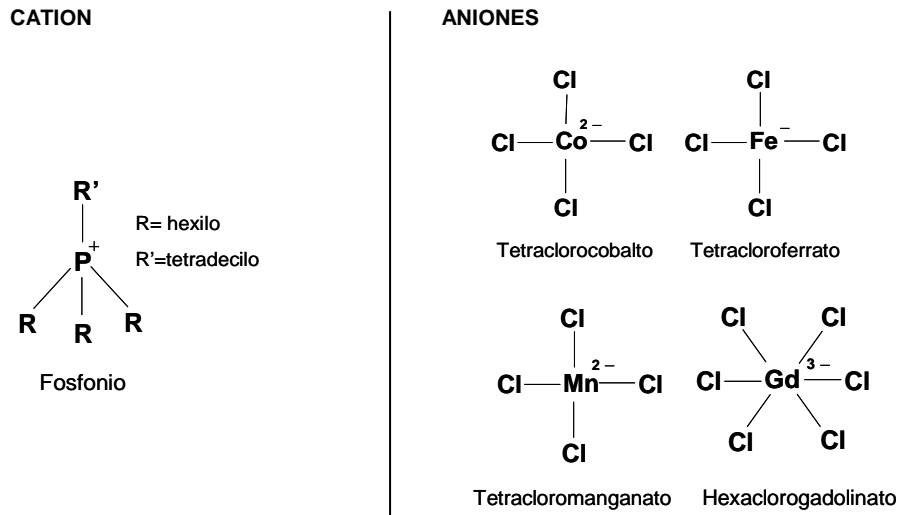


Figura 2.7. Cation y aniones de los líquidos iónicos magnéticos (LIMs) empleados

La Tabla 2.5. resume la apariencia física de estos líquidos iónicos.

Tabla 2.5. Propiedades de los líquidos iónicos sintetizados

Líquido iónico		Apariencia física		
Catión	Anión	Coloración	Estado (T ^a ambiente)	Miscibilidad en agua
Fosfonio	Tetraclorocobalto	Azul	Líquido alta viscosidad	No miscible
	Tetracloroferrato	Marrón	Líquido	Miscible
	Tetraclormanganato	Verde	Líquido alta viscosidad	Parcialmente miscible
	Hexaclorogadolinato	Incoloro	Líquido	Parcialmente miscible

El estudio de la solubilidad de CO₂ en los líquidos iónicos se realiza por método termogravimétrico utilizando una termobalanza TG-DTA 60H Shimadzu (Japón). Para ello se coloca un volumen de muestra de 30 µl en un crisol de alúmina a una temperatura de 25°C y presión atmosférica; se hace pasar una corriente de gas de composición 20% (v/v) CO₂ y N₂ a un caudal fijo de 0,05 L·min⁻¹, durante 180 min. (Albo et al, 2011c). La solubilidad, *S*_{CO₂}, es calculada a través de la expresión:

$$S_{CO_2} = \left(\frac{p_f - p_i}{p_f} \right) \cdot 100 \quad (2.23)$$

Donde, p_f y p_i son el peso final e inicial de la muestra. Se determina el contenido de agua en la muestra mediante método de valoración Karl-Fisher, salvo en el caso del LIM $[P_{6,6,6,14}]^+ [FeCl_4]^-$ en el cual se determina gravimétricamente pesando 1 mL antes y después de 48 h. de aplicación de vacío y calor (60°C). Además, la viscosidad de cada líquido es medida con un viscosímetro (Haake RS 50, Alemania) a una temperatura de 30°C.

El momento magnético de los LIMs ha sido suministrados por el grupo de *Magnetismo de la Materia, CITIMAC, de la Universidad de Cantabria*. El procedimiento de medida se ha descrito previamente (de Pedro et al, 2010) y básicamente consiste en la introducción de una cápsula conteniendo LIM en un magnetómetro (Quantum Design MPMS, SQUID, EEUU) en un rango de temperaturas de 2 a 300k y un campo magnético de entre 1 y 85 kOe.

c. Preparación de Membranas Soportadas con Líquidos Iónicos Magnéticos

El procedimiento experimental de preparación se ha descrito en la publicación (Albo et al, 2012). La cantidad de líquido inmovilizado en la membrana se determina gravimétricamente, y el incremento de espesor se mide con un micrómetro antes y después de la inmovilización del líquido. Después del mojado, el peso y espesor de la membrana se ven incrementados dependiendo del carácter hidrofóbico/hidrofílico del líquido y la membrana, además de las diferencias existentes en porosidad y espesor inicial de los soportes.

Tabla 2.6. Aumento de peso y espesor después de la inmovilización del líquido

LIM	Membrana	Δ Peso (%)	Δ Espesor (%)
$[P_{6,6,6,14}]_2^+ [CoCl_4]^{2-}$	Hidrofóbico PVDF	53,1	11,1
	Hidrofílico PVDF	63,4	20
$[P_{6,6,6,14}]^+ [FeCl_4]^-$	Hidrofóbico PVDF	52,9	6,9
	Hidrofílico PVDF	59,7	14,3
$[P_{6,6,6,14}]_2^+ [MnCl_4]^{2-}$	Hidrofóbico PVDF	52,2	6,9
	Hidrofílico PVDF	60,6	11,1
$[P_{6,6,6,14}]_3^+ [GdCl_6]^{3-}$	Hidrofóbico PVDF	54,3	11,1
	Hidrofílico PVDF	61,2	17,2

La Tabla 2.6. muestra un incremento del 52,3-63,4% y 6,9-20% de peso y espesor respectivamente después de la inmovilización, dependiendo de la combinación de membrana

microporosa-LIM estudiado. Las membranas hidrofílicas de PVDF presentan en todos los casos un incremento mayor de peso y espesor.

d. Estabilidad de las Membranas Soportados con Líquidos Iónicos Magnéticos

El estudio de estabilidad de MSLIMs se lleva a cabo en el sistema experimental mostrado en la Figura 2.8., de acuerdo al procedimiento de estudio de estabilidad de LIs en diferentes soportes (Neves et al, 2010). La membrana, con un área efectiva de $3,46 \text{ cm}^2$, se sitúa en una celda de filtración frontal (Amicon 8010) y se aplica una presión de hasta 2 bares mediante un flujo de nitrógeno.

Para evaluar la estabilidad, la membrana se pasa utilizando una balanza analítica (Sartorius A.G. Göttingen CP225D, Germany) a intervalos regulares de tiempo para determinar la pérdida de peso, la cual se asume que está relacionada con la pérdida de LIM de entre los poros de la membrana. El flujo de N_2 a través de la membrana se mide utilizando un flujómetro (J&W Scientific) conectado a la salida de la celda de permeado, que permite evaluar la estabilidad de las membranas mediante el seguimiento del incremento de flujo con la presión aplicada.

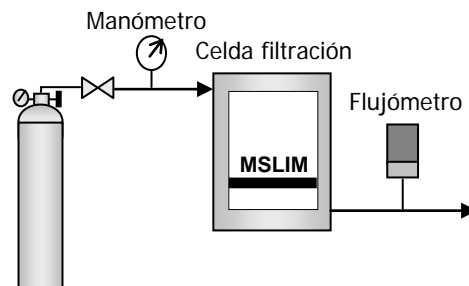


Figura 2.8. Instalación experimental para la evaluación de la estabilidad de MSLIMs

e. Sistema de permeación de gases

El sistema experimental para el estudio de permeabilidad de gases a través de MSLIMs se muestra en la Figura 2.9. Este sistema está compuesto por una celda de acero inoxidable con dos compartimentos idénticos separados por la membrana líquida soportada. El área efectiva de membrana es de $12,6 \text{ cm}^2$. El gas de alimentación (CO_2 , N_2 o aire) es introducido en ambos compartimentos (alimentación y permeado) y después de la apertura de la salida del compartimento de permeado se establece una fuerza impulsora de 0,45 bar, lo que lleva a que exista un flujo a través de la membrana. Los cambios de presión en ambos compartimentos con el tiempo son registrados mediante transductores de presión (Druck, PDCR 910 modelos 99166 y 991675, Reino Unido). La temperatura se mantiene a 25°C mediante un baño termostatzado (Julabo, Model EH, Alemania) y posteriormente se fija en 50 y 100°C con el objeto de evaluar el efecto de la temperatura en la separación.

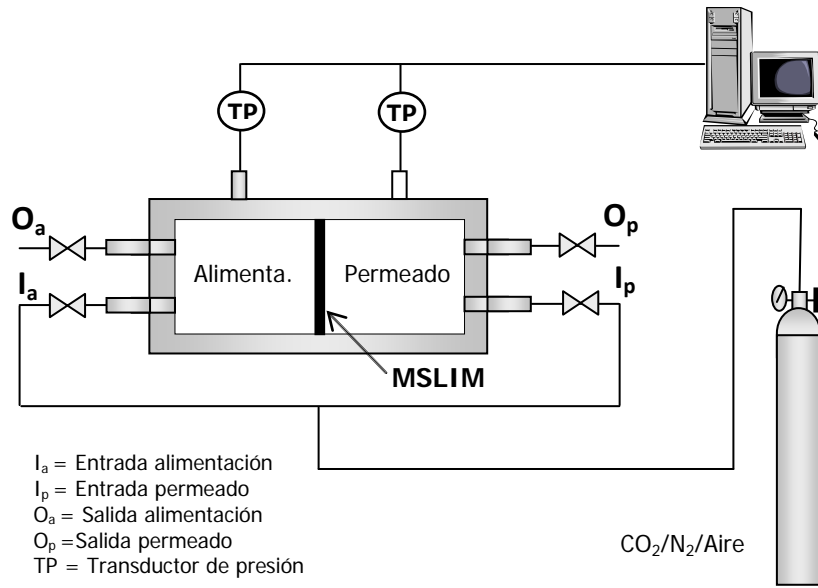


Figura 2.9. Sistema experimental para el estudio de permeación de gases

La permeabilidad del gas a través de la membrana se calcula a través de la presión registrada en los compartimentos de la alimentación y permeado, según la ecuación (Cussler, 1997):

$$\ln\left(\frac{[P_{alim} - P_{perm}]_0}{[P_{alim} - P_{perm}]}\right) = \ln\left(\frac{\Delta p_0}{\Delta p}\right) = \frac{D \cdot H \cdot \beta}{\delta} \cdot t \quad (2.24)$$

donde p_{alim} y p_{perm} son las presiones en los compartimentos de alimentación y permeado, respectivamente; D es la difusividad; H es el coeficiente de partición, t es el tiempo; y δ es el espesor de la membrana. El parámetro geométrico β , se calcula a través de:

$$\beta = A \left(\frac{1}{V_{alim}} + \frac{1}{V_{perm}} \right) \quad (2.25)$$

donde A es el área de membrana, y V_{alim} y V_{perm} son los volúmenes del compartimento de alimentación y permeado, respectivamente. El valor geométrico, β , toma un valor de $118,96 \text{ m}^{-1}$. Los valores de presión pueden ser representados como $\ln(\Delta p_0 / \Delta p^{-1})$, frente t , y la permeabilidad del gas se obtiene de la pendiente.

Por último, la selectividad ideal ($\alpha_{(A/B)}$) se calcula de la relación de permeabilidades de dos gases y puede ser expresada también por la contribución de la solubilidad, S , y difusión, D , de cada gas:

$$\alpha_{(A/B)} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{S_A \cdot D_A}{S_B \cdot D_B} \quad (2.26)$$

2.4. Resultados

2.4.1. Estudio de absorción no dispersiva de dióxido de carbono en contactores de membrana de fibra hueca de polipropileno y cerámica. Influencia de las condiciones de operación.

Se ha evaluado la absorción no dispersiva de CO₂ en el líquido iónico [EMIM][EtSO₄] utilizando para ello un módulo en FP de fibras huecas de polipropileno y otro de material cerámico, cuando el gas circula por la carcasa del contactor y el líquido por el interior de las fibras.

Los experimentos han sido realizados en un rango de concentraciones de CO₂ de 8-41% y 12-46% para cada contactor, tal como se indica en la Tabla 2.2. Se alcanza el estado estacionario tras un tiempo de operación de 1 y 2 horas para el módulo de fibras de polipropileno y cerámicas, respectivamente. La Figura 2.10. muestra, a modo de ejemplo, la dependencia de la absorción con la concentración de CO₂ a la entrada del contactor, tal y como se muestra en la Ecuación (2.1).

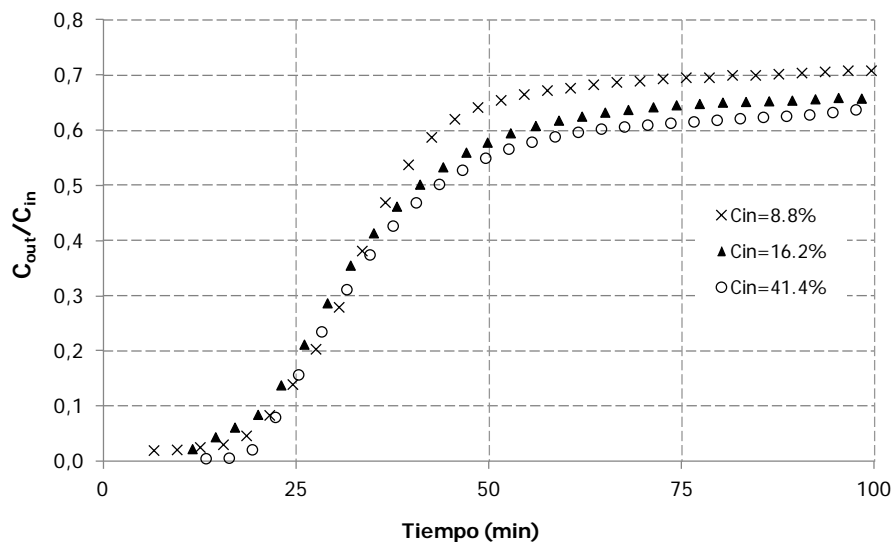


Figura 2.10. C_{out}/C_{in} para diferentes concentraciones de CO₂ a la entrada en el módulo

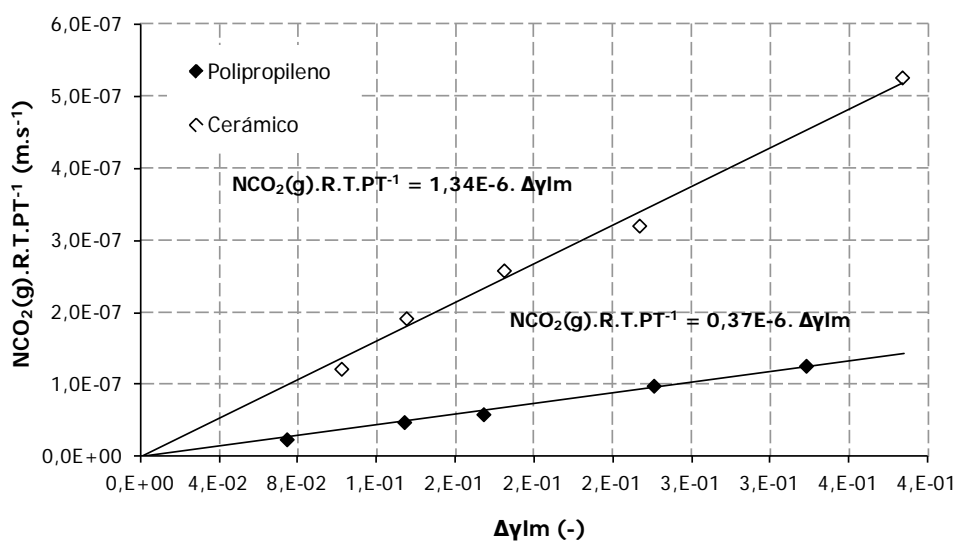
En la Tabla 2.7. se muestra la densidad de flujo de CO₂ a través de la membrana calculada experimentalmente para la fase gas, $N_{CO_2,g}$, y las eficiencias de separación, X , de acuerdo a la Ecuación (2.5) para ambos contactores en FP.

Tabla 2.7. Influencia de la concentración de CO₂

Polipropileno		Cerámico (α -Al ₂ O ₃)	
CCO _{2,g} , vol%	NCO _{2,g} X 10 ⁶ , mol·s ⁻¹ ·m ⁻²	CCO _{2,g} , vol%	NCO _{2,g} X 10 ⁶ , mol·s ⁻¹ ·m ⁻²
8,76	1,04	13,30	5,12
16,23	2,05	18,74	8,04
20,75	2,52	25,03	10,82
32,00	4,20	31,61	13,42
41,43	5,37	52,94	21,97
X (%):	28-35	X (%):	22-31

Sería posible un aumento de la eficiencia global del proceso mediante la modificación de las condiciones de operación o el incremento de área en el módulo de acuerdo a la Ecuación (2.1).

