universidade de aveiro

path

http://path.web.ua.pt

Modelação da Solubilidade do Dióxido de Carbono com a Equação de Estado Cubic Plus Association

Ana Rute Marques Ferreira

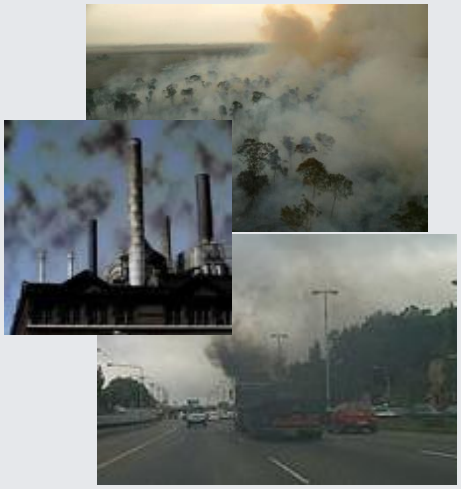
Orientador: Professor Doutor João A.P. Coutinho

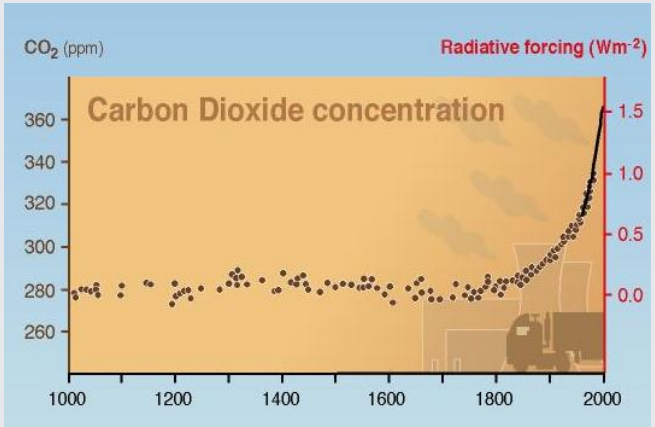
Sumário

- Introdução
  - Captura do dióxido de carbono
  - Líquidos iónicos
- Modelo
  - Equação de estado CPA
- Modelação de ELV para sistemas CO_2+Lis com a equação de estado CPA.
- Parte experimental
  - Medição e modelação do ELV para os sistemas CO_2+CS_2 e CO_2+CCl_4.
- Conclusão
  - Trabalho futuro

➢Importância e interesses na captura do CO_2

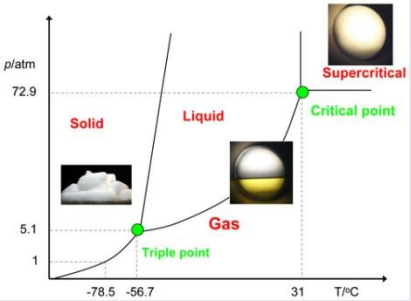
Alterações ambientais e climáticas



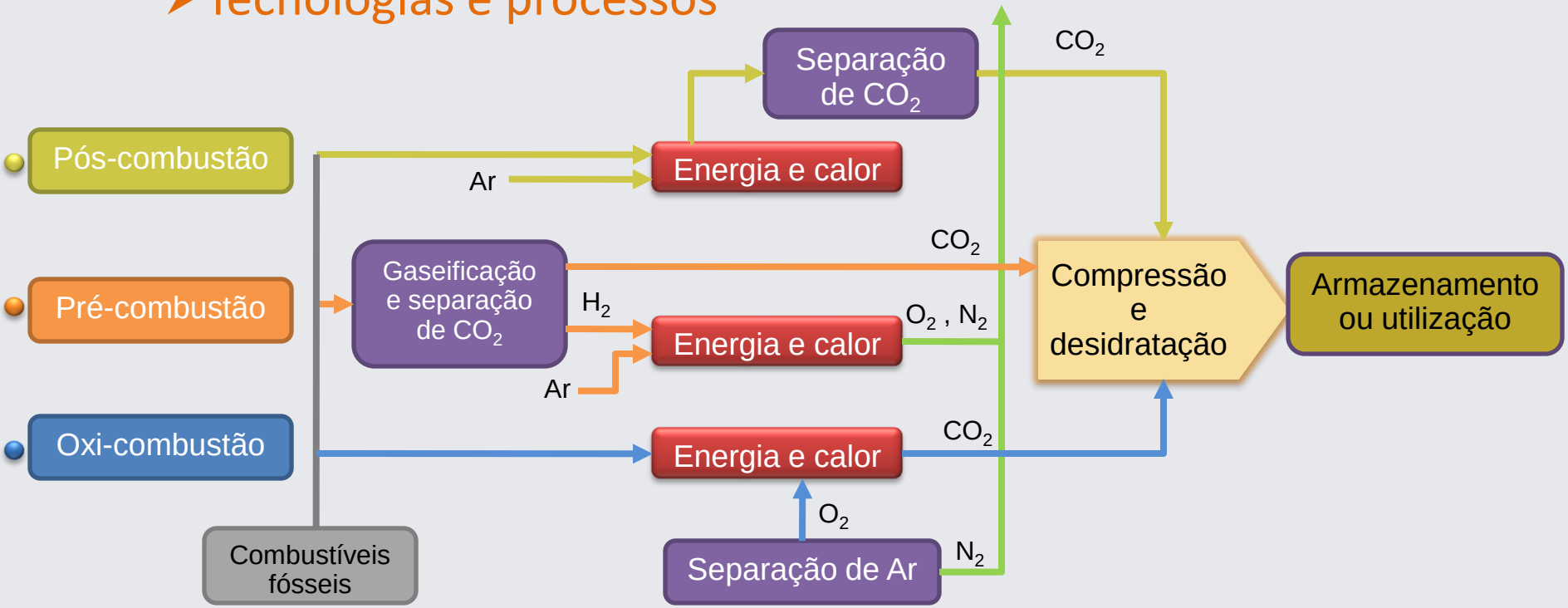


Purificação de correntes gasosas

Extracções com dióxido supercrítico



Tecnologias e processos



- Aminas
- Solventes físicos
- Oxigénio criogénico

- Solventes de aminas avançados
- Solventes físicos avançados

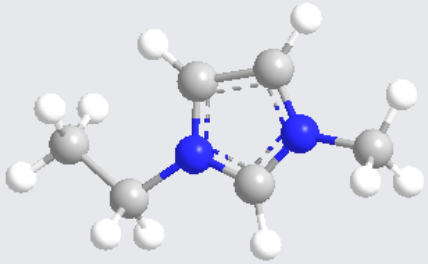
- Sorventes sólidos
- Processos membranares

- Líquidos iónicos
- Membranas enzimáticas
- Estruturas metal-orgânicas
- Processos biológicos

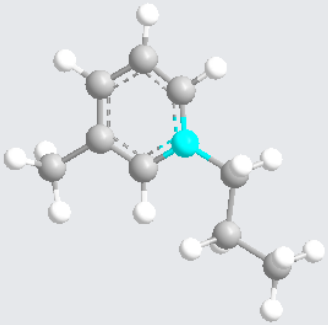
Presente | +5anos | +10anos | +15anos

O que são?

