

Avaliação de modelo preditivo UNIFAC-Lei para equilíbrio de fases entre líquidos iônicos e gases envolvidos na reação de RWGS

Autor: Gabriel Aparecido Atanazio da Silva

Orientadora: Rita Maria de Brito Alves

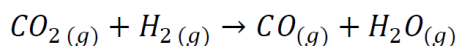
Colaborador: Murilo Leite Alcântara

Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

gabriel_atanazio@usp.br, muriloleite@usp.br, rmbalves@usp.br.

Introdução e Objetivos

O desenvolvimento de tecnologias de captura e conversão de CO₂ é essencial para reduzir as emissões globais de CO₂ para a atmosfera. A substituição de hidrocarbonetos fósseis por sustentáveis pode ser realizada a partir de rotas de hidrogenação de CO₂ a hidrocarbonetos via reações como a *reverse water-gas shift* (RWGS), destacada abaixo, e a reação de *Fischer-Tropsch* (MALLAPRAGADA et al., 2013).



Trabalhos anteriores relataram que a utilização de líquidos iônicos pode reduzir significativamente as temperaturas de hidrogenação de CO₂ a hidrocarbonetos ou CO (QADIR et al., 2019). Entretanto, a simulação destes processos requer o conhecimento dos equilíbrios de fase dos componentes envolvidos na reação RWGS e líquidos iônicos. O objetivo deste projeto foi avaliar a aplicação do modelo UNIFAC-Lei (LEI et al., 2009) na predição de equilíbrios de fase entre líquidos iônicos e os gases envolvidos na RWGS.

Métodos e Procedimentos

O método preditivo de coeficiente de atividade UNIFAC-Lei (LEI et al., 2009) é uma extensão do modelo UNIFAC com grupamentos desenvolvidos para representar líquidos iônicos. Os parâmetros *R* e *Q* são obtidos

através de estimativas do volume e da área dos grupamentos, enquanto os parâmetros de interação binária precisam ser regredidos com base em dados experimentais.

Os parâmetros do modelo UNIFAC-Lei foram obtidos da literatura e implementados no *software* ASPEN Plus v.10. Dados de equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) entre um líquido iônico e os gases envolvidos na RWGS foram preditos via representação pela Equação de Estado (EoS) Preditiva de Soave-Redlich-Kwong (PRSK) (HIZZADIN et al., 2015). As pressões de equilíbrio preditas foram comparadas com dados experimentais da literatura.

Um líquido iônico representativo foi selecionado para este estudo: 1-butil-3-metilimidazólio-hexafluorofosfato [BMIM][PF₆]. Este líquido é conhecido por apresentar elevada resistência térmica, apresenta dados experimentais de equilíbrio Líquido-Vapor (ELV) com os 4 componentes envolvidos na RWGS disponíveis na literatura, e ainda não foi avaliado como promotor da reação de RWGS a baixas temperaturas.

Resultados

A EoS PRSK foi aplicada com os parâmetros binários do UNIFAC-Lei dentro da plataforma ASPEN Plus com o objetivo de construir diagramas de ELV de misturas binárias do líquido iônico [BMIM][PF₆] com os compostos da RWGS (CO₂, CO, H₂ e H₂O).

Os resultados obtidos, em relação à interação dos líquidos iônicos com o CO₂, através da análise de seus ELVs, podem ser vistos nas Figuras 1 a 4.

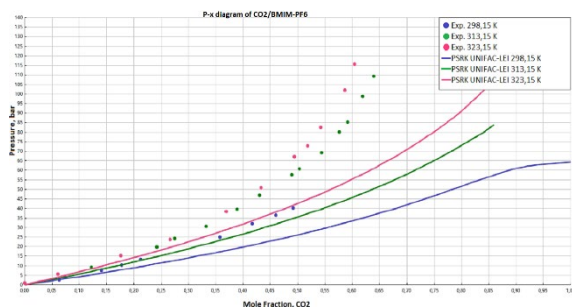


Figura 1: Diagrama de ELV – CO₂ + [BMIM][PF₆]