La Figura 2.11. muestra la relación lineal existente entre la densidad de flujo y el gradiente impulsor, expresado como Δy_{lm} . De la pendiente de esta recta se obtiene los coeficientes globales de transferencia de materia de acuerdo a la Ecuación (2.3), que toman un valor de $K_{overall} = (0,37 \pm 0,018) \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $K_{overall} = (1,34 \pm 0,038) \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, para el contactor de fibras huecas de polipropileno y cerámicas respectivamente, en un intervalo de confianza del 95%. Estos coeficientes están en similitud con los obtenidos para módulos de fibra hueca de polipropileno en combinación con aminas, como la Dietanolamina (DEA) (Rongwong et al, 2009).

Figura 2.11. Flujo de absorción frente a la media logarítmica de la fracción molar de CO₂

A pesar de trabajar con el LI en recirculación, se aseguran condiciones alejadas del equilibrio en la fase líquida para evitar que la concentración de CO₂ influya en el gradiente impulsor. Con el objeto de evaluar el efecto de la fase líquida en la resistencia a la transferencia de materia, se realizan varios experimentos a diferentes caudales de fase líquida, Q_l . Los resultados se muestran en la Tabla 2.8.

La densidad de flujo de materia permanece prácticamente invariable, lo que significa que la fase líquida no supone una resistencia apreciable a la transferencia de materia.

Tabla 2.8. Influencia del caudal de líquido, Q_l

Polipropileno			Cerámico (α -Al ₂ O ₃)		
Q_l , L·min ⁻¹	$C_{CO_2,g}$, vol%	$N_{CO_2,g} \times 10^6$, mol·s ⁻¹ ·m ⁻²	Q_l , L·min ⁻¹	$C_{CO_2,g}$, vol%	$N_{CO_2,g} \times 10^6$, mol·s ⁻¹ ·m ⁻²
20	17,52	2,09	20	17,55	7,79
30	16,37	1,91	30	18,85	8,09
50	16,23	2,05	50	18,74	8,04
60	17,92	2,08	60	17,32	9,8

De acuerdo a la Ecuación (2.7), el coeficiente de transferencia de materia global, $K_{overall}$ en el módulo depende de las resistencias a la transferencia de materia producidas en la fase gas, en la líquida y una resistencia adicional producida por la propia membrana. Para la estimación de la transferencia de materia individual de la fase gas, k_g , y líquida, k_l , se aplican las Ecuaciones (2.9) y (2.11), y los parámetros del sistema presentados en la Tabla 2.9.

Tabla 2.9. Parámetros utilizados en Ecuaciones (2.7), (2.9) y (2.11)

	Polipropileno	Cerámico (α -Al ₂ O ₃)
v_l , m·s ⁻¹	9,53 x 10 ⁻³	9,18 x 10 ⁻⁵
v_g , m·s ⁻¹	7,49 x 10 ⁻⁴	4,21 x 10 ⁻⁴
D_{l,CO_2} , m ² ·s ⁻¹	3,02 x 10 ⁻¹⁰	
D_{g,CO_2} , m ² ·s ⁻¹	1,47 x 10 ⁻⁵	
U , m ² ·s ⁻¹	8,26 x 10 ⁻⁶	
H, (-)	0,122	

El valor de la constante de Henry, H , para la absorción de CO_2 en $[\text{EMIM}][\text{EtSO}_4]$ es de 0,122 (Finotello et al, 2008; Yokozeki et al, 2008). Introduciendo k_g , k_l , H y el coeficiente de transferencia global, $K_{overall}$, de cada sistema en la Ecuación (2.7), asumiendo condiciones de equilibrio y $E=1$ (no existe reacción química), se puede estimar el coeficiente de transferencia de materia de la membrana, k_m . La Tabla 2.10. muestra los coeficientes de transferencia y resistencias en ambos sistemas.

Tabla 2.10. Coeficientes de transferencia de materia de cada fase.

(Entre paréntesis se indican la correspondiente resistencia)

	Polipropileno	Cerámico ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)
k_g , ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$6,22 \times 10^{-6}$ (1,2%)	$1,31 \times 10^{-5}$ (10,2%)
k_l , ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$5,26 \times 10^{-6}$ (5,9%)	$8,61 \times 10^{-7}$ (25,7%)
k_m , ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)	$4,58 \times 10^{-7}$ (92,9%)	$2,76 \times 10^{-6}$ (64,1%)

Si, como muestra los resultados, la membrana supone la principal resistencia a la transferencia de materia y si consideramos que los poros de la membrana están llenos de aire, el coeficiente de difusión efectiva toma un valor de $D_{eff} = 4,94 \times 10^{-7} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, de acuerdo a la expresión:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon \cdot D_{CO_2,g}}{\tau} \quad (2.27)$$

donde $D_{CO_2,g}$, es el coeficiente de difusión del gas, estimado de acuerdo al Apéndice A, y ε y τ son la porosidad y tortuosidad. La porosidad de la membrana es en ambos casos de 0,40 y la tortuosidad varía entre 2 y 6, y normalmente se fija en 3, ya que la difusión del soluto se produce en tres direcciones en vez de una (Cussler, 1997).

Por otra parte, si el coeficiente de difusión efectiva es calculado considerando el coeficiente global de transferencia de materia experimental $K_{overall}$, y teniendo en cuenta que la membrana es la principal resistencia a la transferencia de materia, puede ser aplicada la siguiente ecuación:

$$D_{eff} = k_m \cdot \delta = \left(K_{overall} \cdot \frac{d_o}{d_{lm}} \right) \cdot \delta \quad (2.28)$$

donde d_o y d_{lm} son los diámetros exterior y media logarítmica de la fibra hueca, y δ es el espesor de membrana. Se obtiene un valor de $D_{eff} = (1,72 \pm 0,18) \times 10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ y $D_{eff} = (7,77 \pm 0,18) \times 10^{-10} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ para el contactor de membrana de fibra de polipropileno y cerámica respectivamente. La diferencia existente entre D_{eff} , teórica y experimental, puede estar relacionada con el mojado de la membrana, ya que los resultados obtenidos se encuentran en el rango típico de difusividad en sólidos con líquido ocluido en el interior de sus poros (10^{-8} - $10^{-12} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$) (Cussler, 1997). Este posible mojado produciría un incremento significativo de la

resistencia a la transferencia de materia (e.g. Malek et al, 1997; Wang et al, 2005; Mavroudi et al, 2006; Lu et al, 2008; Albo et al, 2010).

El coeficiente de transferencia de materia en el módulo de fibras huecas de material cerámico, $K_{overall} = (7,34 \pm 0,038) \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, resulta 3,63 veces mayor que el obtenido en el sistema de fibras de polipropileno. La principal resistencia a la transferencia de materia es la producida por la propia membrana en ambos sistemas, pero resulta inferior en el caso de la utilización de fibras cerámicas a pesar de poseer un espesor de membrana mayor, probablemente porque se produce un menor mojado de la membrana. Por tanto las membranas cerámicas presentan ventajas en el proceso desde el punto de vista de la permeabilidad, que constituye una limitación importante para las aplicaciones a gran escala.

Es importante considerar estas diferencias en el proceso de absorción, debido a que las membranas cerámicas, con una mayor resistencia química y térmica, pueden suponer unas fuertes competidoras a las membranas poliméricas utilizadas.

a. Influencia de las condiciones de operación

La eficiencia del proceso de absorción en módulo de FP de fibras huecas de polipropileno se encuentra entre el 28-35% tal y como se muestra en la Tabla 2.7.; suponiendo por tanto un valor medio de 31,5% ($X= 0,32$). Las condiciones de operación ($DCO_{2,g}$, $DCO_{2,l}$ y H) para las cuales se obtuvieron tales resultados se muestran en la Tabla 2.10., y los números de Graetz externo e interno toman un valor de $Gz_{ext} = 4,59 \times 10^{-5}$ y $Gz_{int} = 13,28$ respectivamente según las ecuaciones:

$$Gz_{ext} = \frac{u_{mg} (d_0)^2}{D_{gas} \cdot L} \tag{2.29}$$

$$Gz_{int} = \frac{u_{mgl} (d_i)^2}{D_{liq} \cdot L} \tag{2.30}$$

El número de Sherwood, $Sh_{m,exp}$, y coeficiente de transferencia de materia local de la membrana son calculados basados en la ecuación de continuidad. De acuerdo a los parámetros indicados en la Tabla 2.9., números de Graetz y eficiencia experimental obtenida en el sistema. La Tabla 2.11. recoge los resultados obtenidos de $Sh_{m,exp}$, en comparación con el número Sherwood teórico, $Sh_{m,teo}$, cuando no existe mojado de la membrana, de acuerdo a la ecuación:

$$Sh_m = \frac{k_m \cdot s \cdot r_0}{D_{gas}} \tag{2.31}$$

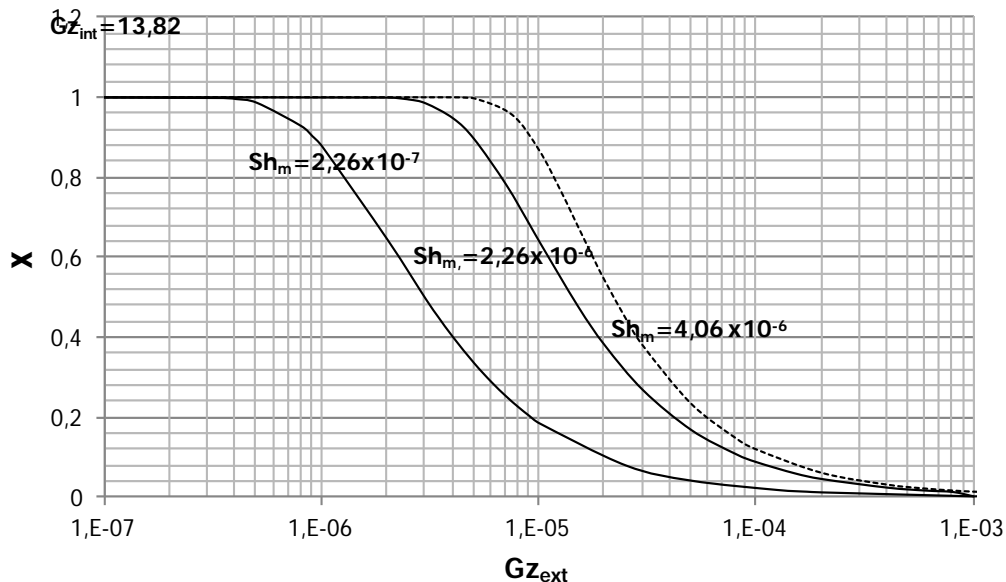
donde s , es un factor de forma basado en el radio exterior, $s = \frac{r_0 - r_i}{r_0 \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right)}$

Tabla 2.11. Número de Sherwood experimental y teórico de la membrana

X	$Sh_{m, exp}$	$Sh_{m, teo}$
0,32	$2,26 \times 10^{-6}$	$4,06 \times 10^{-6}$

El valor obtenido del estudio experimental resulta 1,8 veces inferior que el resultante del estudio teórico, indicando por tanto que existe un fenómeno adicional que aumenta la resistencia a la transferencia de materia a través de la membrana.

La comparación de resultados de valores teóricos considerando la membrana con poros llenos de gas y la membrana del sistema experimental estudiado, se presentan en la Figura 2.12. Se incluye además, otra curva a menor valor de Sh_m para comparación. La velocidad de la fase líquida corresponde al valor experimental empleado ($Gz_{int} = 13,28$).

**Figura 2.12.** Influencia del número de Sherwood en la eficacia del proceso

Se observa como valores inferiores de Sh_m aumentan la resistencia que ejerce la membrana. La eficacia mayor alcanzable en el sistema corresponde al valor de $Sh_{m, teo} = 4,06 \times 10^{-6}$, donde no existe resistencia adicional provocada por el líquido. La línea discontinua por tanto, marca la máxima capacidad teórica del sistema de módulo de fibras huecas de polipropileno para la recuperación de CO_2 de una corriente gaseosa.

Además, a través del modelado matemático (Luis et al, 2010), podemos evaluar la influencia que presentan las variables del sistema (velocidad del gas en el exterior, Gz_{ext} y la velocidad en el interior, Gz_{int} , de la fibra), sobre la eficacia global del sistema. En la Figura 2.13. se muestra los resultados simulados considerando los resultados experimentales, $Sh_{m, exp} = 2,26 \times 10^{-6}$.

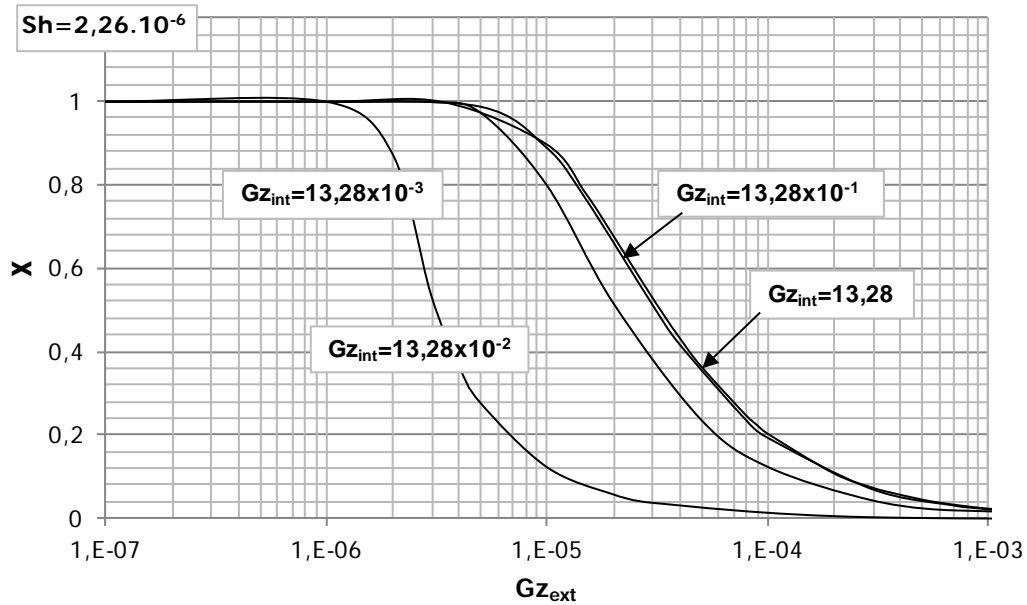


Figura 2.13. Influencia de las condiciones de operación, Gz_{int} y Gz_{ext} , en la eficiencia del proceso

Se puede observar como una disminución de la velocidad de gas, Gz_{ext} , produce un aumento de eficiencia en el sistema, debido al aumento del tiempo de residencia del gas en el contactor de membranas. Por otra parte, para unas condiciones de tratamiento de gas dadas (Gz_{ext} fijo), es posible mejorar la eficiencia del proceso aumentando la velocidad del líquido, Gz_{int} , sin embargo la fase líquida no tiene influencia cuando la concentración de CO_2 en el líquido se encuentra muy alejada del valor de saturación, lo cual sucede a partir de una velocidad de líquido determinada ($Gz_{int} \geq 1$).

2.4.2. Estudio de absorción no dispersiva de dióxido de carbono en contactor de membrana de fibra hueca de polipropileno. Influencia del modo de operación y configuración del flujo en el contactor

Se presentan en esta sección los resultados relativos a la absorción de CO₂ en el líquido iónico [EMIM][EtSO₄] utilizando un módulo de fibras huecas en FC y un módulo de polipropileno en FP, cuando el gas circula por la carcasa. Los resultados se comparan con la separación de CO₂ obtenida en el módulo de polipropileno en FP, cuando el gas circula por el interior de las fibras, y con la permeabilidad, PERM, de CO₂ a través de la membrana, con el fin de evaluar la influencia del líquido de absorción en el proceso.

a. Influencia del modo de operación

La elección de la ubicación de la fase líquida en la carcasa o en el interior de las fibras ofrece diferentes ventajas (Rajabzadeh, 2009). La localización de la fase líquida en la carcasa es preferible para fluidos de alta viscosidad, con el objetivo de minimizar la pérdida de carga, efecto también constatado en contactores de membrana en FC (Schöner et al 1998). Por otra parte, cuando el gas fluye por el exterior de las fibras se reduce el bypassing a través de la membrana, debido a que la viscosidad menor del gas posibilita su penetración rápida a todo el espacio de la carcasa (Gabelman y Hwang, 2006).

Para el estudio de la influencia del modo de operación se ha seguido el sistema y procedimiento experimental descritos previamente. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 2.12. La corriente gaseosa fluye en este caso por el interior de las fibras, en contracorriente con el líquido, el cual es introducido por el exterior de las fibras a un caudal de $Q_l = 0,02 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Se circula una corriente de gas mayor a la utilizada cuando se circula por la carcasa, para evitar el paso de líquido a través de la membrana.