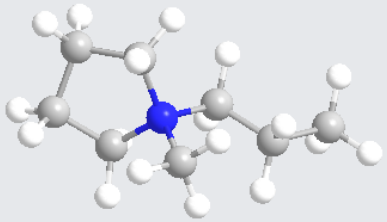
- Sais compostos por catiões orgânicos e



1-alquil-3-metilimidazólio

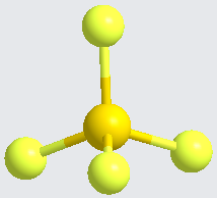


1-propil-3-metilpiridinio

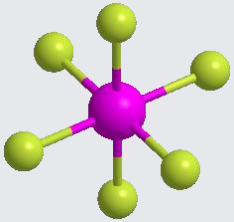


1-butil-1-metilpirroldinio

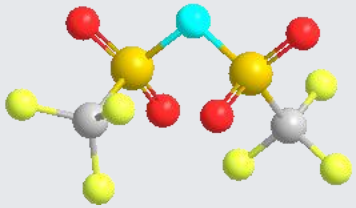
aniões orgânicos ou inorgânicos.



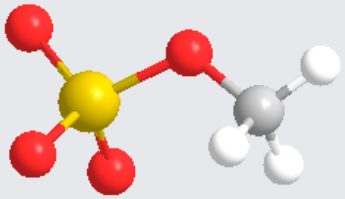
Tetrafluoroborato



Hexafluorofosfato



Bis(trifluorometilsulfonil)imida



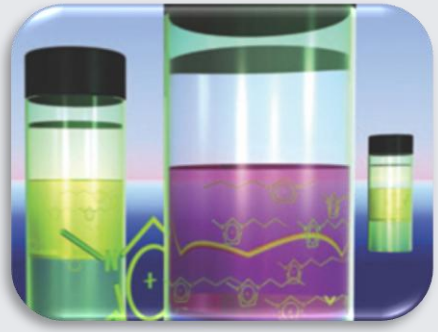
Sulfato de metilo

Introdução

Líquidos iónicos

Propriedades gerais

- Permanecem no estado líquido numa vasta gama de temperaturas
- Elevada estabilidade térmica
- Pressão de vapor desprezável
- Não inflamáveis e não voláteis
- Elevada capacidade de solvatação
- Condutividade elevada

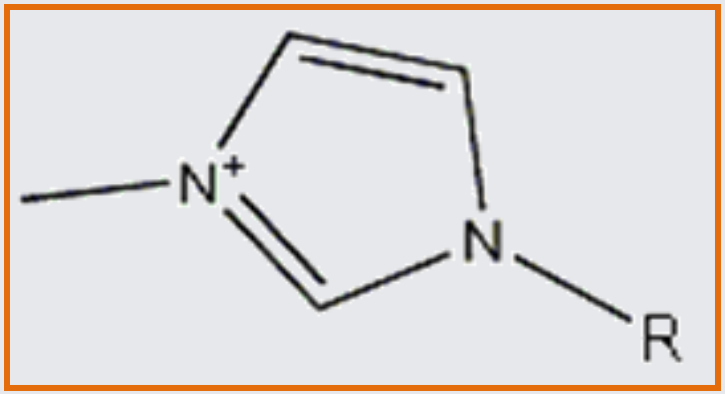


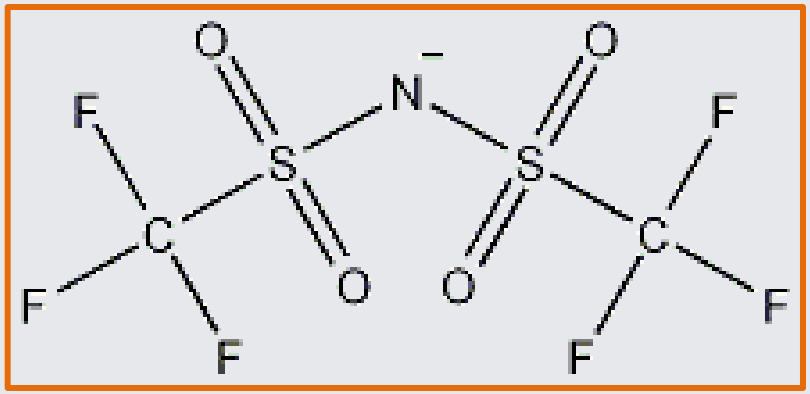
Aplicações

- Processos de separação
- Processos químicos
- Electrólitos e electroquímica
- Lubrificantes

➢Líquidos iónicos estudados:

$[C_n mim][NTf_2]$





$[C_2mim][NTf_2]$

Mr=0.391kg mol^{-1}

Tc= 1244.9K

$[C_3mim][NTf_2]$

Mr=0.405kg mol^{-1}

Tc = 1259.3K

$[C_4mim][NTf_2]$

Mr=0.491kg mol^{-1}

Tc = 1265.0K

$[C_5mim][NTf_2]$

Mr=0.433kg mol^{-1}

Tc = 1281.1K

$[C_6mim][NTf_2]$

Mr=0.447kg mol^{-1}

Tc = 1287.3K

$[C_7mim][NTf_2]$

Mr=0.461kg mol^{-1}

Tc = 1305.0K

$[C_8mim][NTf_2]$

Mr=0.475kg mol^{-1}

Tc = 1311.9K

Valderrama, J.O., Sanga, W.W., and Lazzus, J.A., Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. 47(4): p. 1318-1330.
Valderrama, J.O. and Robles, P.A., Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. 46(4): p. 1338-1344.

Modelo

▸Equação de Estado Cubic Plus Association

$$Z = Z^{físico} + Z^{associativo}$$

SRK EoS **Wertheim**

$$Z = \boxed{\frac{1}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1+b\rho)}} \boxed{-\frac{1}{2}\left(1+\rho\frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right)\sum_i x_i \sum_{A_i}\left(1-X_{A_i}\right)}$$

Kontogeorgis, G.M., Michelsen, M.L., Folas, G.K., Derawi, S., von Solms, N., and Stenby, E.H., *Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(14): p. 4855-4868.

Modelo

Equação de Estado Cubic Plus Association

SRK EoS

$$Z = \boxed{\frac{1}{1-\boxed{b}\rho} - \frac{a\rho}{RT(1+b\rho)}} - \frac{1}{2}\left(1+\rho\frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right)\sum_i x_i \sum_{A_i}\left(1-X_{A_i}\right)$$

$$a(T) = \boxed{a_0}\left[1+\boxed{c_1}\left(1-\sqrt{T_r}\right)\right]^2$$

- Para misturas:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \qquad b = \sum_i x_i b_i$$

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1-\boxed{k_{ij}}\right)$$

Kontogeorgis, G.M., Michelsen, M.L., Folas, G.K., Derawi, S., von Solms, N., and Stenby, E.H., *Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(14): p. 4855-4868.

