

MODELAGEM TERMODINÂMICA DE MISTURAS COMPOSTAS POR LÍQUIDOS IÔNICOS DERIVADOS DE AMÔNIO + CO₂ USANDO A EQUAÇÃO DE ESTADO (CPA)

RENAN M. FRIAS¹ e LUIS A. FOLLEGATTI-ROMERO¹

¹ Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Engenharia de Separação e Purificação (LaSPE)
E-mail para contato: follegatti@usp.br

RESUMO – Pesquisas recentes revelam a importância do estudo de modelagem termodinâmica de misturas contendo líquidos iônicos (LI) + CO₂ em projetos de captura de CO₂ na extração do petróleo e do gás natural. Este trabalho apresenta a modelagem termodinâmica de misturas binárias formadas por LIs da família amônio e CO₂ usando a equação de estado (EdE) CPA (do inglês: Cubic Plus Association) associadas a duas regras de mistura: van der Waals (vdW1f) e de Huron-Vidal (HV). Para fins de comparação a EdE Soave-Redlich-Kwong (SRK) acoplada com regra de mistura de HV também foi empregada. Os resultados comparativos mostraram baixos desvios na pressão de bolha ao utilizar as EdEs CPA-HV e CPA-vdW1f em relação à SRK-HV.

1. INTRODUÇÃO

O interesse pelo uso dos LI na Captura e Sequestro de Carbono (CCS) é devido às suas notáveis propriedades, tais como: a alta estabilidade térmica, baixa pressão de vapor, elevada capacidade de absorção e anti-corrosividade. No entanto, os LI apresentam inúmeras lacunas nas propriedades termodinâmicas experimentais (densidade e pressão de vapor) e nos dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) de misturas relevantes impossibilitando a modelagem e simulação do processo de absorção do CO₂ (Hospital-Benito *et al.* 2020). Por tanto, neste trabalho foi realizado uma investigação da obtenção dos parâmetros de componente puro e uma avaliação do desempenho de duas regras de mistura (vdW1f e HV) na correlação de dados de ELV (relativo ao ponto de bolha) em diversas condições de temperatura e pressão abaixo da região crítica visando estimar os parâmetros de interação binária de sistemas compostos por líquidos iônicos (LI) + CO₂. Os LIs deste trabalho são: etilamônio nitrato ([EA][NO₃]), 2-hidroxietilamônio lactato ([HEA][L]), bis(2-hidroxietil) amônio lactato ([BHEA][L]) e tris(2-hidroxietil) metilamônio metilsulfato ([THEMA][MeSO₄]).

2. MODELAGEM TERMODINÂMICA

A EdE CPA, proposta por Kontogeorgis (1996), combina a EdE SRK, com um termo de

associação similar ao que é utilizado pelas EdEs da família SAFT, fornecendo uma ferramenta termodinâmica prática e rigorosa para modelar misturas multicomponentes relevantes para sistemas de petróleo e gás natural (Kontogeorgis, Folas, 2009). A EdE CPA precisa de três parâmetros de componente puro no termo cúbico (a_0 , c_1 e b) e para componentes associativos, dois parâmetros adicionais no termo de associação (ε e β). É importante enfatizar que embora a CPA se reduza ao modelo SRK para fluidos não associados, os parâmetros de componente puro são geralmente obtidos ajustando o modelo a dados experimentais (densidade e pressão de vapor). Os dados experimentais de densidade e ELVs (relativo ao ponto de bolha) dos LIs foram encontrados na literatura e foi utilizada a função objetivo global qualitativa de forma similar aos definidos por Manic et al. (2012). A Equação 1 apresenta a função adotada, onde o primeiro termo, relativo à pressão de vapor, o valor é constante em 0,1, pois no caso dos LIs, conforme a literatura, a pressão de vapor é próxima de zero. No segundo termo o peso para o volume molar é 0,9.

$$FO = 0,1 + 0,9 \sum_i^n \left(\frac{V_i^{\text{exp}} - V_i^{\text{calc}}}{V_i^{\text{exp}}} \right)^2 \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apresentamos a seguir os resultados obtidos. Na Tabela 1 apresentam-se a massa molecular, as propriedades críticas e o fator acêntrico de Pitzer (ω) para cada LI e CO₂, que foram calculadas pelo método de Joback-Lydersen-Reid modificado (Valderrama; Forero; Rojas, 2012).

Tabela 1 – Massa Molecular e Propriedades Críticas

LIs	M (g/mol)	T _c (K)	P _c (bar)	ω
CO ₂	44,098	304,19	73,82	0,228
[EA][NO ₃]	108,097	719,8	46,24	0,5414
[HEA][L]	151,162	812,6450	39,3849	1,3579
[BHEA][L]	195,215	946,9067	30,5850	1,7485
[THEMA][MeSO ₄]	275,316	1093,4382	35,2376	1,5198

Na Tabela 2 apresentam-se os parâmetros de compostos puros (a_0 , b , c_1 , β e ε) e os desvios médios em relação à densidade para cada LI. Os LIs foram tabelados em ordem de massa molecular.