Tabla 2.12. Rangos de condiciones de operación con el gas fluyendo por el interior de las fibras

Característica	Polipropileno
	FP
Pérdida de carga (línea gas), bar	0
Pérdida de carga (línea líquido), bar	0,19
CO ₂ en la corriente alimentación (C _{CO₂ (g),in}), vol%	5,4-42,8
Temperatura (T), K	286±3
Caudal de gas (Q _g), L·min ⁻¹	0,02
Caudal de líquido (Q _l), L·min ⁻¹	0,02

La concentración de CO₂ en la corriente gaseosa de salida del módulo es medida en continuo mediante el analizador de gases. Los resultados de densidad de flujo de CO₂ a través de la membrana considerando la fase gas, $N_{CO_2,g}$, y el coeficiente global de transferencia de materia, $K_{overall}$, se muestran en la Tabla 2.13., en comparación con los resultados obtenidos previamente, cuando el gas fluye por la carcasa con 8,8-41,4 vol% CO₂ según la Ecuación (2.1) y (2.3).

Tabla 2.13. Densidad de flujo de dióxido de carbono utilizando [EMIM][EtSO₄] en diferentes modos de operación

Flujo de líquido	$N_{CO_2,g} \times 10^6,$ $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$	$K_{overall} \times 10^6,$ $m \cdot s^{-1}$
Exterior	7,26	1,68±0,08
Interior	2,05	0,37±0,018

De la tabla se observa como en el caso de trabajar con el líquido fluyendo por el exterior de las fibras, se obtiene un flujo de absorción de CO₂ 3,54 veces mayor que en caso del flujo por el interior de la fibra, cuando se utiliza ([EMIM][EtSO₄]) como líquido de absorción. Por tanto, con una menor pérdida de carga y un coeficiente de transferencia de materia mayor, es preferible que el fluido menos viscoso pase a través de las fibras, tal y como reporta la bibliografía (e.g. Lemanski et al, 2000; Majumdar y Sirkar, 2001; Atchariyawut et al, 2006; Mavroudi et al, 2006; McLamore et al, 2006). Estas diferencias pueden ser justificadas por la diferente relación área de membrana-volumen de gas, en cada modo de operación. Por otra parte, la diferencia de presiones en cada modo de operación puede tener influencia en la intrusión del líquido en los poros y por tanto suponer una resistencia adicional a la transferencia de materia (e.g. Malek et al, 1997; Dindore et al, 2004; Mavroudi et al, 2006).

b. Influencia de la configuración del flujo en el contactor

Los experimentos en FC se realizan en un rango de concentraciones de CO₂ de 5,4-30,1%, tal como se indica en la Tabla 2.2. junto con el resto de condiciones de operación.

Para determinar la permeabilidad de CO₂ a través de la membrana en FP se utiliza N₂ como gas de arrastre en el interior de las fibras huecas. La composición de la corriente de entrada en estos experimentos varia desde 8,4 a 51,1% CO₂ a un caudal de gas, $Q_g = 0,01 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$, y el flujo de nitrógeno es de $Q_{N_2} = 0,1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ para asegurar que no se produce acumulación de CO₂ en la interfase. Se observa que el transporte de CO₂ a través de la membrana no se ve influenciado por la variación del flujo de arrastre de N₂.

La concentración de CO₂ a la salida del contactor, calculada como $C_{CO_2(g),out}/C_{CO_2(g),in}$, en estado estacionario se encuentra entre 0,63 y 0,7, lo cual indica una eficiencia del proceso de 30-37%,

ligeramente por encima de las eficiencias alcanzadas (28-35%) en disposición paralela. La Tabla 2.14. muestra los valores de absorción de CO₂ a través de la membrana para la fase gas, $N_{CO_2,g}$, y las eficiencias de separación, X , en FC y FP, calculados a partir de Ecuación (2.1) y (2.5), en comparación con los resultados obtenidos de permeabilidad, PERM.

Tabla 2.14. Influencia de la concentración de CO₂ en FC, comparado con FP y en permeabilidad, PERM

FC		FP		PERM, FP	
$CCO_{2,g}$, vol%	$N_{CO_2,g} \times 10^6$, mol·s ⁻¹ ·m ⁻²	$CCO_{2,g}$, vol%	$N_{CO_2,g} \times 10^6$, mol·s ⁻¹ ·m ⁻²	$CCO_{2,g}$, vol%	$N_{CO_2,g} \times 10^6$, mol·s ⁻¹ ·m ⁻²
5,40	1,38	8,76	1,04	8,39	3,09
8,51	3,08	16,23	2,05	15,11	5,71
16,62	4,26	20,75	2,52	32,06	11,96
22,61	5,86	32,00	4,20	51,15	19,03
30,15	8,11	41,43	5,37	-	-
X (%):	30-37	X (%):	28-35	X (%):	>99

La Figura 2.14. muestra la relación lineal existente entre la densidad de flujo y el gradiente impulsor, expresado como Δy_{lm} . Los coeficientes de transferencia de materia (en un intervalo de confianza del 95%) para FC en comparación con FP y PERM de CO₂ a través de la membrana, se obtienen de la pendiente de la recta de acuerdo a la Ecuación (2.3).

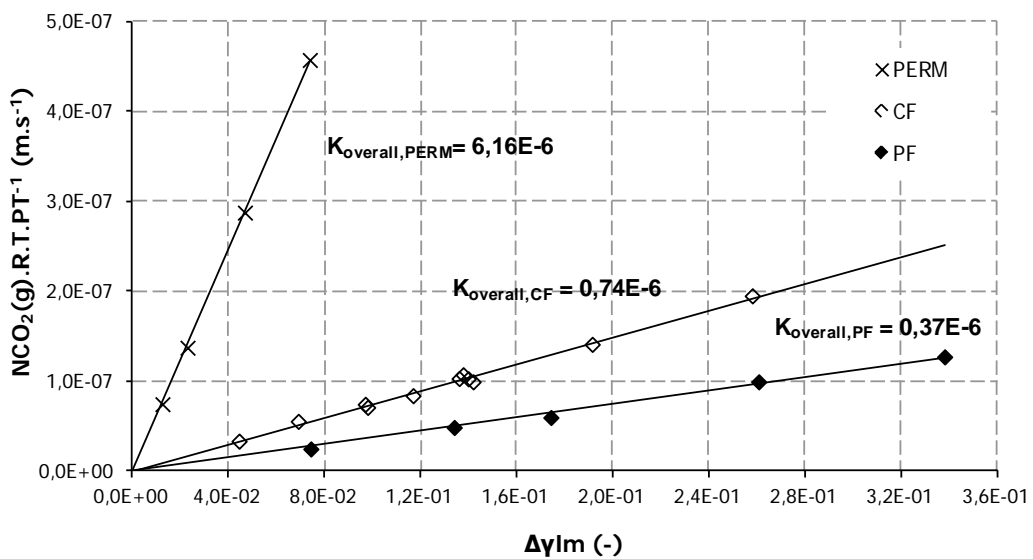


Figura 2.14. Flujos de absorción de CO₂ en relación al gradiente de concentración

c. *Análisis y modelado de la transferencia de materia*

A través de la medida de concentración, la densidad de flujo de transferencia de CO₂ en la fase gas puede calcularse combinando un nivel macroscópico y microscópico de análisis de acuerdo a la siguiente expresión:

$$N_{CO_2,g} = (K_{overall} \cdot a) \cdot \frac{\Delta y_{lm} \cdot P_T}{R \cdot T} \quad (2.32)$$

Esta ecuación permite comparar mediante el producto ($k_{overall} \cdot a$), la eficiencia de separación de contactores con diferentes geometrías. El producto ($K_{overall} \cdot a$) puede ser estimado considerando diferentes perfiles de concentración, lo que permite analizar los valores máximos y mínimos esperados, correspondientes a un modelo de reacción de primer orden en flujo pistón (PF) y mezcla perfecta (MP):

$$(K_{overall} \cdot a) = \frac{Q_g}{V_g} \cdot \ln \frac{C_{out}}{C_{in}} \quad (2.33)$$

$$(K_{overall} \cdot a) = \frac{Q_g}{V_g} \cdot \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \quad (2.34)$$

A partir de los coeficientes de transferencia de materia experimentales, y las características geométricas del módulo, el producto ($k_{overall} \cdot a$) es calculado referido a un perfil de concentración de media logarítmica (ML), modelo de flujo pistón (PF) y mezcla perfecta (MP), de acuerdo a las Ecuaciones (2.32), (2.33) y (2.34), respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla 2.15.

Tabla 2.15. ($K_{overall} \cdot a$) nivel macroscópico

	ML	PF	MP
$(K_{overall} \cdot a) \times 10^3, s^{-1}$	2,74±0,07	2,74±0,07	2,40±0,07

Los resultados del producto ($K_{overall} \cdot a$) obtenidos en un perfil de concentraciones calculado mediante media logarítmica (ML) o un perfil de flujo pistón (FP) son iguales. Por tanto, la transferencia de materia en régimen laminar de la fase gas puede ser descrita en el sistema por un modelo de flujo pistón, lo cual es interesante desde un punto de vista macroscópico. Aplicando el modelo matemático para contactores de membranas de fibra hueca, adaptado para FC según el desarrollo de la Sección 2.2., es posible estimar a nivel microscópico el coeficiente de transferencia de la membrana, k_m . La Tabla 2.16. muestra los parámetros incluidos en el modelo, y las condiciones experimentales expresadas como número de Gz en el interior y exterior de las fibras. Los valores de $DCO_{2,g}$, $DCO_{2,l}$ y la constante H se muestran en la Tabla 2.9.

Tabla 2.16. Parámetros utilizados en Ecuaciones (2.7), (2.9) y (2.11)

FC	
Gz_{int}	133,89
Gz_{ext}	$3,67 \times 10^{-4}$
r_o, m	$1,5 \times 10^{-4}$
r_e, m	$2,85 \times 10^{-4}$
ϕ	0,278
a, m^{-1}	3703,7

De la Ecuación (2.31), el coeficiente de transferencia de materia de la membrana es estimado con un modelo de flujo laminar en el lado del tubo y superficie libre de Happel (Happel, 1959) resultando un valor de $k_m=3,78 \times 10^{-6} m \cdot s^{-1}$. Por tanto el coeficiente de transferencia de materia de la membrana a nivel macroscópico, es menor al coeficiente ajustado en el modelo microscópico. En las Tablas 2.17., 2.19. y 2.19. se muestran los resultados experimentales de transferencia de materia globales, $K_{overall}$, en comparación con los obtenidos en trabajos previos para la separación de CO_2 en contactores de membrana de fibra hueca.

Tabla 2.17. Coeficientes de transferencia de materia en geometrías de FC y FP

<i>Sistema de absorción</i>			$K_{overall} \times 10^6, m \cdot s^{-1}$	<i>Referencia</i>
<i>Configuración</i>	<i>Flujo de gas</i>	<i>Líquido de absorción</i>		
FP	Carcasa	[EMIM][EtSO ₄]	0,37±0,018	Albo et al, 2010
FC	Carcasa		0,74±0,02	Albo et al, 2011b
FP	Carcasa	Agua+O ₂	4	Wickramansinghe et al, 1992
FC	Interior		8,5	Wickramansinghe et al, 1992

Tabla 2.18. Coeficientes de transferencia de materia en contactores de membrana de polipropileno

<i>Sistema de absorción</i>			$K_{overall} \times 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	<i>Referencia</i>
<i>Configuración</i>	<i>Flujo de gas</i>	<i>Líquido de absorción</i>		
FP-PERM	Carcasa	-	6,16±0,1	Albo e Irabien, 2012
FP	Carcasa	Agua	23	Dindore et al, 2005
			26	Karoor y Sirkar, 1993
			40	Dindore et al, 2004
		1M MDEA ¹	60	Rongwong et al, 2009
		PC ²	25	Dindore et al, 2004

Absorbente: 1. Metildietanolamina, 2. Carbonato de polipropileno

Tabla 2.19. Coeficientes de transferencia de materia cuando el gas circula por el interior de las fibras

<i>Sistema de absorción</i>			$K_{overall} \times 10^6$, $m \cdot s^{-1}$	<i>Referencia</i>
<i>Configuración</i>	<i>Flujo de gas</i>	<i>Líquido de absorción</i>		
FP	Interior	Agua	45	Wang et al, 2005
		GLY ¹	160	Lu et al, 2008
		GLY+PZ ²	240	Lu et al, 2008

Absorbente: 1. Sales de glicina, 2. Piperazina

El coeficiente global de transferencia de materia obtenido experimentalmente para la permeabilidad de CO₂, limitado únicamente por la resistencia externa en la fibra, toma un valor de $K_{overall, PERM} = (6,16 \pm 0,1) \times 10^{-6} m \cdot s^{-1}$, en similitud con el coeficiente externo en la fibra hueca, $k_g = 6,22 \times 10^{-6} m \cdot s^{-1}$ tal y como se muestra en la Tabla 2.10.

Este coeficiente, es un orden de magnitud mayor que los coeficientes obtenidos al utilizar [EMIM][EtSO₄] como líquido de absorción en contactores de FP, $K_{overall, FP}$, y en FC, $K_{overall, FC}$, bajo las condiciones experimentales de la Tabla 2.2. A su vez, la transferencia de materia en FC es dos veces mayor, pero en el mismo orden de magnitud, que el resultado obtenido en FP, $K_{overall, FP} = (0,37 \pm 0,018) \times 10^{-6} m \cdot s^{-1}$. Este resultado es acorde a la literatura, donde se obtienen coeficientes de transferencia de materia más elevados en FC, $K_{overall} = 8,5 \times 10^{-6} m \cdot s^{-1}$, en comparación con FP, $K_{overall} = 4 \times 10^{-6} m \cdot s^{-1}$, al considerar el mismo flujo por área de membrana para contactores gas-líquido (Wickramansinghe et al, 1992) o al utilizar un modulo de

membranas de fibra hueca de polipropileno en configuración de FC para absorción de SO_2 (Jansen et al, 1994).

Si calculamos el coeficiente de difusión efectiva a través de la membrana en FC, a partir de Ecuación (2.28), se obtiene un valor de $D_{eff} = (3,46 \pm 0,2) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, y por tanto está en el rango típico de difusividad en matrices sólidas con poros llenos de líquido (10^{-8} - $10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) (Cussler, 1997). De nuevo, este valor de D_{eff} puede relacionarse con el mojado, incrementando considerablemente la resistencia a la transferencia de materia de la membrana (e.g. Malek et al, 1997; Wang et al, 2005; Mavroudi et al, 2006; Lu et al, 2008). Sin embargo, la reacción química del CO_2 con diferentes LIs es un fenómeno documentado en literatura (e.g. Shiflett et al, 2008; Yokozeki et al, 2008; Shiflett y Yokozeki, 2009; Supasitmongkol et al, 2010) que necesita ser incluido en el análisis. En ambas hipótesis, la selección del líquido de absorción es clave en el proceso de absorción.

De acuerdo a la Tabla 2.18., $K_{overall, PERM}$, está por debajo de los coeficientes obtenidos para sistemas PP-agua (Karoo y Sirkar, 1993; Dindore et al, 2005), sistemas PP-PC (Dindore et al, 2004) y PP-aminas (Rongwong et al, 2009). Estos valores más elevados, en comparación con la permeación de CO_2 , pueden estar relacionados con las características geométricas de los módulos, como es el diámetro hidráulico, d_h , y longitud de las fibras, L , y la velocidad del gas, v_g , aplicada durante los experimentos, además de la posible influencia de la reacción química entre el gas y el líquido. Por otra parte, la Tabla 2.19., muestra la mejora en la separación de CO_2 en contactores de fibra hueca de polipropileno cuando el gas fluye dentro de las fibras, como se ha analizado en el punto anterior. Estas diferencias son incluso más pronunciadas en los sistemas PP-GLY/GLY+PZ, probablemente debido a la influencia de la reacción química existente entre el gas y el líquido (Lu et al, 2009).