Modelo

Equação de Estado Cubic Plus Association

Wertheim

$$Z = \frac{1}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1+b\rho)} - \frac{1}{2}\left(1+\rho\frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right)\sum_i x_i \sum_{A_i}\left(1-X_{A_i}\right)$$

$$X_{A_i} = \frac{1}{1+\rho\sum_j x_j \sum_{B_j} X_{B_j}\Delta^{A_iB_j}}$$

$$\Delta^{A_iB_j} = g(\rho)\left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{A_iB_j}}{RT}\right)-1\right]b_{ij}\beta^{A_iB_j}$$

$$g(\rho) = \frac{1}{1-1.9\eta}$$

$$\eta = \frac{1}{4}b\rho$$

Kontogeorgis, G.M., Michelsen, M.L., Folas, G.K., Derawi, S., von Solms, N., and Stenby, E.H., *Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(14): p. 4855-4868.

Modelo

Equação de Estado Cubic Plus Association

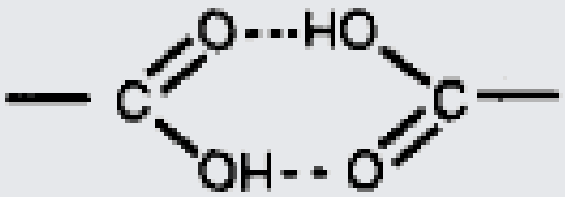
Wertheim

$$Z = \frac{1}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1+b\rho)} \boxed{-\frac{1}{2}\left(1+\rho\frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right)\sum_i x_i \sum_{A_i}\left(1-X_{A_i}\right)}$$

Esquemas de associação

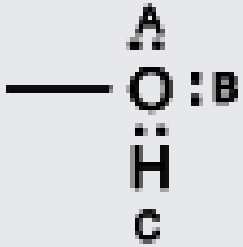
- Esquema 1A

Ácidos



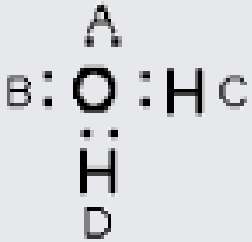
- Esquema 2B

Álcoois



- Esquema 4C

Água



• Kontogeorgis, G.M., Michelsen, M.L., Folas, G.K., Derawi, S., von Solms, N., and Stenby, E.H., *Ten years with the CPA (Cubic-Plus-Association) equation of state. Part 1. Pure compounds and self-associating systems.* Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006. **45**(14): p. 4855-4868.
• Huang, S.H. and Radosz, M., *Equation of State for small, large, polydisperse and associating molecules.* 1990. **29**: p. 2284.

Modelação de ELV para CO_2+LIs

▸Parâmetros da CPA para os compostos puros

- CO_2

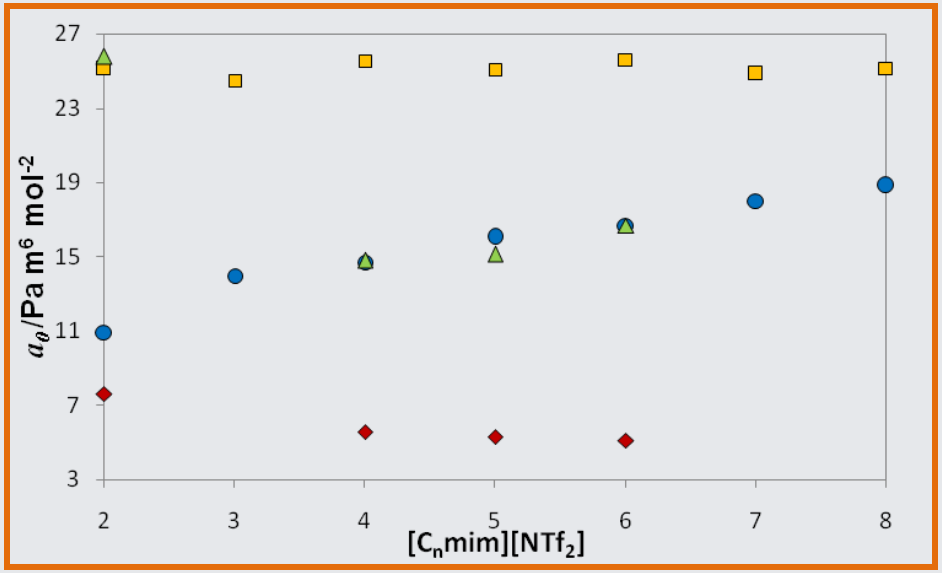
a_0 (Pa m^6 mol^{-2})	c_1	$b \times 10^4$ (m^3 mol^{-1})	%AAD P^σ	%AAD $\rho^{liq.}$
0.35	0.76	2.72	0.22	0.83

