

## 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](mailto:gabriel_atanazio@usp.br), [muriloleite@usp.br](mailto:muriloleite@usp.br), [rmbalves@usp.br](mailto:rmbalves@usp.br).

### Introdução e Objetivos

O desenvolvimento de tecnologias de captura e conversão de CO<sub>2</sub> é essencial para reduzir as emissões globais de CO<sub>2</sub> para a atmosfera. A substituição de hidrocarbonetos fósseis por sustentáveis pode ser realizada a partir de rotas de hidrogenação de CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> 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][PF<sub>6</sub>]. 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][PF<sub>6</sub>] com os compostos da RWGS (CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O).

Os resultados obtidos, em relação à interação dos líquidos iônicos com o CO<sub>2</sub>, através da análise de seus ELVs, podem ser vistos nas Figuras 1 a 4.

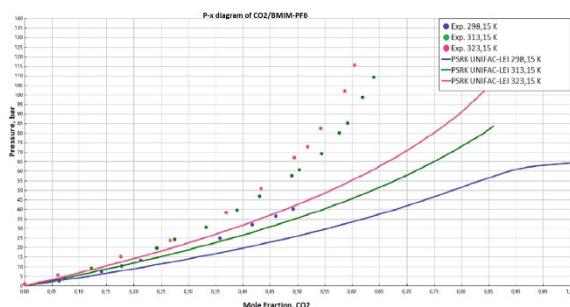


Figura 1: Diagrama de ELV –  $\text{CO}_2$  + [BMIM][ $\text{PF}_6$ ]

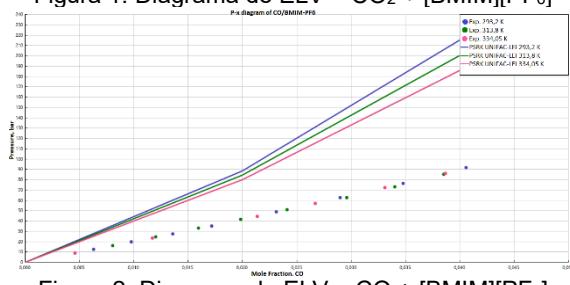


Figura 2: Diagrama de ELV –  $\text{CO}$  + [BMIM][ $\text{PF}_6$ ]

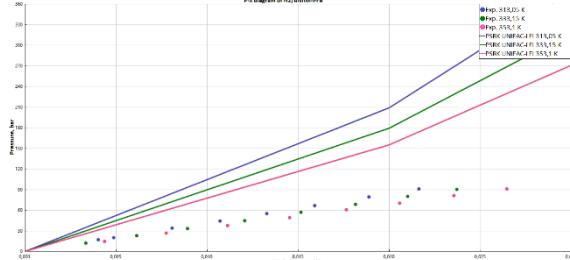


Figura 3: Diagrama de ELV –  $\text{H}_2$  + [BMIM][ $\text{PF}_6$ ]

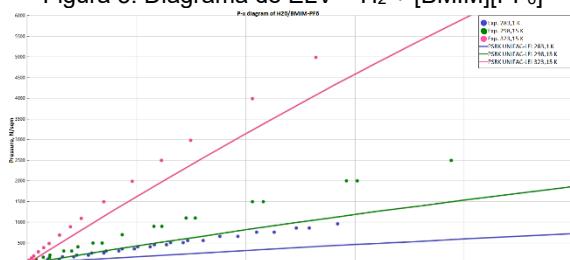


Figura 4: Diagrama de ELV –  $\text{H}_2\text{O}$  + [BMIM][ $\text{PF}_6$ ]

Os resultados indicam que o modelo selecionado apresenta baixos desvios na predição de dados de ELV binários do [BMIM][ $\text{PF}_6$ ] com  $\text{CO}_2$  (a baixas pressões) e água. As predições dos ELVs binários de [BMIM][ $\text{PF}_6$ ] e  $\text{H}_2$  ou  $\text{CO}$  apresentaram pressões de equilíbrio na mesma ordem e grandeza das experimentais, mas com desvios superiores se comparados com os ELVs com  $\text{CO}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ . Além disso, as predições dos ELVs binários com  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  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][ $\text{PF}_6$ ] com os gases envolvidos na RWGS (EoS PRSK + UNIFAC-Lei) apresentou pequenos a moderados desvios, superestimando a solubilização dos componentes  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , e subestimou a solubilização do  $\text{CO}$  e do  $\text{H}_2$ .

## Conclusões

O modelo preditivo UNIFAC-Lei associado à equação de PSRK pode ser aplicado para prever o comportamento dos binários do [BMIM][ $\text{PF}_6$ ] e dos componentes da RWGS ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ), 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  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , nos quais superestimou a solubilização dos gases. Quando utilizado para estimar os ELVs do mesmo líquido iônico com  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , o modelo apresentou maiores desvios, subestimando a solubilização destes gases no [BMIM][ $\text{PF}_6$ ].

## 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  $\text{CO}_2$  as liquid fuel. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 14, p. 5136–5144, 2013.
- QADIR, M. I. et al. Synergistic  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  solubility in ionic liquids using the PSRK model. *The Journal of Supercritical Fluids*, 100, 184–193, 2015