El flujo de CO_2 a través de la membrana puede ser expresado desde un punto de vista microscópico considerando una parte diferencial de área, A , en la fibra, tal y como se representa en la Figura 2.6. La expresión resulta:

$$N_{CO_2,g} = \frac{(dn_{CO_2} / A)}{dt} = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{a \cdot V_g} \cdot \frac{dn_{CO_2}}{dt} = \frac{1}{a} \cdot \frac{dC_{CO_2}}{dt} \quad (2.35)$$

donde, a , es el área interfacial definida como el ratio entre el área de membrana, A , y el volumen de la carcasa, V_g , y n_{CO_2} es el número de moles que atraviesa la membrana. Si tenemos en cuenta una reacción química de primer orden en la absorción de CO_2 , la transferencia de materia de este gas ácido puede describirse a través de la velocidad de desaparición de CO_2 de la fase gas, r , como:

$$r_{CO_2} = -R_{CO_2} = \left(-\frac{dC_{CO_2}}{dt} \right)_g = \frac{1}{V_g} \cdot \left(-\frac{dn_{CO_2}}{dt} \right) = N_{CO_2,g} \cdot a \quad (2.36)$$

Donde R_{CO_2} es el flujo volúmetrico. El mecanismo se explica por la reacción de primer orden CO_2 -líquido iónico, proporcional a la concentración de CO_2 en la carcasa. Teniendo en cuenta el flujo de transferencia de materia y la velocidad de reacción química, de las Ecuaciones (2.1) y (2.36) la ecuación resulta:

$$N_{CO_2,g} \cdot a = -R_{CO_2} \tag{2.37}$$

Y combinando la Ecuación (2.3) y (2.37), y despreciando la influencia de y^* :

$$N_{CO_2,g} = -R_{CO_2} \cdot \left(\frac{V_g}{A} \right) = K_R \cdot \left(\frac{V_g}{A} \right) \cdot \frac{\Delta y_{lm} \cdot P_T}{R \cdot T} \tag{2.38}$$

De modo que el flujo de dióxido de carbono a través de la membrana es proporcional a K_R y $(V_g \cdot A^{-1})$ de cada contactor, lo que relaciona la velocidad de reacción en la superficie, K_R , y el coeficiente global de transferencia de materia en los contactores, cuando se utiliza [EMIM][EtSO₄] como líquido de absorción, en el cual se produce la acumulación:

$$K_{overall} = K_R \cdot \left(\frac{V_g}{A} \right) \tag{2.39}$$

La constante cinética, K_R , de reacción química gas-líquido, se presenta en la Tabla 2.20. para los contactores de membrana en configuración de FP y FC.

Tabla 2.20. Constante, K_R , de reacción cinética de primer orden utilizando [EMIM][EtSO₄]

	PF	CF
$(A \cdot V_g^{-1}), m^{-1}$	7200	3703,7
$K_{overall} \times 10^6, m \cdot s^{-1}$	0,37±0,018	0,74±0,02
$K_R \times 10^3, s^{-1}$	2,66±0,13	2,74±0,07

Al incluir en el análisis el área interfacial de cada contactor se obtienen valores similares, lo que significa que la configuración en flujo cruzado con el líquido iónico [EMIM][EtSO₄] obedece al mismo comportamiento cinético que en flujo paralelo.

De este modo, la densidad de flujo de materia en estos equipos no resulta controlada por la difusión a través de la membrana, sino por las reacciones lentas del gas-líquido iónico, que no permiten el equilibrio gas-líquido y con ello un aumento de la velocidad.

2.4.3. Análisis de la separación en contactores de membrana de fibra hueca de polipropileno, utilizando el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio acetato

Con el objeto de intensificar la absorción no dispersiva en módulos de membrana, se emplea en este punto el líquido iónico comercial de alta solubilidad de CO₂, 1-etil-3-metilimidazolio acetato ([EMIM][Ac]) (Yokozeke et al, 2008).

Se utiliza el mismo sistema y procedimiento experimental descrito en la sección 2.1. Las condiciones de operación se muestran en la Tabla 2.21. La corriente gaseosa fluye por el interior de las fibras, en contracorriente con el líquido, que fluye por la carcasa.

Tabla 2.21. Condiciones experimentales en contactor de membrana con líquido de absorción [EMIM][Ac]

Característica	Polipropileno FP-Gas Carcasa
Pérdida de carga (línea gas), bar	0
Pérdida de carga (línea líquido), bar	0,3
CO ₂ en la corriente alimentación (C _{CO₂(g),in}), vol%	5,8-32,9
Temperatura (T), K	286±3
Caudal de gas (Q _g), L·min ⁻¹	0,03
Caudal de líquido (Q _l), L·min ⁻¹	0,025

La densidad de flujo de dióxido de carbono a través de la membrana considerando la fase gas, $N_{CO_2, g}$, se obtiene a partir de la Ecuación (2.1). Los resultados se muestran en la Tabla 2.21, junto al coeficiente global de transferencia de materia del contactor, $K_{overall}$, en comparación con los resultados presentados previamente utilizando [EMIM][EtSO₄] como líquido de absorción en módulo de polipropileno en FP cuando el gas circula por el interior con una composición de 5,4-42,8 vol% CO₂.

Tabla 2.22. Densidad de flujo de dióxido de carbono a través de la membrana con [EMIM][Ac] y [EMIM][EtSO₄]

Líquido absorción	$N_{CO_2, g} \times 10^6,$ $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$	$K_{overall} \times 10^6,$ $m \cdot s^{-1}$
1-etil-3-metilimidazolio acetato ([EMIM][Ac])	6,76	1,02±0,07
1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato ([EMIM][EtSO ₄])	7,26	1,68±0,08

La densidad de flujo de dióxido de carbono y el coeficiente de transferencia de materia a través de la membrana resultan ligeramente menor en el caso de utilizar el líquido iónico [EMIM][Ac] frente a la utilización de [EMIM][EtSO₄], pese a que los LIs incluyendo el catión acetato presentan una mayor afinidad hacia el CO₂ (Yokozeki et al, 2008).

Por otra parte la viscosidad de [EMIM][Ac], $\mu_{[EMIM][Ac]} = 0,162$ Pa.s (Sebastian et al, 2001) es 1,7 veces mayor que la viscosidad presentada por el líquido iónico [EMIM][EtSO₄], $\mu_{[EMIM][EtSO_4]} = 0,097$ Pa.s (Ranke et al, 2007), lo cual dificultaría el mojado de la membrana, evitando una resistencia adicional. Por tanto, esta mayor resistencia a la transferencia de materia presentada por el sistema incluyendo [EMIM][Ac], puede ser explicada de nuevo por la reactividad de CO₂ con el LI.

Así, las posibles reacciones químicas lentas [EMIM][Ac]-CO₂ en la interfase podrían ser la etapa controlante de la absorción no dispersiva en el sistema.

2.4.4. Evaluación económica de la recuperación de dióxido de carbono en contactores de membrana de fibra hueca de polipropileno en flujo paralelo

Los artículos incluidos en esta tesis (Albo et al, 2010; Albo et al 2011b; Albo e Irabien, 2012), muestran el rango de aplicaciones desde el punto de vista de limitaciones técnicas. Estos resultados pueden resumirse en términos de CO_2 recuperado por unidad de área, en función de la eficiencia, Ecuación (2.5). En la Figura 2.15. se muestra el ratio $\text{Prod}\cdot A^{-1}$, $((\text{TonCO}_2)\cdot\text{año}^{-1})\cdot\text{m}^{-2}$.

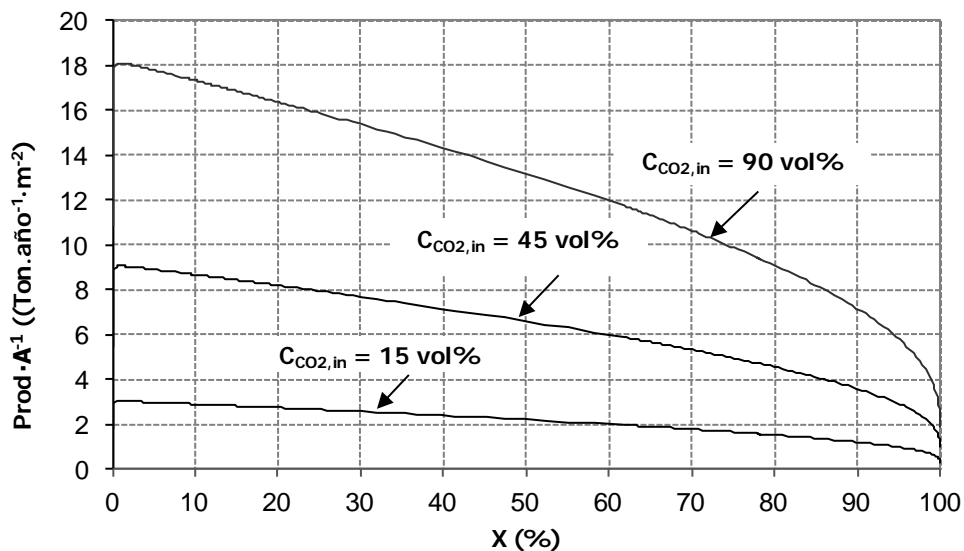


Figura 2.15. Productividad de CO_2 por unidad de área

Para una misma producción específica de CO_2 , se alcanzan valores mayores de $\text{Prod}\cdot A^{-1}$ para menores áreas de membrana. Por tanto, teniendo únicamente en cuenta requerimientos de producción, los sistemas de membrana podrían ser interesantes para la separación de corrientes con alta concentración de CO_2 donde se alcanzan valores más elevados de $\text{Prod}\cdot A^{-1}$ para una misma eficiencia de separación. La eficiencia requerida en la aplicación vendrá marcada por las restricciones ambientales.

La Figura 2.16. muestra una comparación, en términos económicos, de los sistemas de contactores de membrana y los sistemas convencionales de absorción para una eficiencia de separación de CO_2 del 90%. Se observa de nuevo, como el tratamiento de corrientes con altas concentraciones de CO_2 minimizan el coste total por TonCO_2 recuperada; y por lo tanto como muestra la Figura 2.15., es necesario una menor área para una producción fijada (menores costes de inversión, C_{inv}), aunque implica a su vez que un menor flujo de gas puede ser tratado (con reducción de los costes de operación, C_{op}).

La línea discontinua en la Figura 2.16. representa la absorción de CO_2 de corrientes de post-combustión en sistemas convencionales utilizando soluciones acuosas de 30% MEA (Abu-Zahra et al, 2007), en comparación con la separación en el sistema de membranas propuesto en este trabajo, de acuerdo a la Ecuación (2.22), en términos de costes totales por TonCO_2 producida (€/TonCO_2).

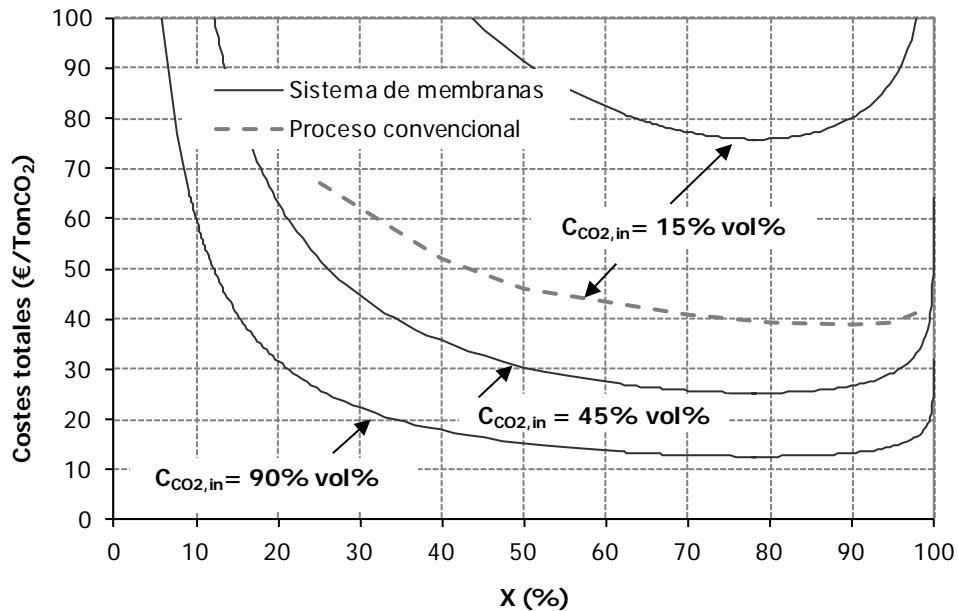


Figura 2.16. Costes totales por TonCO_2 recuperada en función de la eficiencia de separación

Los costes asociados a la captura en contactor de membrana de fibra hueca de polipropileno, $\sim 80\text{€/TonCO}_2$, son del doble que los costes del proceso convencional de captura para una eliminación del 90% de una corriente de salida de concentración 15%. Sin embargo, de aplicarse este sistema intensificado de absorción, se produce una reducción de costes adicionales debidos a la no volatilidad del disolvente, que al mismo tiempo reduce impactos al medio ambiente y evita costes asociados a su reposición.

2.4.5. Propiedades de líquidos iónicos magnéticos. Estudio de estabilidad y separación de dióxido de carbono con membranas soportadas

Una vez estudiada la separación de CO₂ utilizando contactores de membrana, se presenta en esta sección los resultados obtenidos mediante el uso de membranas soportadas con líquidos iónicos magnéticos (MSLIMs). De acuerdo a los procedimientos experimentales desarrollados en la sección 2.3., las Tablas 2.23. y 2.24., muestran las principales propiedades de los LIMs, así como su respuesta magnética en presencia de campo magnético.

Tabla 2.23. Características de los Líquidos Iónicos Magnéticos (LIMs)

LIM	Peso molecular, g·mol ⁻¹	Contenido agua, peso%	Viscosidad, Pa·s	Solubilidad CO ₂ , peso%
[P _{6,6,6,14}] ₂ ⁺ [CoCl ₄] ²⁻	1112	5,1 x 10 ⁻⁴	41,56	0,405
[P _{6,6,6,14}] ⁺ [FeCl ₄] ⁻	681,51	1,02	0,62	0,499
[P _{6,6,6,14}] ₂ ⁺ [MnCl ₄] ²⁻	1103	0,35	40,25	0,363
[P _{6,6,6,14}] ₃ ⁺ [GdCl ₆] ³⁻	1821,54	0,2	8,28	0,251

Tabla 2.24. Propiedades magnéticas de los LIMs basados en metales de transición

LIM	χ_{mT} , emu·K·mol ⁻¹	μ_{eff} , $\mu_B \cdot ion^{-1}$	θ_p , K
[P _{6,6,6,14}] ₂ ⁺ [CoCl ₄] ²⁻	2,10	4,00	3
[P _{6,6,6,14}] ⁺ [FeCl ₄] ⁻	4,29	5,89	-0,5
[P _{6,6,6,14}] ₂ ⁺ [MnCl ₄] ²⁻	4,23	5,40	-1,6
[P _{6,6,6,14}] ₃ ⁺ [GdCl ₆] ³⁻	6,51	6,32	1,29

Los momentos magnéticos obtenidos están en concordancia con los resultados mostrados en la literatura para [CoCl₄]²⁻ (2,01-2,48 emu·K·mol⁻¹), [FeCl₄]⁻ (3,74-4,46 emu·K·mol⁻¹), y [MnCl₄]²⁻ (4,14-4,76 emu·K·mol⁻¹), y resulta algo inferior en el caso del LIM basado en anión gadolinio (7,72 emu·K·mol⁻¹) (Hayashi et al, 2006; Del Sesto et al, 2008; de Pedro et al, 2010), probablemente efecto de la vía de síntesis seleccionada en su preparación.

a. *Análisis de estabilidad de las MSLIMs*

Después de la inmovilización del líquido, la membrana ve incrementado su peso en función del carácter hidrofóbico/hidrofílico del líquido y membrana y las diferencias existentes de porosidad/espesor de los soportes. La Figura 2.17. muestra tres fotografías de la apariencia

física, a modo de ejemplo, del soporte hidrofóbico cuando no contiene LIM, de la membrana impregnada con $[P_{6,6,6,14}]_2^+ [CoCl_4]^{2-}$ y cuando contiene en sus poros $[P_{6,6,6,14}]^+ [FeCl_4]^-$.

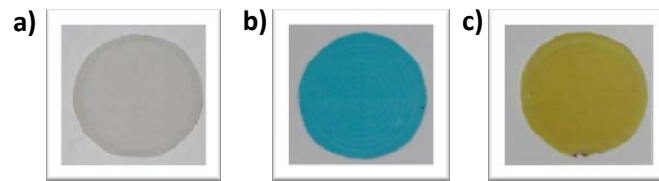


Figura 2.17. Apariencia física de a) Soporte hidrofóbico de PVDF, b) membrana soportada con $[P_{6,6,6,14}]_2^+ [CoCl_4]^{2-}$ y c) membrana soportada con $[P_{6,6,6,14}]^+ [FeCl_4]^-$

La Figura 2.18(a) muestra la evolución del peso de la membrana con el tiempo para los diferentes LIMs inmovilizados en soportes hidrofóbicos e hidrofílicos a una presión aplicada de 1 bar.

Se observa una pérdida de peso inicial inferior al 10% en todos los casos, y posteriormente una estabilización en la cantidad de LIM contenido en los poros de la membrana, con la excepción del líquido iónico $[P_{6,6,6,14}]_2^+ [CoCl_4]^{2-}$, lo cual se asocia al peor impregnado producido en el soporte debido a la alta viscosidad de este LIM.