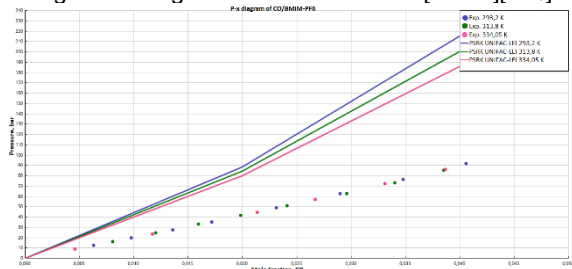


Figura 2: Diagrama de ELV – CO + [BMIM][PF₆]

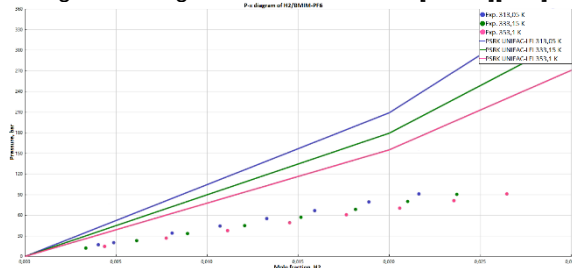


Figura 3: Diagrama de ELV – H₂ + [BMIM][PF₆]

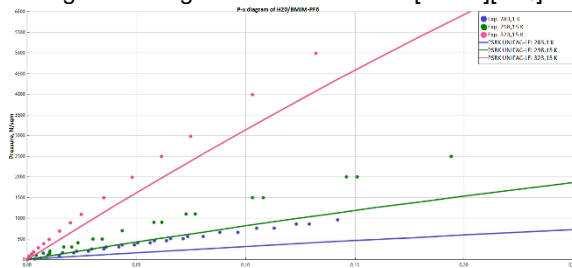


Figura 4: Diagrama de ELV – H₂O + [BMIM][PF₆]

Os resultados indicam que o modelo selecionado apresenta baixos desvios na predição de dados de ELV binários do [BMIM][PF₆] com CO₂ (a baixas pressões) e água. As predições dos ELVs binários de [BMIM][PF₆] e H₂ ou CO apresentaram pressões de equilíbrio na mesma ordem e grandeza das experimentais, mas com desvios superiores se comparados com os ELVs com CO₂ ou H₂O. Além disso, as predições dos ELVs binários com H₂ e CO apresentaram maiores influências da temperatura do que as observadas experimentalmente, e maiores inclinações da curva de pressão de equilíbrio. Em resumo, o

approach utilizado para prever os ELVs do [BMIM][PF₆] com os gases envolvidos na RWGS (EoS PRSK + UNIFAC-Lei) apresentou pequenos a moderados desvios, superestimando a solubilização dos componentes CO₂ e H₂O, e subestimou a solubilização do CO e do H₂.

Conclusões

O modelo preditivo UNIFAC-Lei associado à equação de PSRK pode ser aplicado para prever o comportamento dos binários do [BMIM][PF₆] e dos componentes da RWGS (CO₂, CO, H₂ e H₂O), em condições moderadas de pressão e temperatura. Os resultados indicam que a EoS PRSK + UNIFAC-Lei pode ser utilizada para prever os ELVs deste sistema com desvios pequenos a moderados. O modelo apresentou melhores predições para os ELVs com CO₂ e H₂O, nos quais superestimou a solubilização dos gases. Quando utilizado para estimar os ELVs do mesmo líquido iônico com H₂ e CO, o modelo apresentou maiores desvios, subestimando a solubilização destes gases no [BMIM][PF₆].

Referências Bibliográficas

- LEI, Z. et al. UNIFAC model for ionic liquids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 48, n. 5, p. 2697–2704, 2009.
- MALLAPRAGADA, D. S. et al. Sun-to-fuel assessment of routes for fixing CO₂ as liquid fuel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 14, p. 5136–5144, 2013.
- QADIR, M. I. et al. Synergistic CO₂ hydrogenation over bimetallic Ru/Ni nanoparticles in ionic liquids. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 252, n. April, p. 10–17, 2019.
- HIZZADIN, H. F. et al. Prediction of CO₂ solubility in ionic liquids using the PSRK model. *The Journal of Supercritical Fluids*, 100, 184–193, 2015.