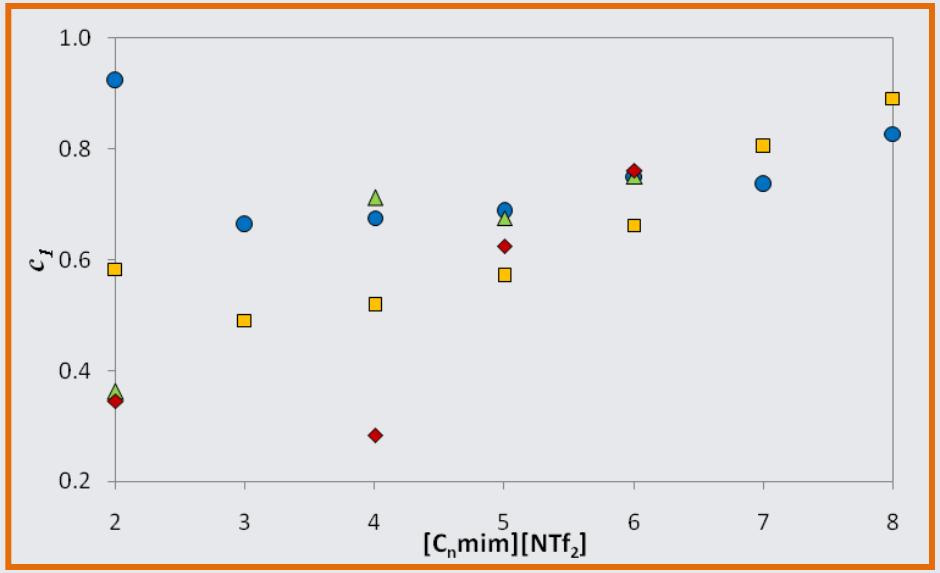
- $[C_n mim][NTf_2]$

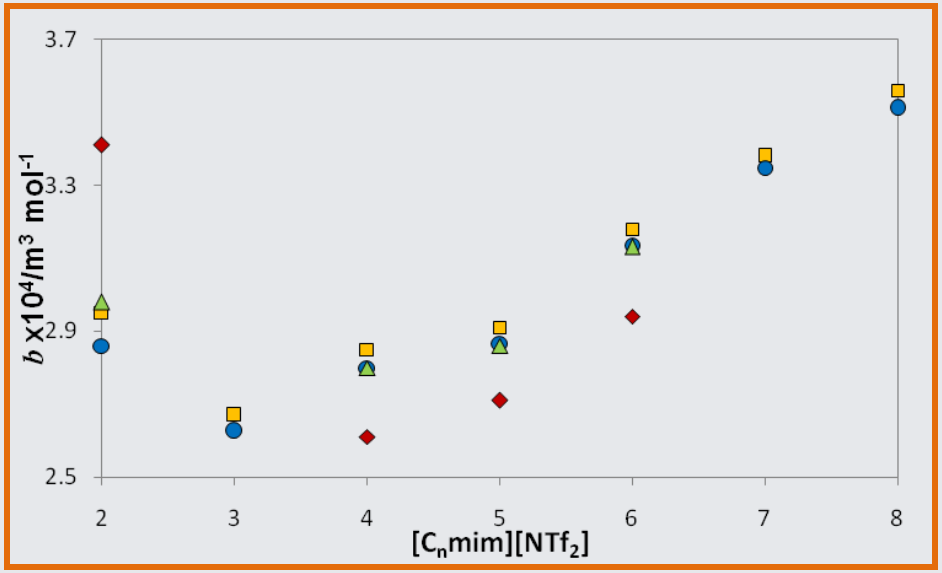
Esquema	Parâmetros da CPA	%AAD P^σ	%AAD $\rho^{liq.}$
Sem associação	a_0, c_1, b	1.55	0.92
1A	$a_0, c_1, b, \varepsilon, \beta$	0.90	0.82
2B		0.90	0.88
4C		0.24	0.55

Modelação de ELV para CO_2+LIs

▸Parâmetros da CPA para os compostos puros



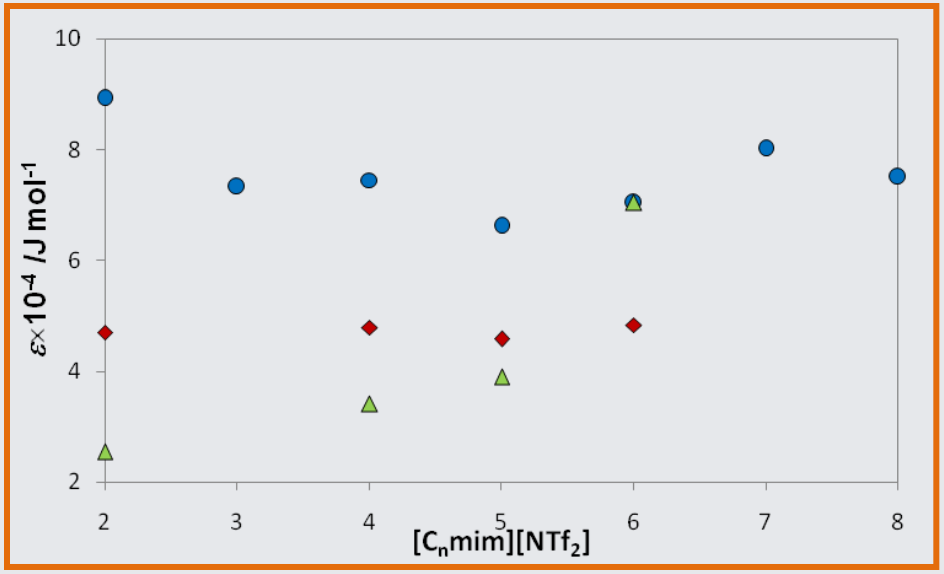


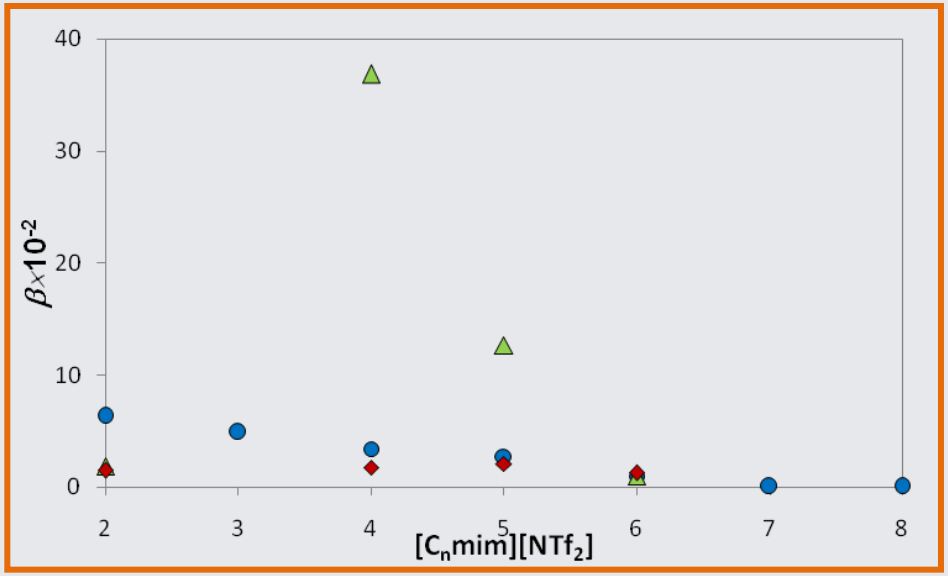


- Sem associação
- Esquema 1A
- Esquema 2B
- Esquema 4C

Modelação de ELV para CO_2+LIs

▸Parâmetros da CPA para os compostos puros





Esquema 1A

Esquema 2B

Esquema 4C

Modelação de ELV para CO_2+LIs

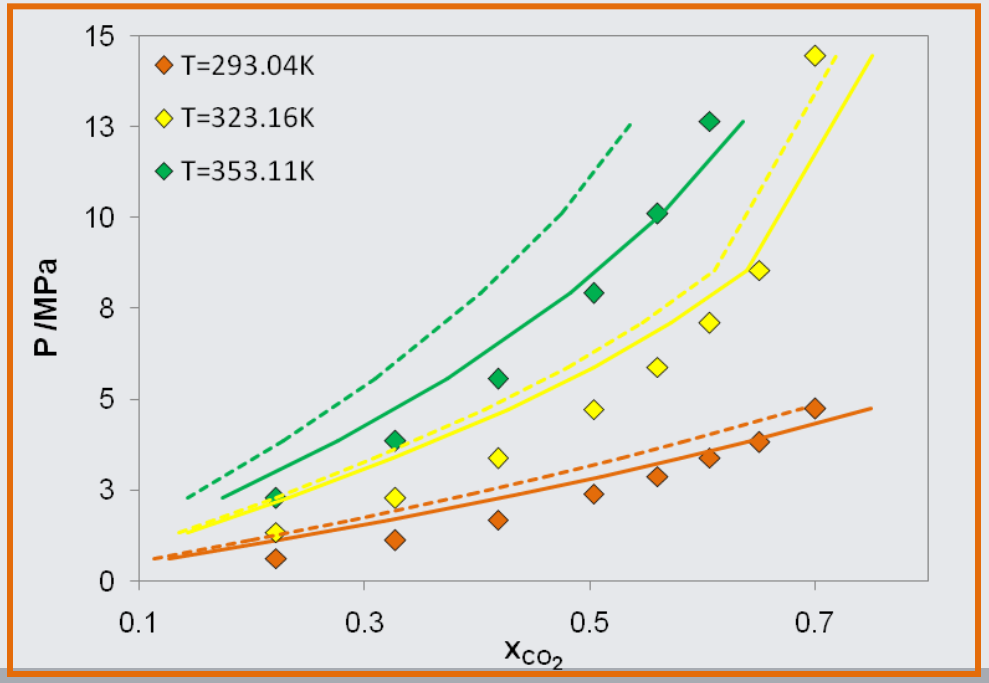
▸ Efeito do parâmetro de interacção binária, k_{ij}