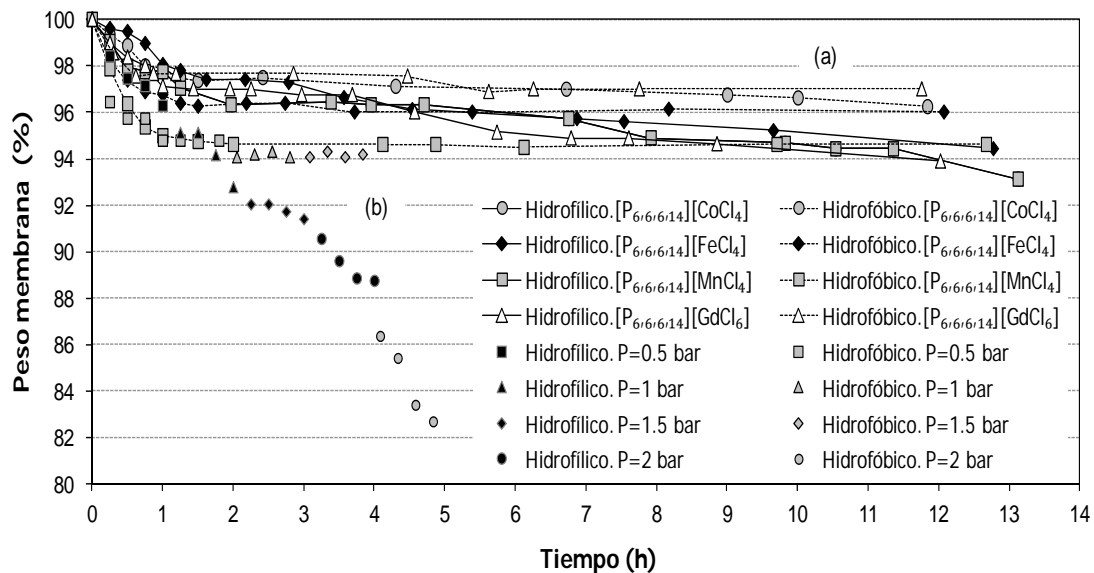


Figure 2.18. (a) Peso relativo de los soportes conteniendo los diferentes LIMs en función del tiempo. Diferencia de presión aplicada de 1 bar. (b) Peso relativo de los soportes inmovilizados con $[P_{6,6,6,14}]_3^+ [GdCl_6]^{3-}$ para diferentes presiones aplicadas en función del tiempo

En el caso de emplear soportes hidrofílicos, la pérdida de peso de la membrana no alcanza un valor estable para el tiempo de experimentación (13 horas) a 1 bar de diferencia de presión, y por tanto las pérdidas de LIM de la membrana son mayores (5,6-7,2%), que las observadas para un soporte hidrofóbico (3-5,5%). El uso de un soporte hidrofóbico impregnado con el líquido iónico $[P_{6,6,6,14}]_3^+ [GdCl_6]^{3-}$ muestra la menor pérdida de peso (~3%) de entre todas las combinaciones estudiadas.

Con el objeto de explorar más en detalle la estabilidad de estas membranas basadas en gadolinio, la Figura 2.18(b) representa la pérdida de peso de la membrana para una presión en aumento (hasta 2 bares), en comparación con los resultados cuando los líquidos son inmovilizados en soportes hidrofílicos. De acuerdo a la figura, al utilizar un soporte hidrofóbico, se observa en la primera hora se produce un mayor descenso en el peso, llegando a estabilizarse para diferencias de presiones de hasta 1,5 bares. Sin embargo, al incrementar la diferencia de presión a 2 bares se produce un descenso severo en el peso de la membrana; probablemente esta presión excede la presión de ruptura asociada a la tensión superficial del LIM en los poros de la membrana. En el caso de soportes hidrofílicos se produce un descenso en el peso de membrana para todas las presiones aplicadas.

Se obtuvieron las mismas tendencias para el resto de MSLIMs desarrolladas.

Los resultados indican que las membranas basadas en soportes hidrofóbicos son más estables que aquellos basados en soportes hidrofílicos, haciendo posible su operación estable hasta 1,5 bares de diferencia de presión.

b. Resultados de permeabilidad de gases y selectividades ideales

La permeabilidad, calculada como la relación entre la fuerza impulsora y el tiempo, se presenta en la Tabla 2.25. para las MSLIMs estudiadas a 25°C de temperatura. La permeabilidad de N_2 y aire resulta en todos los casos un orden de magnitud menor que la permeabilidad de CO_2 , lo que indica que las MSLIMs actúan como barrera para estos gases y por tanto, muestran propiedades interesantes para la separación CO_2/N_2 .

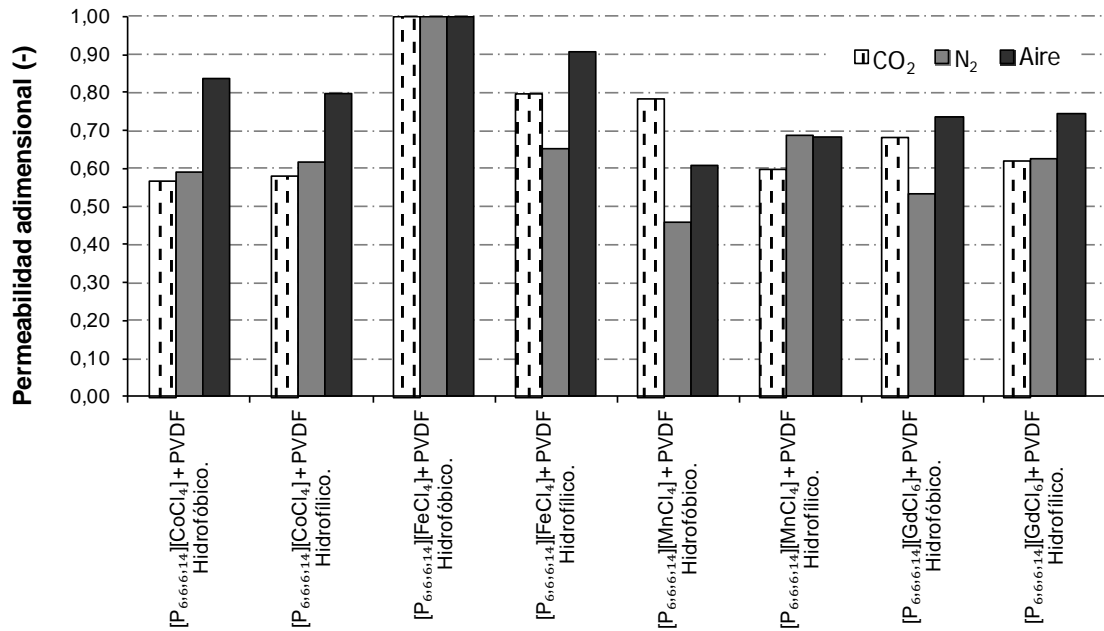
Tabla 2.25. Permeabilidad y selectividad de CO₂ en las MSLIMs estudiadas

LIM	Soporte PVDF	Gas	PCO ₂ , barrer	$\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)$	$\alpha(\text{CO}_2/\text{Aire})$
[P_{6,6,6,14}]₂⁺[CoCl₄]²⁻	Hidrofóbico	CO ₂	147,06	23,24	14,24
		N ₂	6,33		
		Aire	10,33		
	Hidrofilico	CO ₂	149,95	22,70	15,22
		N ₂	6,61		
		Aire	9,85		
[P_{6,6,6,14}]⁺[FeCl₄]⁻	Hidrofóbico	CO ₂	259,04	24,17	20,98
		N ₂	10,72		
		Aire	12,34		
	Hidrofilico	CO ₂	206,36	29,51	18,41
		N ₂	6,99		
		Aire	11,21		
[P_{6,6,6,14}]₂⁺[MnCl₄]²⁻	Hidrofóbico	CO ₂	202,63	41,20	26,90
		N ₂	4,92		
		Aire	7,53		
	Hidrofilico	CO ₂	155,01	21,08	18,42
		N ₂	7,35		
		Aire	8,41		
[P_{6,6,6,14}]₃⁺[GdCl₆]³⁻	Hidrofóbico	CO ₂	176,35	30,80	19,40
		N ₂	5,73		
		Aire	9,09		
	Hidrofilico	CO ₂	159,96	23,91	17,37
		N ₂	6,69		
		Aire	9,21		

La Figura 2.19(a). representa las permeabilidades de CO₂, N₂ y aire en adimensional referidas a la máxima permeabilidad reportada. Los valores más elevados de permeabilidad se obtienen para las membranas impregnadas con el LIM [P_{6,6,6,14}]⁺[FeCl₄]⁻, siendo mayor en combinación con el soporte hidrofóbico de PVDF.

Las selectividades ideales de CO₂/N₂ y CO₂/aire han sido calculadas teniendo en cuenta el ratio de la permeabilidad de gases puros, Ecuación (2.26), y se presentan en la Figura 2.19(b). En este caso, los valores más elevados de selectividad son obtenidos con las MSLIMs conteniendo [P_{6,6,6,14}]₂⁺[MnCl₄]²⁻ inmovilizado en el soporte hidrofóbico poroso de PVDF.

a)



b)

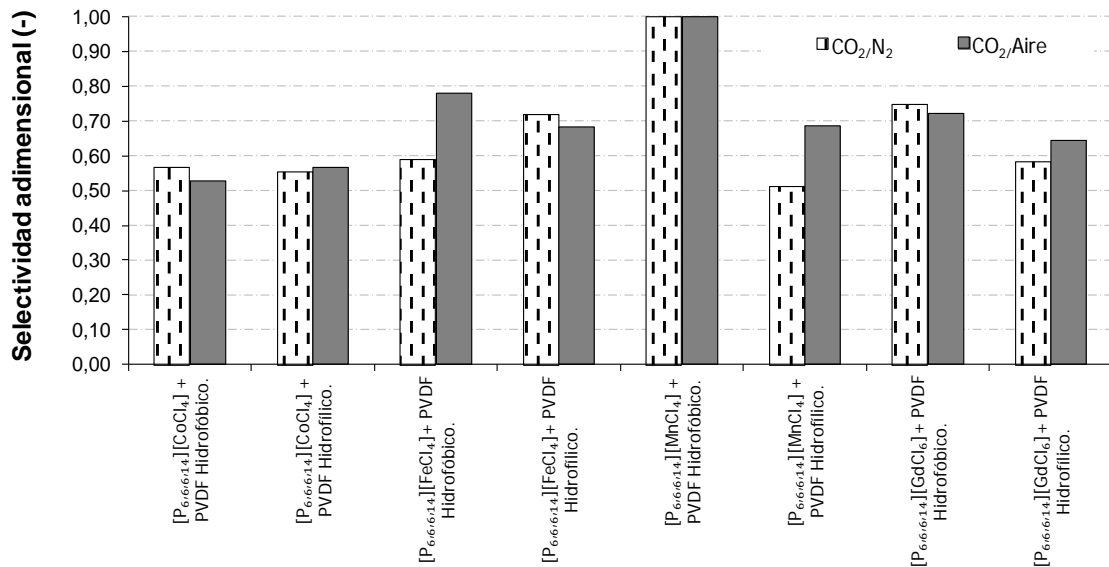


Figura 2.19. Representación adimensional (a) Permeabilidad (máxima permeabilidad de $PCO_2=259,04$ barrer; máxima permeabilidad de $PN_2=10,72$ barrer; máxima permeabilidad del aire = 12,34 barrer). (b) Selectividad (máxima selectividad $\alpha(CO_2/N_2) = 41,2$; máxima selectividad $\alpha(CO_2/aire) = 26,9$)

Los valores de permeabilidad de CO_2 obtenidos a través de MSLIMs ($PCO_2 = 147,06 - 259,04$ barrer y $PCO_2 = 149,47 - 206,36$ barrer para soportes de PVDF hidrofóbicos e hidrofílicos, respectivamente) están en el mismo orden de magnitud que los resultados obtenidos con membranas soportadas basadas en LIs no magnéticos (e.g. Scovazzo et al, 2004; Kim et al,

2005; Jiang et al, 2007; Ilconich et al, 2007; Luis et al, 2009; Cserjési et al, 2010; Neves et al, 2010; Supasitmongkol y Styring, 2010; Albo et al, 2011c).

Además, el soporte microporoso a elegir parece tener cierta influencia en el resultado de permeabilidad, ya que P_{CO_2} en MSLIs basadas en soporte de polietersulfona de $0,22\mu\text{m}$ en combinación con el líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio tetrafluoroborato [BMIM][BF₄] (Jiang et al, 2007) muestra un valor de permeabilidad más elevado que el mismo líquido inmovilizado en soporte hidrofóbico de PVDF (Neves et al, 2010; Cserjési et al, 2010), aunque hay que tener en cuenta la estabilidad mecánica de la membrana en cada caso.

c. Efecto de la temperatura en la permeabilidad y selectividad hacia el dióxido de carbono

Debido a las elevadas temperaturas de los gases reales de combustión a la salida, es de interés evaluar la influencia de la temperatura en la permeabilidad-selectividad del CO₂ a través de estas membranas. La Tabla 2.26. muestra la variación en la Permeabilidad, ΔP_{CO_2} , y Selectividad hacia el CO₂, $\Delta\alpha(CO_2/N_2)$, con respecto a los resultados a 25°C mostrados en la Tabla 2.25.

Tabla 2.26. Variación de P_{CO_2} y S_{CO_2} con respecto a los valores a 25°C.

T (°C)	50		100	
LIM	ΔP_{CO_2} , %	$\Delta\alpha(CO_2/N_2)$, %	ΔP_{CO_2} , %	$\Delta\alpha(CO_2/N_2)$, %
[P _{6,6,6,14}] ₂ ⁺ [CoCl ₄] ₂ ²⁻	17,9	-69,9	90,6	-82,3
[P _{6,6,6,14}] ₁ ⁺ [FeCl ₄] ₁ ⁻	8,7	-81,6	44,1	-90,0
[P _{6,6,6,14}] ₂ ⁺ [MnCl ₄] ₂ ²⁻	3,3	-82,6	36,2	-91,5
[P _{6,6,6,14}] ₃ ⁺ [GdCl ₆] ₃ ³⁻	17,0	-78,4	99,9	-87,0

Los resultados muestran un incremento de permeabilidad de CO₂ de entre el 3,3-17,9% a 50°C y de 36-99,9% al incrementar la temperatura a 100°C, debido a la reducción en la viscosidad del LIM y su influencia positiva en la difusividad del gas. Sin embargo, la selectividad hacia el CO₂, $\alpha(CO_2/N_2)$ decrece entre 69,9-82,6% a 50°C y 82,3-91,5% a temperaturas de 100°C.

Tal y como se representa en la Ecuación (2.26) la eficiencia de separación de un gas depende de la solubilidad/difusividad del gas a través de la membrana y de la selectividad ideal, es decir, la relación de permeabilidades de gases puros y que por tanto está en función de D_A/D_B , selectividad conferida por difusividad y S_A/S_B selectividad conferida por solubilidad.

Estudios previos de transporte de CO₂ en MSLIs parecen indicar que la selectividad está dominada por la selectividad conferida por la solubilidad, S_A/S_B , en contraposición con la

selectividad ocasionada por la difusividad (Camper et al, 2006a; Camper et al, 2006b; Mahurin et al, 2010). En cualquier caso parece posible optimizar la separación con estas membranas atendiendo a mecanismos termodinámicos y de componente cinético, mediante la variación de las condiciones de operación con influencia en las propiedades de los LIs. De la relación de la viscosidad de los LIMs con la difusividad en MSLIMs, así como el descenso de solubilidad de CO₂ ocurrido a diferentes temperaturas, se podrá separar el efecto producido por la solubilidad y la difusividad en el resultado de permeabilidad en estas membranas.

d. Evaluación de la separación

El *límite máximo* para separaciones CO₂/N₂ en membranas poliméricas fue desarrollado por Robeson *et al.* (2008) a partir de datos disponibles en la literatura. De modo que, resultados por encima del *límite máximo* se pueden considerar una mejora sobre el estado actual del arte. En la Figura 2.20. se presenta la selectividad CO₂/N₂ en función de PCO_2 en las membranas estudiadas, en comparación con el comportamiento de MSLIs incluyendo el líquido iónico con alta solubilidad de CO₂, [EMIM][Ac] (Yokozeki et al, 2008), inmovilizado en los poros de las membranas de PVDF y comparado además, con los valores de permeabilidad reportada cuando la membrana microporosa no está impregnada con líquido.

Los resultados de separación para estas MSLIMs desarrolladas por primera vez se encuentran por debajo del límite de Robeson, aunque la separación es incrementada en comparación con membranas no impregnadas, probablemente debido al efecto de la solubilidad de CO₂ en los LIMs. El soporte hidrofóbico de PVDF en combinación con [P_{6,6,6,14}]⁺[MnCl₄], posee la separación más próxima al límite de Robeson de todas las MSLIs estudiadas.