Tabela 2 – Parâmetros de componente puro para a EdE CPA

LIs	E	a_0 (L ² bar/mol ²)	b (L/mol)	c_1	$10^3 \beta$	ε (bar.L/mol)	AAD(%) ρ
CO ₂	4C ^a	3,14 ^a	0,0284 ^a	0,69 ^a	29,7 ^a	39,23 ^a	—
[EA][NO ₃]	2B	36,90	0,08454	0,98	86,98	91,45	0,6
[HEA][L]	2B	51,88	0,12000	0,82	100,00	191,22	1,7
[BHEA][L]	2B	62,97	0,15384	0,85	117,84	185,80	1,8
[THEMA][MeSO ₄]	2B	85,92	0,19410	0,79	112,34	127,53	3,8

Notas: E – Esquema de associação; ^a (Tsivintzelis et al., 2011)

Na Tabela 2, observa-se que o valor do co-volume (b) aumenta proporcionalmente com o aumento da massa molecular dos LIs.

Na Tabela 3 apresentam-se os parâmetros de associação cruzada (β_{cross} e $\varepsilon_{\text{crossR}}$), de interação binária (k_{ij}) para CPA-vdW1f, ajustáveis para cada sistema binário, e os dois parâmetros de interação

binária ajustáveis (G_{ij}^0 e G_{ji}^0) para CPA-HV, contendo o parâmetro de não aleatoriedade (α_{ij}) que é fixado em 0,3 para as ambas EdEs CPA e SRK. Observa-se que os parâmetros de interação binária (k_{ij}) aumentam com o aumento da massa molecular.

Tabela 3 – Parâmetros de Associação Cruzada e de Interação Binária de vdWlf e de HV - LIs

Misturas com CO ₂	CPA- vdWlf				CPA-HV			SRK-HV		
	$10^3 \beta_{cross}$	ϵ_{crossR} (K)	k_{ij}	% OAAD ^a	G_{ij}^0	G_{ji}^0	% OAAD ^a	G_{ij}^0	G_{ji}^0	% OAAD ^a
[EA][NO ₃]	50,8	785,93	0,000443	9,6	2048,2	192,0	6,8	2057,2	282,8	8,8
[HEA][L]	54,5	1385,93	0,0891	2,6	62,3	261,2	3,2	16,1	80,1	4,2
[BHEA][L]	59,2	1353,33	0,191	1,9	-284,3	487,8	1,2	15,6	135,4	3,0
[THEMA]	57,8	1002,87	0,279	11,4	1887,0	471,6	10,0	1247,1	82,6	7,8
[MeSO ₄]										