- CO_2+[C_2mim][NTf_2], sem associação:

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j}\left(1 - k_{ij}\right)$$

Temperatura/K	%AAD k_{ij}=0 (- - -)	$kij \neq 0$ (—)	%AAD
293.04	22.94	-0.016	16.56
323.16	18.70	-0.009	15.84
353.11	23.00	-0.037	9.56

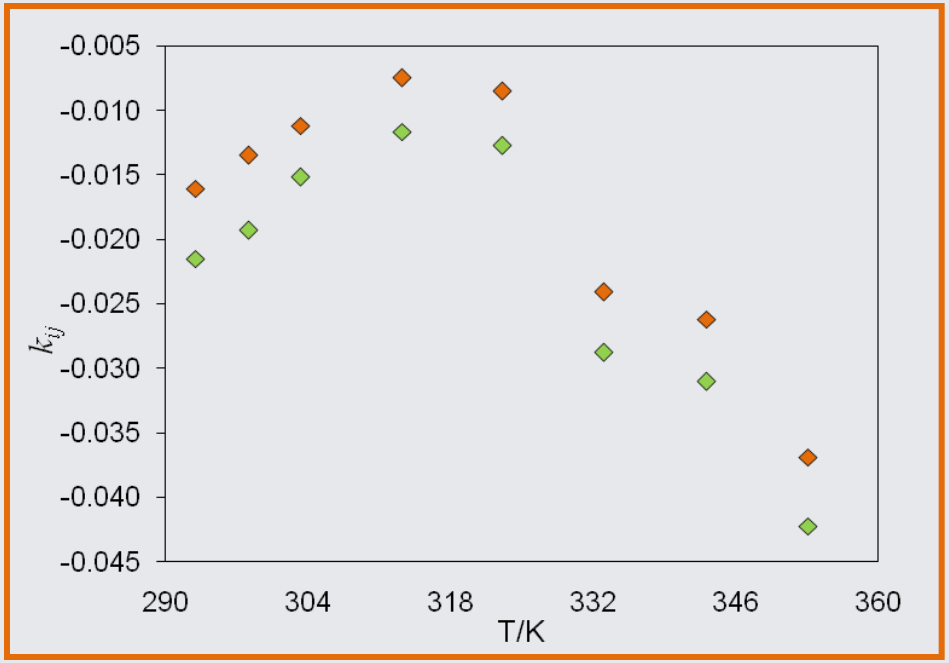
$$\%AAD = \frac{1}{NP}\sum_{i=1}^{NP} ABS\left[\frac{x_{\exp,i} - x_{calc,i}}{x_{\exp,i}}\right] \times 100$$



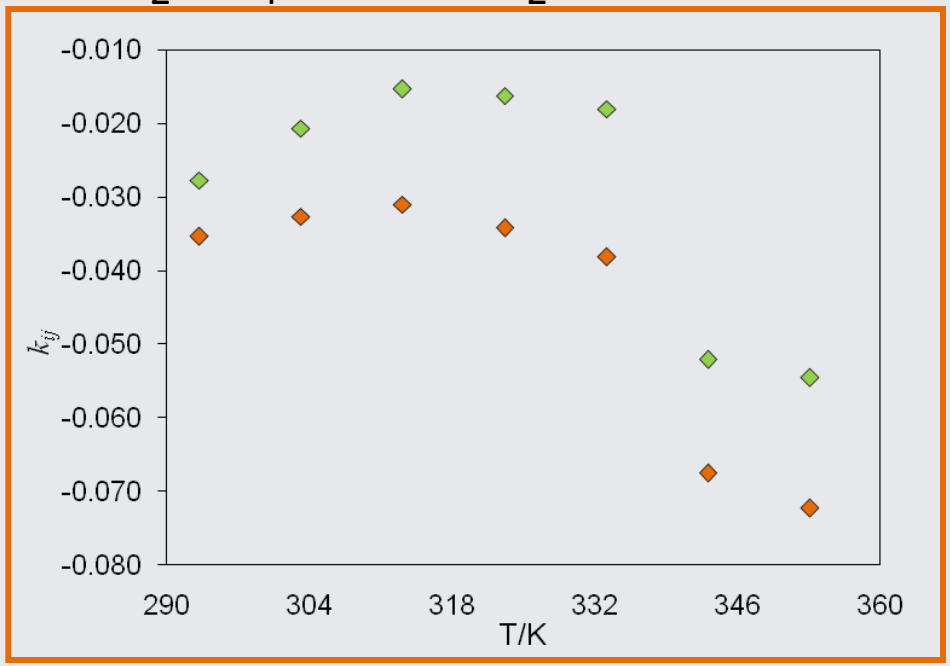
Modelação de ELV para CO_2+LIs

- k_{ij} *vs* temperatura

- CO_2+[C_2mim][NTf_2]:



- CO_2+[C_4mim][NTf_2]:



Sem associação

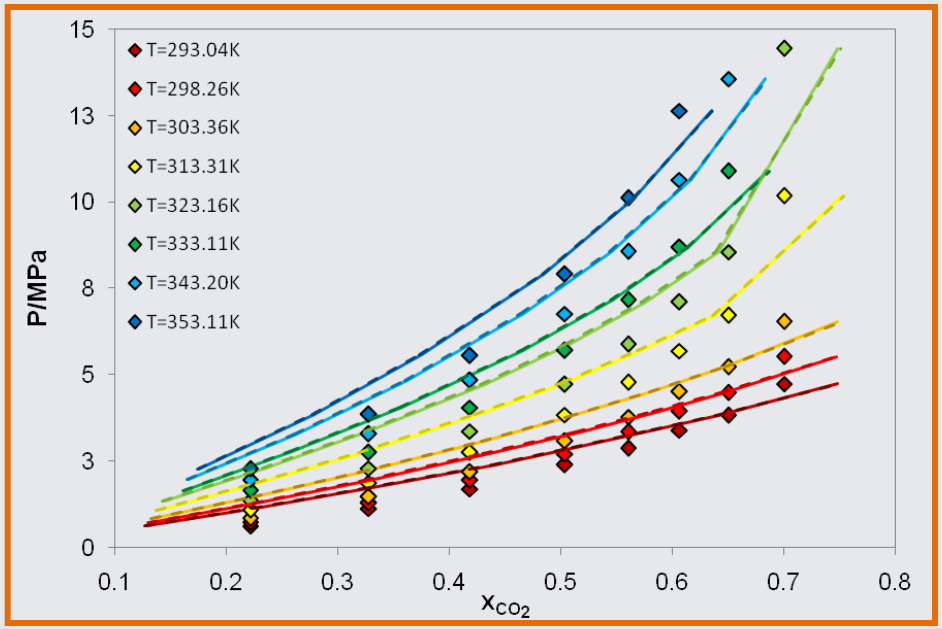
Esquema 2B

Modelação de ELV para CO_2+LIs

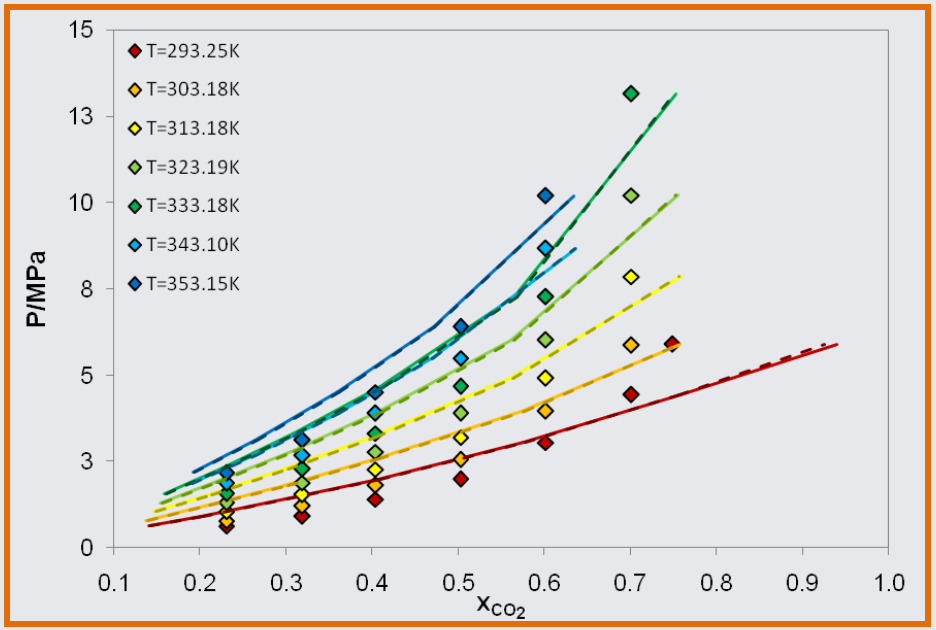
▸ Descrição do equilíbrio líquido vapor

Sistema	%AAD Global	
	Sem associação (- - -)	Esquema 2B (—)
CO_2+[C_2mim][NTf_2]	14.31	13.83
CO_2+[C_4mim][NTf_2]	17.86	18.50

- CO_2+[C_2mim][NTf_2]:



- CO_2+[C_4mim][NTf_2]:



Modelação de ELV para CO_2+LIs

- Descrição do equilíbrio líquido vapor

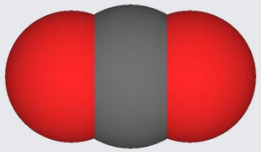
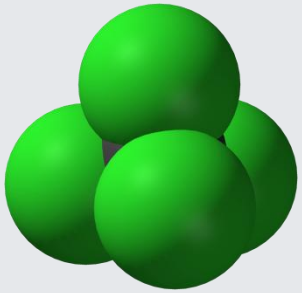
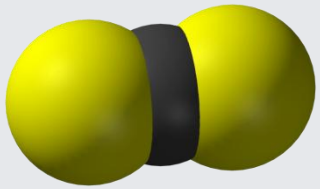
Sistema	%AAD Global	
	Sem associação	Esquema 2B
CO_2+[C_2mim][NTf_2]	14.31	13.83
CO_2+[C_4mim][NTf_2]	17.86	18.50

Sistema	k_{ij} Global		%AAD Global	
	Sem associação	Esquema 2B	Sem associação	Esquema 2B
CO_2+[C_2mim][NTf_2]	-0.013	-0.017	16.34	14.54
CO_2+[C_4mim][NTf_2]	-0.036	-0.021	20.88	23.33