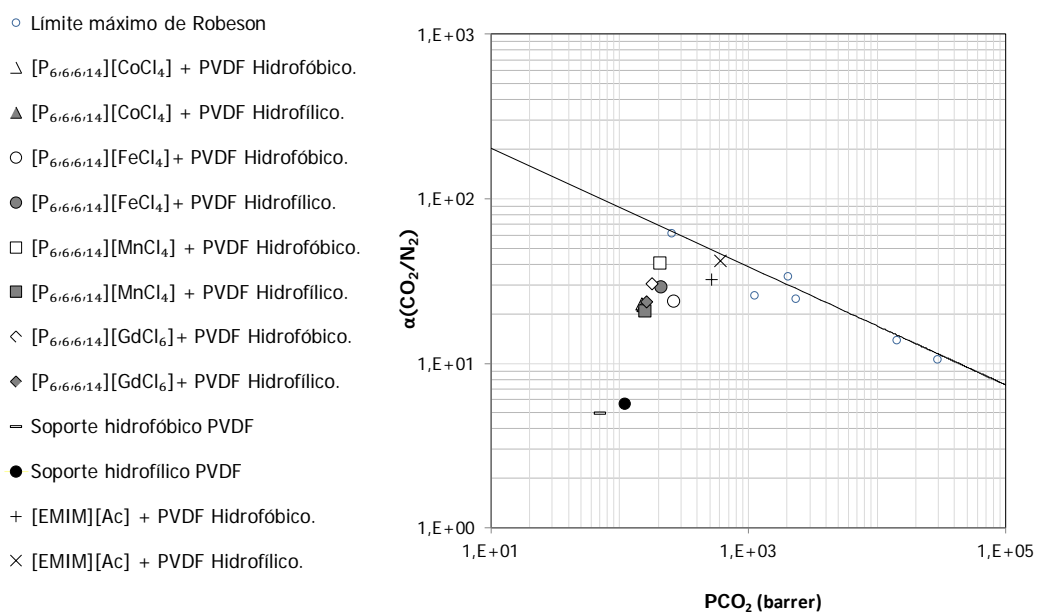


Figure 2.20. Selectividad CO₂/N₂ en función de PCO_2 (1 Barrer = 10^{-10} cm³ (STP)cmcm⁻² s⁻¹ cmHg⁻¹)

La utilización de estos LIMs, puede resultar un nuevo enfoque de interés en procesos selectivos de separación (e.g. Hayashi y Hagamuchi, 2004; Hayashi et al, 2006; Jiang et al, 2006; Okuno y Hagamuchi, 2006; Lee et al, 2007; Del Sesto et al, 2008; Jim y Taek, 2008; Deng et al, 2011; Albo et al, 2012), ya que se observa en trabajos previos que es posible modular la solubilidad de benceno en el LIM [BMIM][FeCl₄] en función del campo magnético aplicado (Jiang et al, 2006) y la extracción de compuestos orgánicos podría incrementarse al utilizar [3C₆PC₁₄][FeCl₄] en presencia de un imán de neodimio (Deng et al, 2011).

Por lo que, una vez preparadas y caracterizadas estas MSLIMs, se llevará a cabo un análisis de la separación, en términos de permeabilidad y selectividad, al aplicar un campo magnético externo.

2.5. Apéndices del Capítulo 2

Apéndice A

El coeficiente de difusión a través de la membrana porosa se calcula a través de la combinación de la difusión en el seno del fluido (bulk) y Knudsen (Li, et al 2005):

$$\frac{1}{D_{CO_2,g}} = \frac{1}{D_{CO_2,b}} + \frac{1}{D_{Kn}} \quad (A.1)$$

Ambas difusividades pueden tener un peso significativo en la determinación de la difusión a través de la membrana según el diámetro de poro:

- Si $d_p < 1 \times 10^{-7}$ m, domina la difusión de Knudsen;
- Si $d_p < 1 \times 10^{-5}$ m, la difusión en el seno del fluido domina;
- Si 1×10^{-7} m $< d_p < 1 \times 10^{-5}$ m, ambos tipos de difusión pueden existir

El coeficiente de difusión molecular en la fase gas puede ser calculado a partir de la ecuación de Fuller (Perry y Green, 1997):

$$D_{CO_2,b} = \frac{0.01013 \cdot T^{1.75} \cdot \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{0.5}}{P \cdot \left[(\Sigma V_A)^{1/3} + (\Sigma V_B)^{1/3} \right]^2} \quad (A.2)$$

Las unidades de T y P son K y Pa, respectivamente, con la difusividad resultante en $m^2 \cdot s^{-1}$, M_A y M_B son las masas moleculares en $g \cdot mol^{-1}$. ΣV_A es la suma de los volúmenes de difusión atómicos, y que para el aire y dióxido de carbono toma un valor de 20,1 y 26,9 respectivamente.

El coeficiente de difusión del dióxido de carbono en la fase líquida puede ser estimado mediante la correlación desarrollada por Scovazzo y colaboradores para líquidos iónicos basados en el catión imidazolio (Morgan et al, 2005):

$$D_{A/B} = 2.66 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\mu_B^{0.66 \pm 0.03} \cdot v_A^{1.04 \pm 0.08}} \quad (A.3)$$

donde A y B se refieren al soluto y al disolvente, respectivamente. μ_B es la viscosidad en cp, v_A es el volumen molar del dióxido de carbono ($37,22 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) y la difusividad, $D_{A/B}$, se obtiene en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

El coeficiente de difusión de Knudsen puede ser determinado según la siguiente ecuación (Perry y Green, 1997):

$$D_{Kn} = \frac{1}{3} d_p \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \quad (A.4)$$

donde d_p es el diámetro de poro (m), R es la constante de los gases, $J \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, T es la temperatura y M es la masa molecular, $\text{Kg} \cdot \text{kmol}^{-1}$. La difusividad se obtiene en $m^2 \cdot s^{-1}$.

2.6. Nomenclatura del Capítulo 2

a	área interfacial, m^{-1}
A	área de membrana, m^2
C_{CO_2}	concentración de dióxido de carbono, $mol \cdot m^{-3}$
$C_{CO_2}^*$	concentración de dióxido de carbono en la interfase membrana-líquido, $mol \cdot m^{-3}$
C_{inv}	costes de inversión, €
C_{op}	costes de operación, €
D	coeficiente de difusión, $m^2 \cdot s^{-1}$
D_{eff}	coeficiente de difusión efectiva, $m^2 \cdot s^{-1}$
d_{cont}	diámetro del contactor, m
d_h	diámetro hidráulico, m
d_i	diámetro interno de la fibra hueca, m
d_{lm}	diámetro medio logarítmico de la fibra hueca, m
d_o	diámetro externo de la fibra hueca, m
E	factor de mejora debido a la reacción química
Gz_{ext}	número de Graetz referido a la carcasa ($Gz_{ext} = u_{m,g} \cdot d_o^2 \cdot D_{CO_2,g}^{-1} \cdot L^{-1}$)
Gz_{int}	número de Graetz referido al interior de la fibra ($Gz_{int} = u_{m,l} \cdot d_i^2 \cdot D_{CO_2,l}^{-1} \cdot L^{-1}$)
H	constante de Henry: concentración molar en el gas dividido por la del líquido
$K_{overall}$	coeficiente global de transferencia de materia, $m \cdot s^{-1}$
K_R	coeficiente de reacción química de primer orden, s^{-1}
k_g	coeficiente de transferencia de materia de la fase gas, $m \cdot s^{-1}$
k_l	coeficiente de transferencia de materia de la fase líquida, $m \cdot s^{-1}$
k_m	coeficiente de transferencia de materia de la membrana, $m \cdot s^{-1}$
L_c	longitud del contactor, m
L	longitud de la fibra, m
n	número de fibras
n_{CO_2}	número de moles
$N_{CO_2,g}$	densidad flujo de dióxido de carbono, $mol \cdot CO_2 \cdot s^{-1} \cdot m^{-2}$
P	permeabilidad, barrer

$Prod$	productividad, Ton
P_T	presión total, atm
p_{alim}	presión de alimentación en membrana soportada, mbar
p_{perm}	presión de permeado en membrana soportada, mbar
p_f	peso final de la muestra, mg
p_i	peso inicial de la muestra, mg
Q	caudal, L·min ⁻¹
r	velocidad desaparición CO ₂ de la fase fas, mol CO ₂ ·s ⁻¹ ·m ⁻³
R	constante de los gases ideales, bar·L·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
R_{CO_2}	flujo volumétrico, mol CO ₂ ·s ⁻¹ ·m ⁻³
r	posición de la coordenada real, m
r_e	radio de superficie libre del modelo de Happel, m
r_i	radio interno de la fibra, m
r_o	radio externo de la fibra, m
T	temperatura, K
t	tiempo, s
S	solubilidad, %peso
Sh_m	número de Sherwood ($Sh_m = K_m \cdot S \cdot r_o \cdot D_{CO_2}^{-1}$)
s	factor geométrico, $s = \frac{r_o - r_i}{r_o \cdot \ln(r_o / r_i)}$
u_z	velocidad, m·s ⁻¹
u_{max}	velocidad máxima, m·s ⁻¹
u_m	velocidad media, m·s ⁻¹
V_{alim}	volumen de alimentación en celda de membrana soportada, m ³
V_{perm}	volumen de permeado en celda de membrana soportada, m ³
V_T	volumen total del contactor, m ³
V_L	volumen total del líquido, m ³
V_g	volumen total del gas, m ³
v	velocidad, m·s ⁻¹

w	ancho del contactor, m
X	eficiencia de separación, %
y	fracción molar del gas
y^*	fracción molar del gas en equilibrio con el líquido (se asume $y^* \approx 0$)
z	posición coordenada axial, m

Subíndices

g	gas
l	líquido
in	entrada del contactor
out	salida del contactor
FP	flujo paralelo
FC	flujo cruzado
$PERM$	permeabilidad

Letras griegas

α	selectividad
β	parámetro geométrico, m^{-1}
δ	espesor de la membrana, m
ε	porosidad
θ	posición adimensional de la coordenada radial
θ_p	temperatura de Curie, K
μ	viscosidad dinámica, Pa·s
μ_{eff}	momento magnético efectivo, $\mu_B \cdot ion^{-1}$
τ	tortuosidad
ν	viscosidad cinemática, $m^2 \cdot s^{-1}$
ϕ	empaquetamiento de las fibras en el módulo
$\chi_m T$	susceptibilidad magnética, $emu \cdot K \cdot mol^{-1}$

2.7. Referencias del Capítulo 2

Abu-Zahra M., Niederer J., Feron P. CO₂ capture from power plants. Part I-II. A parametric study of the economical performance based on mono-ethanolamine. *Int. J. Greenh. Gas Con.* **2007**, 135-142.

Albo J., Cristóbal J., Irabien A. Modeling and process integration of carbon dioxide capture using membrane contactors. *Computer Aided Chemical Engineering.* **2011a**, 22, 1261-1265.

Albo J., Irabien A. Non-dispersive absorption of CO₂ in parallel and cross-flow membrane modules using EMISE. *J. Chem. Technol. Biot.* **2012**. En prensa. DOI: 10.1002/jctb.3790.

Albo J., Luis P., Irabien A. Carbon Dioxide Capture from Flue Gases Using a Cross-Flow Membrane Contactor and the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 11045-11051.

Albo J., Luis P., Irabien A. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors. *Desalin. Water Treat.* **2011b**, 27, 54-59.

Albo J., Santos E., Neves L.A., Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Irabien A. Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). *Sep. Purif. Technol.* **2012**. En prensa. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.01.034.

Albo J., Santos E., Rosatella A., Afonso C., Irabien A. Solubility of Carbon Dioxide in Magnetic Ionic Liquids, en: *2nd Iberian Meeting on Ionic Liquids*. Santiago de Compostela (España), **2011c**.

Al-Marzouqi M.H., El-Naas M.H., Marzouk S.A.M., Al-Zarooni M.A., Abdullatif N., Faiz R. Modeling of CO₂ absorption in membrane contactors. *Sep. Purif. Technol.* **2008**, 59(3), 286-293.

Atchariyawut S., Feng C., Wang R., Jiraratananon R., Liang D.T. Effect of membrane structure on mass-transfer in the membrane gas-liquid contacting process using microporous PVDF hollow fibers. *J. Membrane Sci.* **2006**, 285(1-2), 272-281.

Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N. *Transport Phenomena*, 2nd ed, New York, John Wiley & Sons, Inc. **2002**.

BREF, Reference Document on Best Available Techniques in Common Waster Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector. The European IPPC Bureau: European Commission Joint Research Centre, <http://eippcb.jcr.es>, **2003**.

Camper D., Bara J., Koval C., Noble R. Bulk-fluid solubility and membrane feasibility of Rmim-based room-temperature ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006a**, 45, 6279-6283.

Camper D., Becker C., Koval C., Noble R. Diffusion and solubility measurements in room temperature ionic liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006b**, 45, 445-450.

Cserjési P., Nemestóthy N., Bélafi-Bakó K. Gas separation properties of supported liquids membranes prepared with unconventional ionic liquids. *J. Membrane Sci.* **2010**, 349, 6-11.

Cussler E.L., 1997. Diffusion, in: Mass Transfer in Fluid Systems, second ed., Cambridge University Press, United States of America, **1997**.

De Pedro I., Rojas D.P., Albo J., Luis P., Irabien A., Blanco J., Rodriguez J. Long-range magnetic ordering in magnetic ionic liquid: Emim[FeCl₄]. *J. Phys. Condens. Matter.* **2010**, 22, 296-306.

Del Sesto R.E., McCleskey T.M., Burrell A.K, Baker G.A., Thompson J.D., Scott B.L., Wilkes J.S., Williams P. Structure and magnetic behaviour of transition metal based ionic liquids. *Chem. Commun.* **2008**, 447-449.

Deng N., Lin M., Zhao L., Liu C., de Rooy S., Warner I.M. Highly efficient extraction of phenolic compounds by use of magnetic room temperature ionic liquids for environmental remediation. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 192(3), 1350-1357.

Dindore V.Y., Brillman D.W.F., Feron P.H.M., Versteeg G.F. CO₂ absorption at elevated pressures using a hollow fiber membrane contactor. *J. Membrane Sci.* **2004**, 235, 99.

Dindore V.Y, Brillman D.W.F, Geuzebroek F.H., Versteeg G.F. Membrane solvent selection for CO₂ removal using membrane gas-liquid contactors. *Sep. Purif. Technol.* **2004**, 40(2), 133-145.

Dindore V.Y., Brillman D.W.F., Versteeg G.F. Hollow fibre membrane contactor as a gas-liquid model contactor. *Chem Eng Sci.* **2005**, 60, 467-479.

Fendt S., Padmanabhan S., Blanch H.W., Prausnitz J.M. Viscosities of acetate or chloride-based ionic liquids and some of their mixtures with water or other common solvents. *J. Chem. Eng. Data.* **2011**, 56, 31-34.

Finotello A., Bara J.E., Camper D., Noble R.D. Room- Temperature Ionic Liquids: Temperature Dependence of Gas Solubility Selectivity. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 3453-3459.

Gabelman A., Hwang S., 1999. Hollow fiber membrane contactors. *J. Membrane Sci.* **1999**, 159 (1-2), 61-106.

Happel J. Viscous flow relative to arrays of cylinders. *AIChE J.* **1959**, 5, 174-177.

Hayashi S., Saha S., Hamaguchi H. A new class of magnetic fluids: bmim[FeCl₄] nbmim [FeCl₄] Ionic Liquids. *IEEE T. Magn.* **2006**, 42, 1.

Ilconich J., Myers C., Pennline H., Luebke D. Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at temperatures up to 125 °C. *J. Membrane Sci.* **2007**, 298, 41-47.

Iversen S.B., Bhatia V.K., Dam-Johansen K., Jonsson G. Characterization of microporous membranes for use in membrane contactors. *J. Membrane Sci.* **1997**, 130(1-2), 205-217.

Jansen R., Klaasen R., Feron P.H.M., Hanemaaijer J.H., Ter Meulen B.P. Membrane gas absorption processes in environmental applications, in *Membrane Processes in Separation and Purification*, ed by Crespo JG and Boddeker KW. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1994**, pp. 343–356.

Jiang Y., Guo C., Liu H. Magnetically rotational reactor for absorbing benzene emissions by ionic liquids. *China Part.* **2006**, 5, 130-133.

Jiang Y., Zhou Z., Jiao Z., Li L., Wu Y., Zhang Z. SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes *J. Phys. Chem. B.* **2007**, 111(19), 5058-5061.

Karoor S., Sirkar K. Gas absorption studies in microporous hollow fiber membrane modules. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, 32(4), 674-684.

Kim Y.S., Choi W.Y., Jang J.H., Yoo, K.P., Lee C.S. Solubility measurement and prediction of carbon dioxide in ionic liquids. *Fluid Phase Equilibr.* **2005**, 228-229, 439-445.

Lemanski J., Lipscomb G.G. Effect of fiber variation on the performance of countercurrent hollow fiber gas separation modules. *J. Membrane Sci.* **2000**, 167(2), 241-252.

Li J.L., Chen B.H. Review of CO₂ absorption using chemical solvents in hollow fiber membrane contactors. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, 41(2), 109-122.