$$^a \% OAAD = \frac{1}{n} \sum_{n=1}^n \% AAD$$

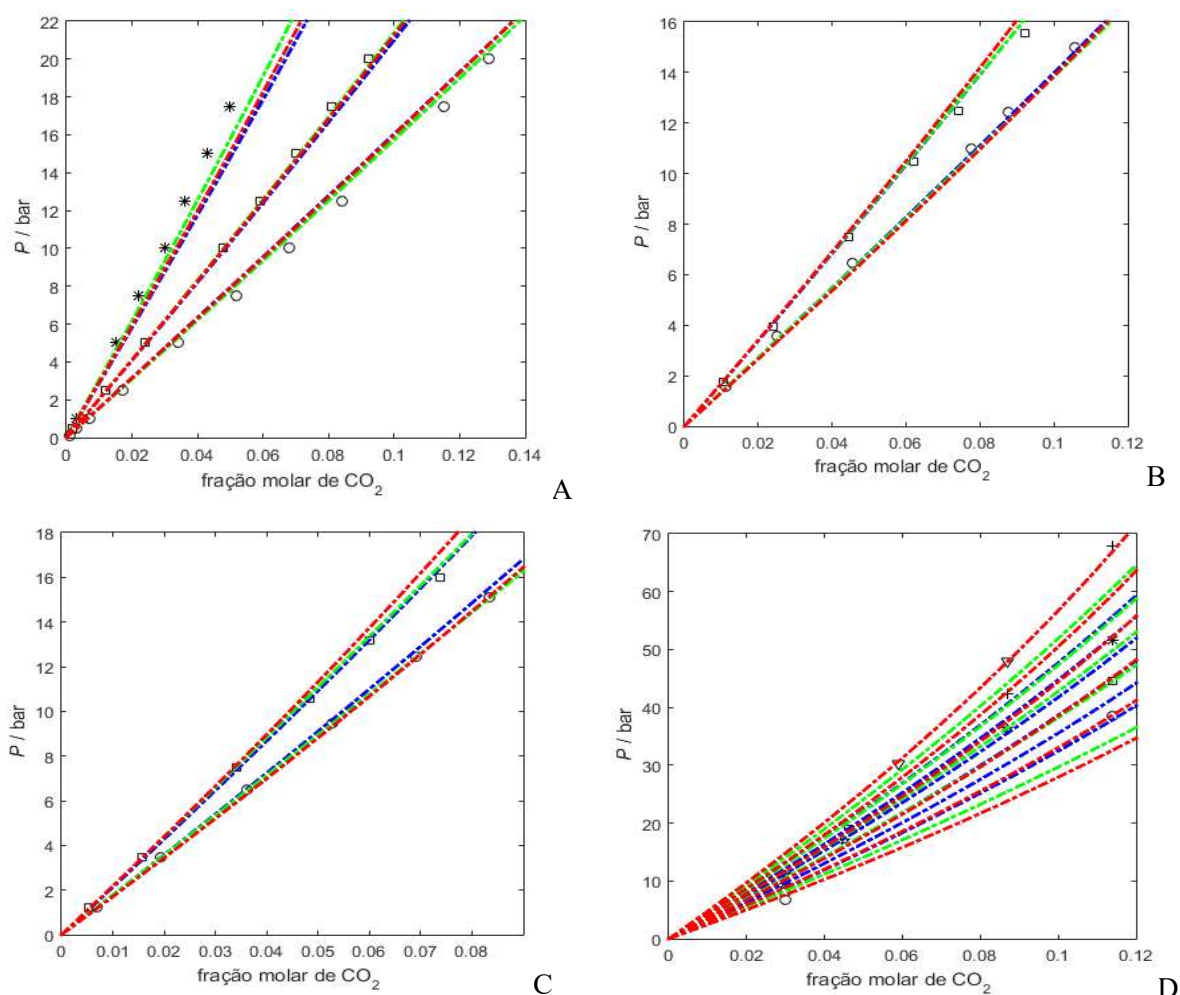


Figura 1 – Modelagens dos LIs –Azul – CPA-vdWlf - Verde - CPA-HV – Vermelho - SRK-HV. Símbolos: $\square + * \triangle$ (dados experimentais)



Na Figura 1, a seguir, estão descritas as modelagens dos LIs (A - [EA][NO₃], B - [HEA][L], C - [BHEA][L] e D - [THEMA][MeSO₄]. Para o LI [HEA][L] o modelo CPA-vdW1f descreveu melhor o ELV, já para os LIs [EA][NO₃] e [BHEA][L] foi CPA-HV, o que não aconteceu com o LI [THEMA][MeSO₄], o qual, o modelo SRK-HV se mostrou melhor do que o modelos CPA- vdW1f e CPA-HV.

4. CONCLUSÃO

As EdEs CPA-HV e CPA-vdW1f forneceram os melhores resultados na modelagem em comparação com à SRK-HV. Conclui-se também que a SRK-HV apresentou uma performance superior devido à utilização do termo associativo. Foi demonstrado que a CPA é uma ferramenta termodinâmica para calcular com acurácia a densidade e as pressões de ponto de bolha.

5. REFERÊNCIAS

- HOSPITAL-BENITO D, LEMUS J, MOYA C, SANTIAGO R, PALOMAR J, Process analysis overview of ionic liquids on CO₂ chemical capture, *Chem. Eng. J.*, v. 390, 2020.
- KONTOTHEORGIS GM, FOLAS GK, Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories. Chichester, Reino Unido: Wiley, 2009.
- MAIA FM, Equation of state modelling of systems with ionic liquids: Literature review and application with the Cubic Plus Association (CPA) model. *Fluid Phase Equil.*, v. 332, p. 128–143, 2012.
- MANIC MS, High-pressure solubilities of carbon dioxide in ionic liquids based on bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and chloride. *J. Supercrit. Fluids*, v. 65, p. 1–10, 2012.
- TSIVINTZELIS I, Modeling phase equilibria for acid gas mixtures using the CPA equation of state. Part II: Binary mixtures with CO₂. *Fluid Phase Equil.*, v. 56, n. 1, p. 2965–2982, 2011.
- VALDERRAMA JO, FORERO LA, ROJAS RE, Critical properties and normal boiling temperature of ionic liquids. Update and a new consistency test. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 51, n. 22, p. 7838–7844, 2012.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento à Universidade de São Paulo (USP) pela bolsa CNPq fornecida no Mestrado. Também agradecemos o apoio do Centro de Pesquisa em Inovação em Gás (RCGI), sediado pela Universidade de São Paulo (USP) e patrocinado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP - 2014/50279-4 e 2019/22085-4) e Shell Brasil.