Parte experimental

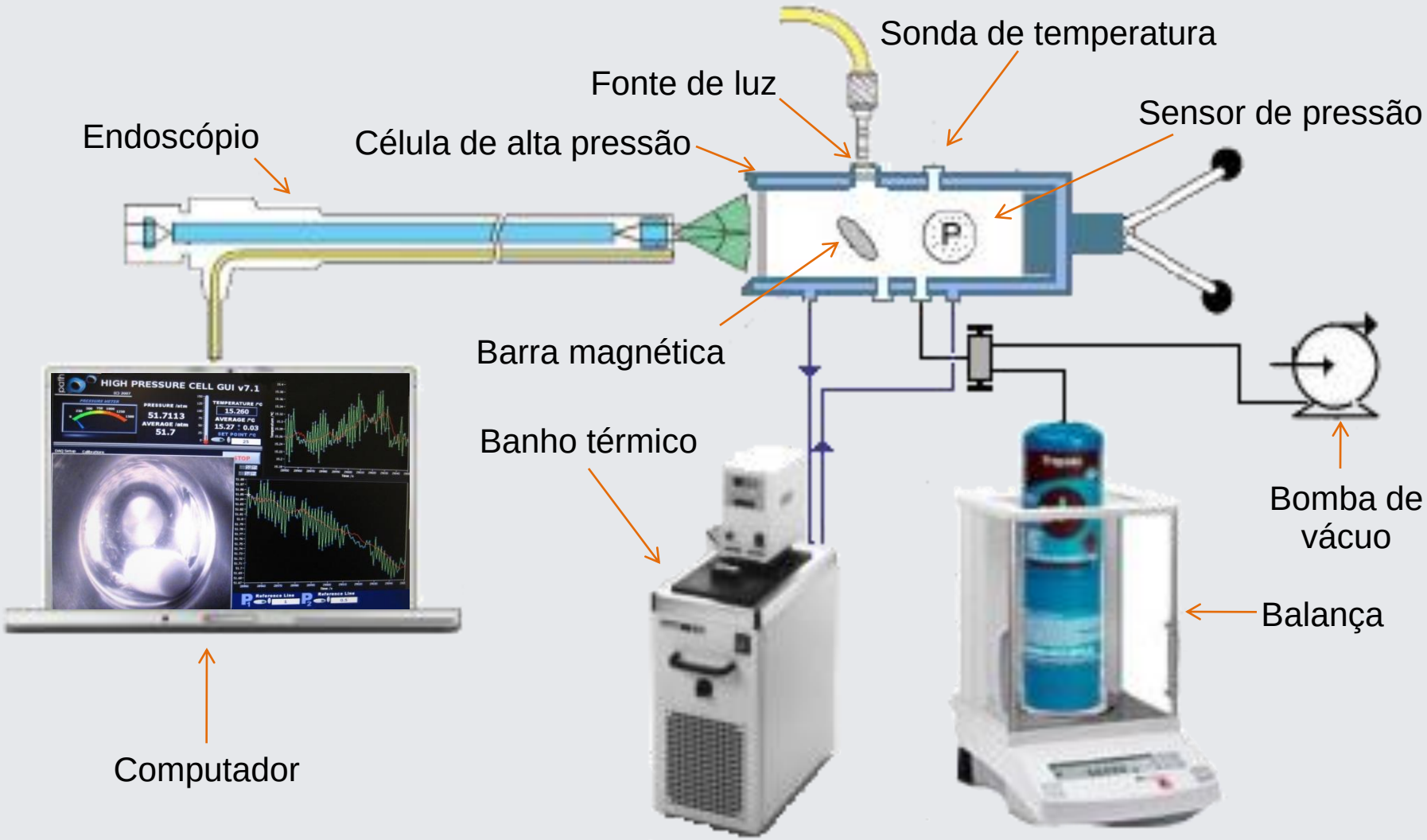
Medição da solubilidades

Compostos

Composto	Estrutura	M_r (kg mol^{-1})	T_c (K)	P_c (MPa)
CO_2		0.04401	304.21	7.38
CCl_4		0.15382	556.35	4.56
CS_2		0.07614	552.00	7.90

Parte experimental

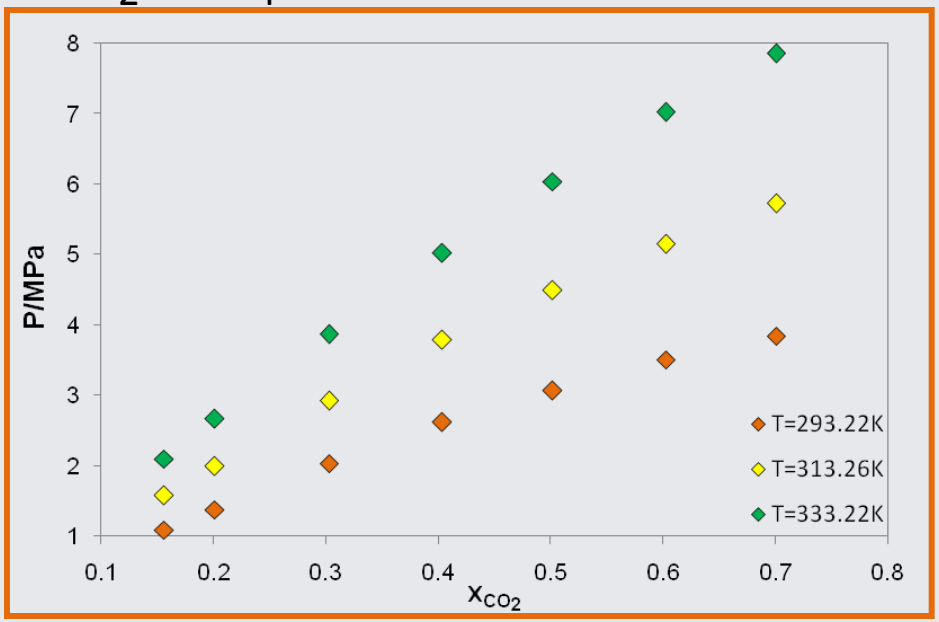
Esquema de montagem experimental



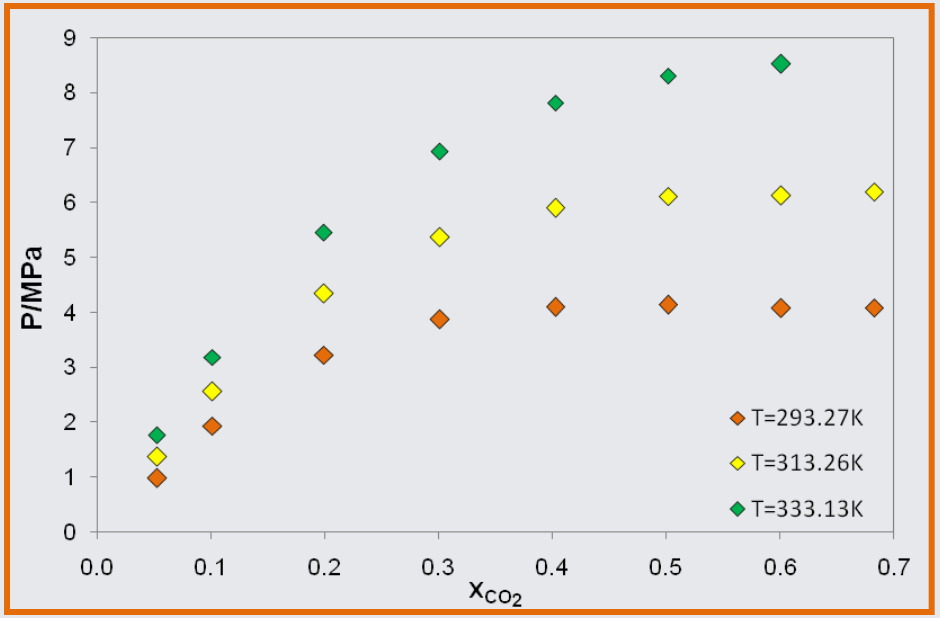
Parte experimental

▸Dados experimentais

- CO_2+CCl_4:



- CO_2+CS_2:



Modelação

▸Parâmetros da CPA para os componentes puros

- CO_2, CS_2 e CCl_4 compostos não-associativos → a_0, c_1, b

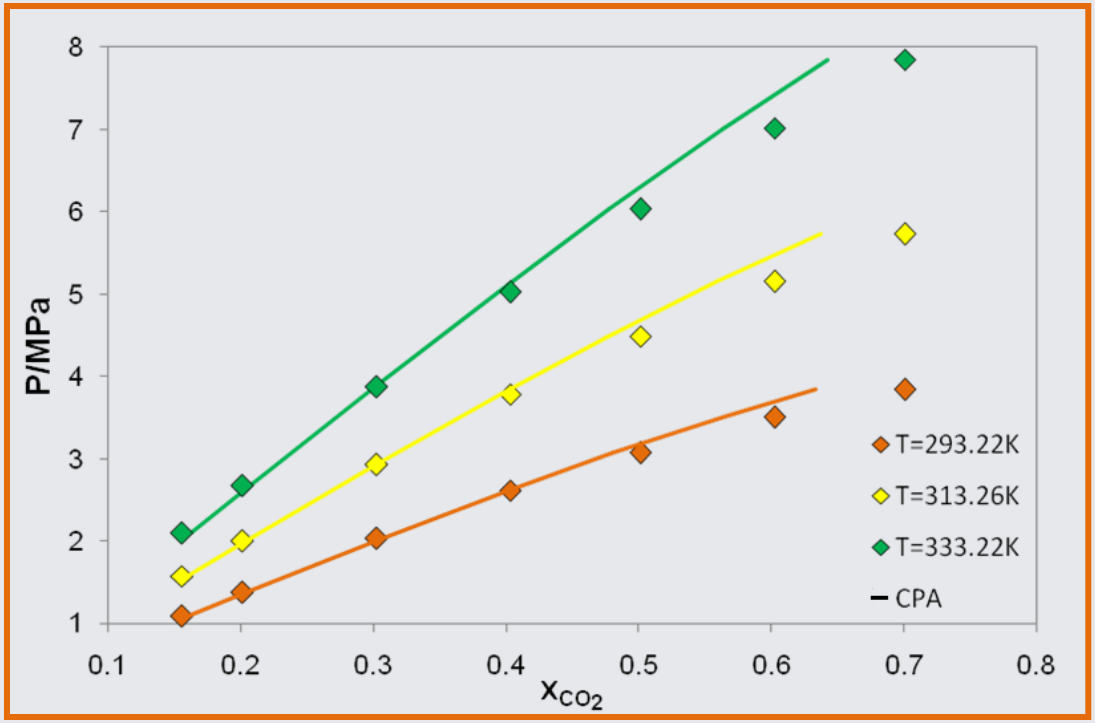
Componente	a_0 (Pa m^6 mol^{-2})	c_1	$b \times 10^4$ (m^3 mol^{-1})	%AAD P^σ	%AAD $\rho^{liq.}$
CO_2	0.35	0.76	2.72	0.22	0.83
CS_2	1.14	0.60	4.95	0.76	0.74
CCl_4	1.90	0.74	8.10	1.01	0.63

Modelação

▸Medição da solubilidade do dióxido de carbono

- Para CO_2+CCl_4:

Temperatura/K	k_{ij}	%AAD
293.22	0.075	3.81
313.26	0.087	3.89
333.22	0.093	4.13
Global %AAD		3.94

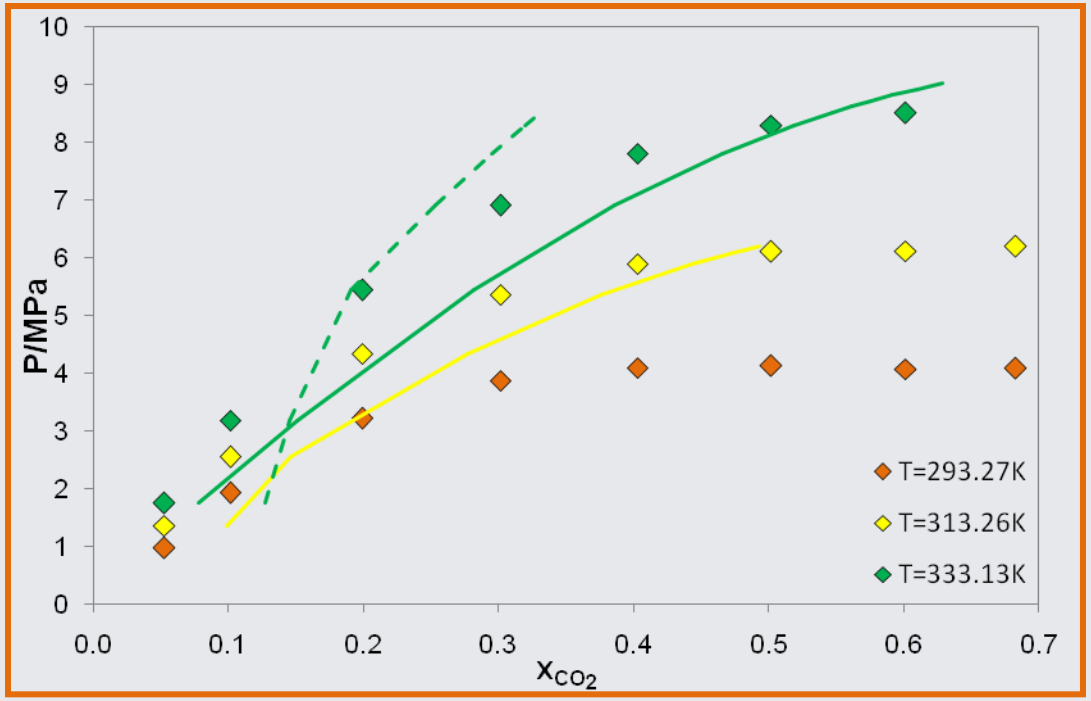


Modelação

▸Medição da solubilidade do dióxido de carbono

- Para CO_2+CS_2:

Abordagem	Temperatura/K	k_{ij}	%AAD
Uso das propriedades criticas	313.26	0.11	32.37
(—)	333.13	0.10	27.89
Ajuste da pressão de vapor e densidade (- - -)	333.13	0.18	44.58



Conclusões

➢ CO_2+[$C_n$mim][NTf_2]:

- Aplicação da equação de estado CPA pela primeira vez.

- O CO_2 foi considerado não-associativo. Os líquidos iónicos foram abordados como não-associativos e auto-associativos, considerando-se os esquemas 1A, 2B e 4C.

- Parâmetros da CPA estimados, através da regressão simultânea da pressão de vapor e da densidade, obtendo-se óptimos resultados com %AAD global inferiores a 1%, apesar de serem um pouco superiores ao esperado.

- Boa descrição dos dados experimentais de ELV dos sistemas CO_2+Lis, com %AAD global inferior a 20%. Não se verifica uma diferença significativa nos resultados quando a auto-associação dos Lis é considerada.

- Boa descrição dos dados experimentais de ELV dos sistemas CO_2+Lis com o ajuste de um k_{ij} global independente da temperatura.

Conclusões

➢ CO_2+CCl_4 e CO_2+CS_2 :

- Mediação da solubilidade do CO_2 em CS_2 e CCl_4 numa célula de alta pressão.
- O CO_2 ,CS_2 e CCl_4 foram considerados compostos não-associativos.
- Parâmetros da CPA estimados, através da regressão simultânea da pressão de vapor e da densidade, obtendo-se óptimos resultados com %AAD global inferiores a 1%, apesar de serem um pouco superiores ao esperado.
- Boa descrição dos dados experimentais de equilíbrio líquido vapor dos sistemas CO_2+ CCl_4, com %AAD igual 3.94%.

Conclusões

➢Trabalho futuro:

- Optimização dos parâmetros da CPA para os Lis.
- Aplicação da CPA utilizando valores constantes dos parâmetros.
- Modelação dos dados experimentais de ELV para CO_2+Lis com a equação de estado SRK.
- Medição e modelação de ELV para outros sistemas CO_2+Lis.
- Medição da solubilidade do CO_2 no CS_2 para confirmar os dados experimentais obtidos.