Lu J., Zheng Y.F., Cheng M.D. Wetting mechanism in mass transfer process of hydrophobic membrane gas absorption. *J. Membrane Sci.* **2008**, 308, 180-190.

Lu J.G., Zheng Y.F., Cheng M.D. Membrane contactor for CO₂ absorption applying amino-acid salt solutions. *Desalination.* **2009**, 249, 498-502.

Luis P., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J., Irabien A. Ionic liquids as efficient solvents for sulfur dioxide recovery, en: *23rd European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT)*, Cannes (Francia), **2008**.

Luis P., Garea A., Irabien A. Zero solvent emission process for sulfur dioxide recovery using a membrane contactor and ionic liquids. *J. Membrane Sci.* **2009**, 330, 80-89.

Luis P., Neves L.A., Afonso C.A.M., Coelho I.M., Crespo J.G., Garea A., Irabien A. Facilitated transport of CO₂ and SO₂ through Supported Ionic Liquid Membranes (SILMs). *Desalination.* **2009**, 245, 485-493.

Luis P., Garea A., Irabien A. Modelling of a hollow fibre ceramic contactor for SO₂ absorption. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, 72(2), 174-179.

Mahurin S.M., Lee J.S., Baker G.A., Luo H., Dai S. Performance of nitrile-containing anions in task-specific ionic liquids for improved CO₂/N₂ separation. *J. Membrane Sci.* **2010**, 353, 177-183.

- Majumdar S., Sirkar K.K., Hollow-fibre contained liquid membrane, in Membrane Handbook, ed by Winston WS and Sirkar KK. Kluwer Academic Publishers. Norwell, Massachusetts, pp. 764-808, **2001**.
- Malek A., Li K., Teo W.K. Modeling of microporous hollow fiber membrane modules operated under partially wetted conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 784.
- Mavroudi M., Kaldis S. P., Sakellaropoulos G.P. A study of mass transfer resistance in membrane gas-liquid contacting processes. *J. Membrane Sci.* **2006**, 272(1-2), 103-115.
- McLamore E., Jackson W.A., Morse A. Abiotic transport in a membrane aerated bioreactor. *J. Membrane Sci.* **2007**, 298(1-2), 110-116.
- Morgan D., Ferguson L., Scovazzo P. Diffusivities of gases in room temperature ionic liquids: data and correlations obtained using a lag-time technique. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, 44(13), 4815-4823.
- Neves L.A., Crespo J.G., Coelho I.M. Gas permeation studies in supported ionic liquid membranes. *J. Membrane Sci.* **2010**, 357, 160-170.
- Perry R.H., Green D.W. Perry's Chemical Engineers' Handbook, seventh ed., McGraw-Hill, New York, **1997**.
- Rajabzadeh S., Yoshimoto S., Teramoto M., Al-Marzouqi M., Matsuyama H. CO₂ absorption by using PVDF hollow fiber membrane contactors with various membrane structures. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 69(2), 210-220.
- Ranke J., Stolte S., Störmann R., Arning J., Jastorff B. Design of sustainable chemical products-The example of ionic liquids. *Chem. Rev.* **2007**, 107(6), 2183-2206.
- Robeson L.M. The upper bound revisited. *J. Membrane Sci.* **2008**, 320, 390-400.
- Rongwong W., Jiraratananon R., Atchariyawut S. Experimental study on membrane wetting in gas-liquid membrane contacting process for CO₂ absorption by single and mixed absorbents. *Sep. Purif. Technol.* **2009**, 69, 118-125.
- Schöner P., Plucinski P., Nitsch W., Daiminger U. Mass transfer in the shell side of cross flow hollow fiber modules. *Chem. Eng. Sci.* **1998**, 53(13), 2319-2326.
- Scovazzo P., Kieft J., Finan D.A., Koval C., DuBois D., Noble R.D. Gas Separation using Non-Hexafluorophosphate [PF₆] anion Supported Ionic Liquid Membranes. *J. Membrane Sci.* **2004**, 238, 57-63.
- Seddon K.R. Ionic liquids for clean technology. *J. Chem. Technol. Biot.* **1997**, 68(4), 351-356.
- Shiflett M.B., Kasprzak D.J., Junk C.P., Yokozeki A. Phase behaviour of {carbon dioxide + [bmim][Ac]} mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 25-31.

Shiflett M.B., Yokozeki A. Phase Behaviour of Carbon Dioxide in Ionic Liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate] + [emim][Trifluoroacetate] Mixtures. *J. Chem. Eng. Data.* **2009**, 54, 108-114.

Supasitmongkol S., Styring P. High CO₂ solubility in ionic liquids and a tetraalkylammonium-based poly(ionic liquids). *Energy Environ. Sci.* **2010**, 3, 1961-1972.

Wang R., Zhang H.Y., Feron P.H.M., Liang D.T. Influence of membrane wetting on CO₂ capture in microporous hollow fibre membrane contactors. *Sep. Purif. Technol.* **2005**, 46, 33-40.

Wickramasinghe S.R., Semmens M.J., Cussler E.L. Mass transfer in various hollow fibre geometries. *J. Membrane Sci.* **1992**, 69, 235-250.

Yang D., Barbero R.S., Devlin D.J., Cussler E.L., Colling C.W., Carrera M.E. Hollow fibers as structured packing for olefin/paraffin separations. *J. Membrane Sci.* **2006**, 279(1-2), 61-69.

Yokozeki A., Shiflett M.B., Junk C.P., Grieco L.M., Foo T. Physical and chemical absorption of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids. *J. Phys. Chem. B.* **2008**, 11, 16654-16663.

Conclusiones **3**

Conclusions

3.1. Conclusiones y progreso de la investigación

3.1.1. Conclusiones

Las conclusiones obtenidas a lo largo de la presente Tesis Doctoral han sido difundidas fundamentalmente en revistas científicas de amplia difusión internacional incluidas en el *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*. Las publicaciones se listan a continuación indicando la posición de la revista con respecto al número total de citas hasta mayo 2012, extraídas del *Essential Science Indicators-Citations*, disponible en plataforma *ISI Web of Knowledge*:

1. Albo J., Luis P., Irabien A. Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 11045-11051. Posición de la revista: 192/6048. Cuartil: Q1.
2. Albo J., Luis P., Irabien A. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors. *Desalin. Water Treat.* **2011**, 27, 54-59. Posición de la revista: 479/6048. Cuartil: Q1.
3. Albo J., Santos E., Neves L.A., Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Irabien A. Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). *Sep. Purif. Technol.* **2012**. En prensa. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.01.034. Posición de la revista: 798/6048. Cuartil: Q1.
4. Albo J., Irabien A. Non-dispersive absorption of CO₂ using different membrane contactors and ionic liquids. *J. Chem. Technol. Biot.* **2012**. En prensa. DOI: 10.1002/jctb.3790. Posición de la revista: 1377/6048. Cuartil: Q1.

Las conclusiones principales de este trabajo son:

- 1) Se ha demostrado experimentalmente la **viabilidad de la tecnología** basada en contactores de membrana de fibra hueca para la absorción no dispersiva de CO₂ **a escala de laboratorio**, cuando se emplea el líquido iónico **[EMIM][EtSO₄]** como fluido de absorción.

Las membranas cerámicas ensayadas presentan una mayor permeabilidad que las densas de polipropileno microporoso. Aplicando el modelo de resistencias en serie, la resistencia a la transferencia de materia de la membrana cerámica empleada se ha estimado en el 64,1% ($k_m = 2,76 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) del total, mientras que la membrana de polipropileno supone el 92,1% ($k_m = 0,46 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), con una difusividad efectiva, $D_{\text{eff}} = (1,72 \pm 0,18) \times 10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, que está en el rango típico de los materiales sólidos (densos) o con líquido ocluido en su estructura (materiales porosos).

Estos resultados permiten pensar que **las membranas cerámicas presentan ventajas en el proceso desde el punto de vista de la permeabilidad, que constituye una limitación importante para las aplicaciones a gran escala.**

- 2) A partir de la descripción **macroscópica de la transferencia de materia, se ha desarrollado el modelado microscópico** para los contactores de membranas de fibra hueca de **flujo cruzado**, aplicado a la absorción no dispersiva de dióxido de carbono.

El parámetro macroscópico de transferencia de materia en flujo cruzado, $K_{overall, CF} = (0,74 \pm 0,02) \times 10^{-7} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, es doble al obtenido en flujo paralelo. Por otra parte, el coeficiente de transferencia de materia de la membrana, es menor que el coeficiente ajustado en el modelo microscópico, $k_m = 3,78 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Al incluir en el análisis del flujo el área interfacial de cada contactor, a , se obtiene un valor similar de $(K_{overall} \cdot a) = (2,7 \pm 0,12) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Por tanto la **configuración en flujo cruzado con líquido iónico [EMIM][EtSO₄] obedece al mismo comportamiento cinético que en flujo en paralelo**. Las diferencias en los coeficientes de transferencia de materia entre el análisis macroscópico y microscópico se pueden explicar por la **existencia de una reacción interfacial que condiciona la velocidad del proceso**.

- 3) Con el fin de identificar la etapa limitante del proceso, **se ha estudiado la permeación de CO₂ cuando no hay disolvente en el interior de las fibras**, resultando en un coeficiente global de transferencia de materia de $K_{overall, PERM} = (6,16 \pm 0,1) \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Este resultado es un orden de magnitud mayor que el coeficiente obtenido en flujo paralelo y en cruzado cuando se utiliza como líquido de absorción [EMIM][EtSO₄].

Al considerar como etapa lenta la reacción química, se obtiene una **constante de velocidad de reacción de primer orden $K_R = 2,7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$** , en ambos contactores. Por tanto, la densidad de flujo de materia en estos equipos no resulta controlada por la difusión a través de la membrana, sino por las **reacciones lentas entre el gas y líquido iónico, en este caso [EMIM][EtSO₄]**.

- 4) Se han desarrollado y caracterizado, por primera vez, **membranas soportadas con líquidos iónicos magnéticos (MSLIMs)**. Las membranas basadas en soportes hidrofóbicos de PVDF **son estables hasta 1,5 bares de presión. Esta presión asegura su operación a las presiones del proceso**.

El valor máximo de permeabilidad de CO₂, $P_{CO_2} = 259,04$ barrer, se obtiene para la combinación de **[P_{6,6,6,14}]₂⁺[FeCl₄]₂⁻ con el soporte hidrofóbico. Sin embargo [P_{6,6,6,14}]₂⁺[MnCl₄]₂⁻ muestra el mejor resultado en términos de separación CO₂/N₂**, en un punto (permeabilidad/selectividad) próximo al *límite máximo* identificado por Robeson (2008) para los diferentes materiales empleados en esta separación. La

permeabilidad de gases puros demuestra la potencial aplicación de estas membranas para la separación selectiva de CO₂ de una corriente de gas.

3.1.2. Progreso de la investigación

En relación con los resultados de esta Tesis Doctoral, se consideran relevantes las siguientes líneas para el progreso científico-técnico futuro:

- 1) **Estudio de la viabilidad técnica del empleo de nuevos materiales para las membranas, así como de líquidos iónicos.** Los resultados presentados muestran la viabilidad experimental de la captura de dióxido de carbono en un contactor de membrana hueca de polipropileno y de membrana cerámica (α -Al₂O₃), al utilizar como fluido de absorción el líquido iónico [EMIM][EtSO₄]. Además, el estudio en membranas soportadas con líquidos iónicos magnéticos (MSLIMs), en concreto la combinación soporte hidrofóbico PVDF-[P_{6,6,6,14}]₂⁺[MnCl₄]₂⁻, alcanza valores cercanos al límite superior descrito por Robeson, (2008).

Se podrá conseguir un progreso en este campo mediante la síntesis y evaluación de nuevos materiales para las membranas y la búsqueda de líquidos iónicos diseñados para la captura de dióxido de carbono, lo que permitirá introducir mejoras en el proceso de separación estudiado.

- 2) **Desarrollo de nuevas formas de contacto gas/líquido.** En este trabajo se ha demostrado la influencia en la densidad de flujo de materia del modo de operación y configuración en los contactores de membrana de fibra hueca. Así, en los equipos investigados cuando el líquido iónico [EMIM][EtSO₄] fluye por el exterior de las fibras de polipropileno se obtiene una densidad de flujo de materia, $N_{CO_2,g} = 7,26 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, tres veces mayor al obtenido cuando el mismo líquido iónico circula por el interior de las fibras; lo que puede ser justificado por la diferente relación área de membrana-volumen de gas en ambos modos de operación. Además, aunque hay que considerar la influencia de otros fenómenos, la configuración en el contactor puede influir en el movimiento de los fluidos y por lo tanto en el acoplamiento entre el transporte de cantidad de movimiento y de materia.

El trabajo futuro deberá incluir el desarrollo de nuevas formas de contacto gas/líquido que hagan posible la innovación en la concepción y diseño de los equipos; mejorando la separación del dióxido de carbono del resto de gases de combustión con el objeto de llevar a cabo el escalado de las tecnologías de captura, y en general de la separación CO₂/N₂ en condiciones óptimas.

3.1. Conclusions and on-going research

3.1.1. Conclusions

The conclusions obtained in this PhD Thesis have been fundamentally communicated in international scientific journals included in *Journal of Citation Reports-Science Edition (JCR)*. The publications are listed below, showing the journal ranking according to total citations number up to May 2012, from *Essential Science Indicators-Citations in ISI Web of Knowledge Platform*:

1. Albo J., Luis P., Irabien A. Carbon dioxide capture from flue gases using a cross-flow membrane contactor and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 11045-11051. Journal rank: 192/6048. Quartile: Q1.
2. Albo J., Luis P., Irabien A. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors. *Desalin. Water Treat.* **2011**, 27, 54-59. Journal rank: 479/6048. Quartile: Q1.
3. Albo J., Santos E., Neves L.A., Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Irabien A. Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). *Sep. Purif. Technol.* **2012**. En prensa. DOI: 10.1016/j.seppur.2012.01.034. Journal rank: 798/6048. Quartile: Q1.
4. Albo J., Irabien A. Non-dispersive absorption of CO₂ using different membrane contactors and ionic liquids. *J. Chem. Technol. Biot.* **2012**. En prensa. DOI: 10.1002/jctb.3790. Journal rank: 1377/6048. Quartile: Q1.

The main conclusions which can be withdrawn from this work are:

- 1) It has been experimentally demonstrated the **feasibility** of non-dispersive absorption of CO₂ based on hollow fibre membrane contactors **technology at lab-scale**, when **[EMIM][EtSO₄]** is used as absorption fluid.

The tested ceramic membranes report a higher permeability than those membranes based on dense microporous polypropylene material. From the resistance in series model, the ceramic membrane resistance to mass transfer is 64.1% ($k_m = 2.76 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) of the overall resistance, in comparison to a resistance of 92.1% ($k_m = 0.46 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) in polypropylene system with an effective diffusivity of, $D_{\text{eff}} = (1.72 \pm 0.18) \times 10^{-11} \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, which is in the typical range of solids (dense materials) or when liquid is occluded into the structure (porous materials).

The results show that **ceramic membranes present advantages in the process from the permeability point of view, which constitutes a major constraint for large-scale applications.**

- 2) **A microscopic mass transfer model has been developed from a macroscopic description** for CO₂ non-dispersive absorption in hollow fibre membrane contactors in **cross-flow configuration**.

The macroscopic parameter for mass transfer in cross-flow, $K_{overall, CF} = (0.74 \pm 0.02) \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, is two times higher than in parallel flow. On the other hand, the membrane mass transfer coefficient value, is lower than the obtained result from the model at microscopic level, $k_m = 3.78 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

When including in the interfacial area of each contactor in the analysis, a similar value of the product $(K_{overall} \cdot a) = (2.7 \pm 0.12) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ is obtained. Therefore **the cross-flow configuration with [EMIM][EtSO₄] ionic liquid obeys the same kinetic behavior than in parallel flow**. The mass transfer coefficients differences at macroscopic and microscopic analysis may be explained by the **existence of an interfacial reaction which determines the process velocity**.

- 3) In order to identify the limiting step of the process, **a CO₂ permeation study without solvent in the lumenside has been performed**, resulting in an overall mass transfer coefficient of $K_{overall, PERM} = (6.16 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. This value is one order of magnitude higher than the coefficient obtained in parallel and cross flow when using [EMIM][EtSO₄] as absorption liquid.

After considering a slow chemical reaction step, a similar value of the first-order kinetic constant, $K_R = 2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, for both contactors has been obtained. Then, mass density flux in these equipments, is not controlled by diffusion across the membrane, **but for the slow gas- liquid reactions, in this case using [EMIM][EtSO₄] ionic liquid**.

- 4) It has been developed and characterized, for the first time, **supported membranes based on magnetic ionic liquids (SMILMs)**. The results show that the membranes based on PVDF hydrophobic support **are stable up to 1.5 bar pressure. This pressure ensures their adequacy for operation under process pressure**.

The maximum CO₂ permeability value, $P_{CO_2} = 259.04$ barrer, is obtained for **[P_{6,6,6,14}]₂⁺[FeCl₄]₂⁻ in combination with a hydrophobic support, however [P_{6,6,6,14}]₂⁺[MnCl₄]₂⁻ displays the best CO₂/N₂ separation performance**, in a point (permeability/selectivity) close to *upper bound* limit defined by Robeson (2008), from separation with different materials. The pure gas permeability results demonstrate the potential application of these membranes for selective removal of CO₂ from a gas stream.

3.1.2. On-going research

Based on the results presented on this PhD Thesis, the following relevant lines are considered for the future scientific-technical progress:

- 1) **Technical feasibility study of new materials for membranes, as well as ionic liquids.** The results presented show the experimental viability of carbon dioxide capture in polypropylene and ceramic (α -Al₂O₃) hollow fibre membrane contactors, when applying as an absorption fluid the ionic liquid [EMIM][EtSO₄]. In addition, the evaluation of magnetic ionic liquid based supported membranes (SMLIMs), in particular the combination of a PVDF hydrophobic support-[P_{6,6,6,14}]₂⁺[MnCl₄]₂⁻, result in values close to the upper bound developed by Robeson (2008).

It can be achieved a progress in this area through the synthesis and evaluation of new materials for membranes, and the design of task-specific ionic liquids for carbon dioxide capture, allowing improvements in the separation process studied.

- 2) **Development of new ways of gas/liquid contact.** This work has demonstrated the influence of the operation mode and hollow fibre membrane contactor configuration on the mass density flux. Thus, in these equipments when the ionic liquid [EMIM][EtSO₄] flows through the outside of the polypropylene fibers, a mass density flux $N_{CO_2,g} = 7.26 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$, three times higher than that obtained when the same ionic liquid flowing inside the fibers is obtained. These differences can be explained by the membrane area-gas volume ratio in each operation mode. Furthermore, although other phenomena influence must be considered, the contactor flow configuration can have some influence on fluids movement and then, in mass and momentum transport coupling.

Future work will include the development of new gas/liquid contact ways which enable innovation in equipments design, improving carbon dioxide separation from other combustion gases and allowing the scale of capture technologies, and in general of CO₂/N₂ separation under optimum conditions.

Artículos Científicos **4**

Scientific Articles

4.1 Albo J., Luis P., Irabien A. Carbon Dioxide Capture from Flue Gases Using a Cross-Flow Membrane Contactor and the Ionic Liquid 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2010, 49, 11045-11051.

Resumen

Las emisiones de dióxido de carbono (CO₂) deben ser controladas y reducidas para eliminar riesgos ambientales. Los procesos de membrana en combinación con líquidos iónicos se encuentra actualmente en investigación y desarrollo para lograr la demostración de un proceso con cero emisiones de disolventes para la captura de CO₂. En este trabajo se evalúa la aplicación de un contactor de membranas en flujo cruzado para la absorción de CO₂ utilizando como disolvente el líquido iónico, 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato. Para describir la velocidad de la transferencia de materia se aplica un modelo matemático que considera una configuración de flujo paralelo y es adaptado para flujo cruzado. A nivel macroscópico, se calcula el producto $K_{overall} \cdot a$, considerando diferentes modelos de mezcla: flujo pistón y mezcla perfecta, con una velocidad de transferencia de materia de primer orden. Del modelo microscópico, basado en flujo laminar, se obtiene un coeficiente de transferencia de materia de $k_m = 3.78 \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, cinco veces mayor que el valor obtenido a nivel macroscópico. El área interfacial, a , permite comparar las eficiencias obtenidas en los contactores de membrana en flujo paralelo y flujo cruzado en términos de ($K_{overall} \cdot a$).

4.2 Albo J., Luis P., Irabien, A. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using different membrane contactors. *Desalin. Water. Treat.* 2011, 27, 54-59

Resumen

El dióxido de carbono (CO₂) y dióxido de azufre (SO₂) son gases típicos producidos durante la combustión de carbón, y sus emisiones deben ser controladas y minimizadas para reducir riesgos ambientales. Los disolventes orgánicos se han utilizado tradicionalmente para la absorción química de CO₂ y SO₂, y su uso en combinación con sistemas de membranas esta actualmente bajo estudio. El carácter volátil de los disolventes convencionales ocasiona pérdidas de disolvente debido a su evaporación en la corriente de gas. De este modo, la utilización de disolventes con baja presión de vapor, como los líquidos iónicos, contribuye a alcanzar un proceso con cero emisiones de disolvente. En este trabajo se estudia la transferencia de materia de CO₂ en contactores de membrana de fibra hueca al utilizar el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato como líquido de absorción. Los coeficientes de transferencia de materia obtenidos se comparan con los resultados en un contactor de fibra hueca cerámica para la absorción de SO₂. El coeficiente global de transferencia de materia toma un valor de $K_{overall} = (3.69 \pm 0.18) \times 10^{-7} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ y $K_{overall} = (3.38 \pm 0.09) \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ para los sistemas de absorción de CO₂ y SO₂, respectivamente. La principal resistencia a la transferencia de materia es la propia membrana. En la absorción de CO₂ se estima una difusividad efectiva teórica de $D_{eff} = 4.94 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, en contraposición con el resultado de difusividad experimental obtenido ($D_{eff} = (1.717 \pm 0.18) \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

4.3 Albo J., Santos E., Neves L.A., Simeonov S.P., Afonso C.A.M., Crespo J.G., Irabien A. Separation performance of CO₂ through Supported Magnetic Ionic Liquid Membranes (SMILMs). *Sep. Purif. Technol.* 2012, 97:3, 26-33.

Resumen

Debido a sus propiedades únicas como son la despreciable presión de vapor y selectividad, los líquidos iónicos (LIs) han alcanzado un gran interés como disolventes de CO₂, y por tanto resulta interesante su aplicación para la obtención de membranas líquidas soportadas. Los líquidos iónicos que contiene metales en su anión se conocen como Líquidos Iónicos Magnéticos (LIMs) y muestran diferente comportamiento en presencia de un campo magnético externo.

En este trabajo se evalúa la preparación y uso de una nueva clase de membranas líquidas soportadas basadas en Líquidos Iónicos Magnéticos: Membranas Soportadas con Líquidos Iónicos Magnéticos (MSLIMs) para la separación/concentración de CO₂. Se estudian cuatro líquidos iónicos paramagnéticos: [P_{6,6,6,14}]²⁺[CoCl₄]²⁻, [P_{6,6,6,14}]⁺[FeCl₄]⁻, [P_{6,6,6,14}]²⁺[MnCl₄]²⁻ y [P_{6,6,6,14}]³⁺[GdCl₆]³⁻; impregnados en soportes porosos hidrofóbicos e hidrofílicos de PVDF. Se evalúa experimentalmente la estabilidad de las membranas y las permeabilidades de CO₂, N₂ y aire en las MSLIMs estables. Se calculan las selectividades CO₂/N₂ y CO₂/aire y se introducen en el diagrama de Robeson para su comparación. A través de los resultados con gases puros se observa que la permeabilidad de CO₂ en las MSLIMs es mayor a las permeabilidades de N₂ y aire. Esta selectividad podría indicar la aplicación potencial de las MSLIMs para la eliminación/recuperación de CO₂ de corrientes de gases. En trabajos futuros se evaluará la separación al aplicar un campo magnético externo.

4.4 Albo J., Irabien A. Non-dispersive absorption of CO₂ in parallel and cross-flow membrane modules using EMISE. *J. Chem. Technol. Biot.* 2012. En prensa. DOI: 10.1002/jctb.3790.

Resumen

ANTECEDENTES:

Este trabajo analiza la transferencia de materia en la absorción de CO₂ en módulos de membrana de fibra hueca en disposición paralela y de flujo cruzado. Se utiliza el líquido iónico EMISE, 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato, para lograr un proceso con cero emisiones de disolvente y los resultados experimentales se comparan con la permeación de CO₂ a través de la membrana, cuando no se utiliza disolvente en el interior de las fibras.

RESULTADOS: Los coeficientes de transferencia de materia para flujo cruzado y flujo paralelo fueron, $K_{overall, CF} = (0.74 \pm 0.02) \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ y $K_{overall, PF} = (0.37 \pm 0.018) \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Estos coeficientes son un orden de magnitud menor que el coeficiente obtenido en experimentos de permeabilidad, $K_{overall, PERM} = (6.16 \pm 0.1) \times 10^{-6} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, y por tanto indica la influencia de la absorción en el proceso. Al incluir la superficie específica y el volumen de gas de cada contactor en el análisis, se obtiene un valor similar de constante de reacción química de primer orden, $K_R = 2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, mostrando por tanto que la reacción química interfacial CO₂-líquido iónico es la etapa lenta en el proceso de absorción.

CONCLUSIÓN: La velocidad de la reacción química $K_R = 2.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, describe el comportamiento en la absorción de CO₂ en el líquido iónico EMISE utilizando contactores de membranas en disposición paralela y de flujo cruzado.

Anexo: Difusión de resultados

Anexo: Difusión de resultados

A continuación se listan otras publicaciones, así como congresos internacionales a través de los cuales se ha realizado la difusión de los resultados de la presente Tesis.

Otras publicaciones:

1. De Pedro I., Rojas D., Albo J., Luis P., Irabien A. Long-range magnetic ordering in magnetic ionic liquid: emim[FeCl₄]. *J. Phys-Condens. Mat.* **2010**, 22, 296-306.
2. Albo J., Cristóbal J., Irabien A. Modeling and process integration of carbon dioxide capture using membrane contactors. *Computer Aided Chemical Engineering.* **2011**, 22, 1261-1265.

Congresos Internacionales:

1. Albo J., Luis P., Irabien A. Absorption of coal combustion flue gases in ionic liquids using membrane contactors. *VII Congresso Iber-Americano de Ciência e Tecnologia de Membranas (CITEM 2010).* **2010**. Sintra (Portugal). Comunicación Oral.
2. Albo J., Luis P., Irabien A. Environmental risks of magnetic ionic liquids: Ecotoxicity. *European Meeting on Chemical Industry and Environment (EMChIE).* **2010**. Mechelen (Bélgica). Comunicación Oral.
3. Albo J., Luis P., Irabien A. Intensification of CO₂ capture. *European Meeting on Chemical Industry and Environment (EMChIE).* **2010**. Mechelen (Bélgica). Comunicación Oral.
4. Cristóbal J., Dominguez-Ramos A., Albo J., Irabien A. Environmental Sustainability assessment of clean and cleaner coal combustion. *European Meeting on Chemical Industry and Environment (EMChIE).* **2010**. Mechelen (Bélgica). Comunicación Oral.
5. Albo J., Cristóbal J., Irabien A. Environmental Sustainability Assessment of Coal/Natural Gas use in electricity generation. *20th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE20).* **2010**. Ischia (Italia). Comunicación Poster.
6. Albo J., Luis P., Irabien A. Intensification of CO₂ capture: cross-flow membrane contactor and ionic liquids. *International Symposia on Chemical Reaction Engineering (ISCRE21).* **2010**. Philadelphia (Pennsylvania. EEUU). Comunicación Poster.
7. De Pedro I., Rojas D.P., Albo J., Luis P., Irabien A., Rodriguez Fernandez J. Antiferromagnetic ordering in Magnetic Ionic Liquids: Emim [FeCl₄]. *12th International Conference on Magnetic Fluids (ICMF12).* **2010**. Sendai (Japón). Comunicación Oral.

8. Albo J., Luis P., Irabien A. Carbon dioxide absorption into magnetic ionic liquids using membrane contactors. *19th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2010)*. **2010**. Praga (República Checa). Comunicación Oral.
9. Albo J., Cristóbal J., Luis P., Irabien A. Environmental sustainability assessment of clean coal combustion compared to natural gas combustion: Carbon footprint. *13th International Conference on Process Integration, Modelling and Optimisation for Energy Saving and Pollution Reduction (PRESS 2010)*. **2010**. Praga (República Checa). Comunicación Oral.
10. Albo J., Cristobal J., Dominguez-Ramos A., Irabien A. Environmental sustainability assessment of natural gas burning and photovoltaic electricity. *19th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2010)*. **2010**. Praga (República Checa). Comunicación Oral.
11. Luis P., Albo J., Garea A. Irabien A. Magnetic ionic liquids combined with membrane technology for carbon dioxide recovery. *XIX International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-19)*. **2010**. Viena (Austria). Comunicación Oral.
12. Luis P., Albo J., Garea A., Irabien A. Process design of CO₂ recovery: Technical, environmental and economic evaluation. *Slovak Society of Chemical Engineering (PERMEA 2010)*. **2010**. Tatranské Matliare (Eslovaquia). Comunicación Oral.
13. Albo J., Cristobal J., Irabien A. Modelling and process integration of carbon dioxide capture using membrane contactor. *21th European Symposium on Computer Aided Process Engineering (ESCAPE21)*. **2011**. Chalkidiki (Grecia). Comunicación Oral.
14. Santos E., Albo J., Irabien A. Experimental determination of CO₂ solubility in ionic liquids. *Minilubes Scientific Fellows' Congress*. **2011**. Vigo (España). Comunicación Oral.
15. Albo J., Santos E., Salazar M., Irabien A. Ionic Liquids for Carbon Dioxide Capture: Absorbent selection. *Trondheim CCS Conference (TCCS-6)*. **2011**. Trondheim (Noruega). Comunicación Poster.
16. Albo J., Irabien A. Polypropylene and ceramic hollow fibre contactors in combination with ionic liquids: Performance evaluation for CO₂ capture. *3rd European Process Intensification Conference (EPIC 2011)*. **2011**. Manchester (Reino Unido). Comunicación Intensified Poster.
17. Albo J., Cristobal J., Irabien A. Ionic Liquids for carbon dioxide capture: Process selection. *Second International Conference on Energy Process Engineering (ICEPE 2011)*. **2011**. Frankfurt (Alemania). Comunicación Oral.
18. Albo J., Santos E., Rosatella A., Afonso C., Irabien A. Solubility of carbon dioxide in magnetic ionic liquids (MILs). *2nd Iberian Meeting on Ionic Liquids (2nd IMIL)*. **2011**. Santiago de Compostela (España). Comunicación Oral.

19. Albo J., Afonso C., Portugal C.A.M., Crespo J., Irabien A. Permeability/Selectivity study of CO₂ through a Supported Magnetic Ionic Liquids Membrane (SMILMs). *1st International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technologies (ILSEPT 2011)*. **2011**. Sitges (España). Comunicación Oral.
20. Albo J., Afonso C., Crespo J., Irabien A. Magnetic Ionic Liquids in combination with a membrane device for carbon dioxide recovery. *Second International Conference on Energy Process Engineering (CHEMPOR2011)*. **2011**. Lisboa (Portugal). Comunicación Oral, Keynote.
21. Santos E., Albo J., Irabien A. Carbon dioxide separation using supported ionic liquid membranes (SILMs). *12th Mediterranean Congress of Chemical Engineering (12MCC)*. **2011**. Barcelona (España). Comunicación Poster.
22. Albo J., Irabien A. Carbon dioxide capture using hollow fibre contactors and ionic liquids. *Green Process Engineering (GPE 2011)*. **2011**. Kuala-Lumpur (Malasia). Comunicación Oral.
23. Albo J., Gómez L., Irabien A. Non-dispersive absorption of CO₂ using membrane contactors and ionic liquids. *International Symposium on Chemical Reaction Engineering (ISCRE22)*. **2012**. Maastricht (Países Bajos). Comunicación Poster. Pendiente de celebración.
24. Santos E., Albo J., Irabien A. CO₂ capture based on absorption/desorption with [Emim][Ac] ionic liquid. *20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012)*. **2012**. Praga (República Checa). Comunicación Oral. Pendiente de celebración.
25. Casado-Coterillo C., Santamaría E., Albo J., Irabien A. Mixed matrix membranes from polymerizable ionic liquids. *20th International Congress of Chemical and Process Engineering (CHISA 2012)*. **2012**. Praga (República Checa). Comunicación Poster. Pendiente de celebración.
26. Casado-Coterillo C., Albo J., Santos E., Irabien A. Poly[VTBMA][Ac] based mixed matrix membrane for CO₂ separation from a gas stream. *12th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM 2012)*. **2012**. Enschede (Países Bajos). Pendiente de celebración. Comunicación Poster.
27. Santos E., Albo J., Irabien A. High CO₂ solubility in task-specific ionic liquids containing the acetate anion. *International Congress of Chemical Engineering (ANQUE-ICCE 2012)*. **2012**. Sevilla (España). Pendiente de celebración. Comunicación Oral.
28. Santos E., Albo J., Portugal C.A.M., Crespo J.G., Irabien A. Magnetic Stimuli-Responsive Supported Ionic Liquid Membranes for CO₂ Transport. *Euromembrane*. **2012**. Londres (Reino Unido). Pendiente de celebración. Comunicación Poster.

