PATh

Purificação de Biogás usando líquidos iónicos como absorvente

Vânia Martins

20/07/12

universidade de aveiro

Orientador: Prof. Doutor João A. P. Coutinho

Co-orientador: Doutor Pedro Carvalho

Sumário

PATh

1. Introdução

2. Materiais utilizados

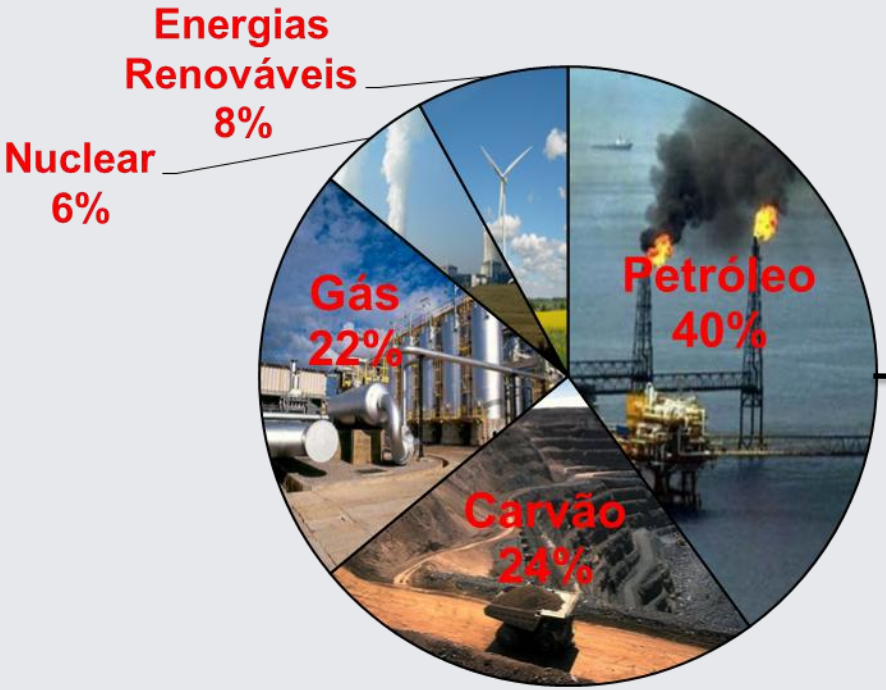
3. Equipamento experimental

4. Equilíbrio gás – líquido a alta pressão

5. Solubilidade do CO_2 em solventes não voláteis

6. Conclusão

1. Introdução – Combustíveis Fósseis



Problemas ambientais: destruição da camada do ozono, aquecimento global, degradação da qualidade do ar, chuvas ácidas…

"29 biliões de toneladas de dióxido de carbono são libertadas para o ar durante um ano"

1. Introdução – Biogás

Obtém-se a partir da degradação biológica da biomassa – **renovável**.

Tabela 1: Constituição típica do biogás. Adaptado de Mokhatab *et al*.

Nome	Fórmula	Volume (%)
Metano	CH_4	>85
Etano	C_2H_6	3-8
Propano	C_3H_8	1-2
Butano	C_4H_{10}	<1
Pentano	C_5H_{12}	<1
Dióxido de Carbono	CO_2	1-2
Hidreto de enxofre	H_2S	<1
Azoto	N_2	1-5
Hélio	He	<0.5
Oxigénio	O_2	<0.5
Óxido Nitroso	N_2O	<0.5

1. Introdução – Biogás

Comparando com os combustíveis fósseis, o biogás liberta **menos emissões de poluentes**.

Impurezas

- dióxido de carbono;
- hélio;
- oxigénio;
- água.

1. Introdução – Captura do CO_2

Técnicas de purificação existentes:

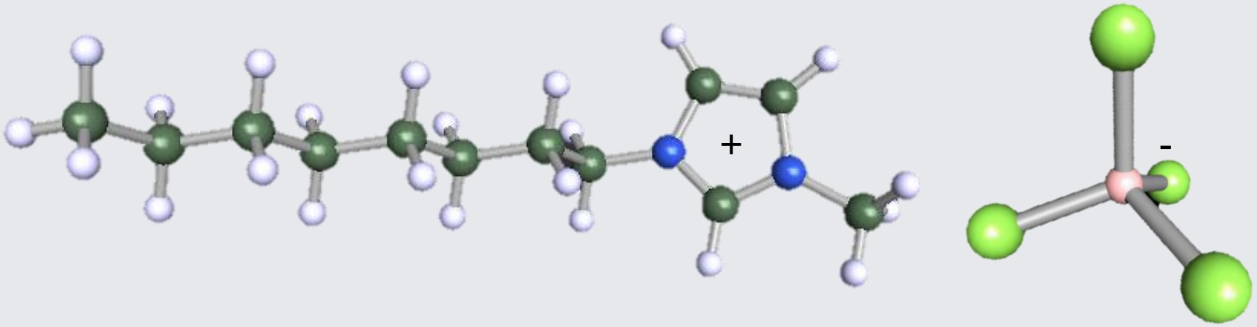
- Membranas poliméricas
- Fibras ocas de poliamida
- Peneiros moleculares
- **Absorção** → *Desvantagens*:
  - Regeneração dos solventes;
  - Perda de solvente para a corrente de gás.

↓ *Alternativa*

Líquidos Iónicos

O que são os líquidos iónicos (LIs)?

- Sais no estado líquidos à temperatura ambiente;



- Constituídos por um catião orgânico bastante volumoso e o anião pode ser de natureza orgânica ou inorgânica;
- Propriedades controladas pela seleção do anião e do catião.

1. Introdução – Líquidos Iónicos

PATh

Propriedades dos LIs:

- Pressão de vapor desprezável;
- Boa capacidade de solvatação;
- Grande potencialidade em processos de extração;
- Elevada estabilidade eletroquímica;
- Excelente estabilidade térmica;
- Não são inflamáveis.

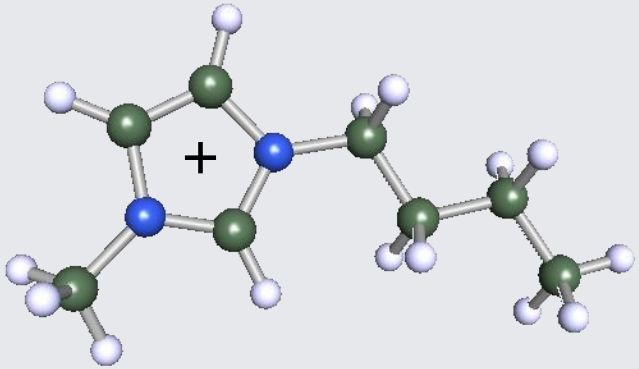
Objetivos

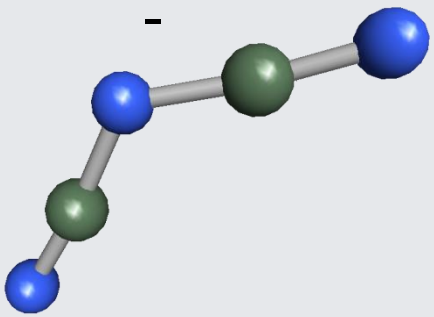
PATh

- Estudar a formação dos clatratos de gás;
- Determinação do equilíbrio líquido vapor a alta pressão;
- Estudar a solubilidade do CO_2 em solventes não voláteis usando uma correlação experimental.

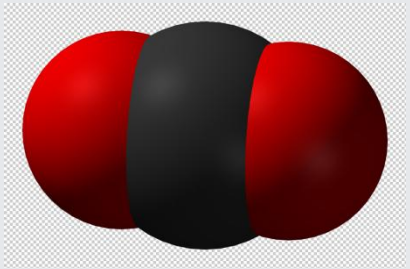
2. Líquido iónico e gases

- Líquido iónico: Dicianamida de1-Butil-3-Metilimidazólio

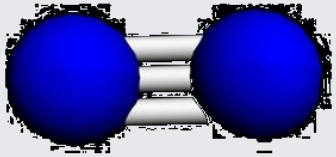




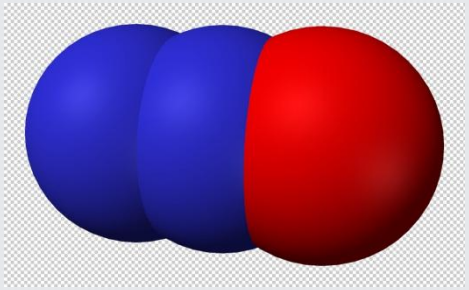
- Gases



CO_2



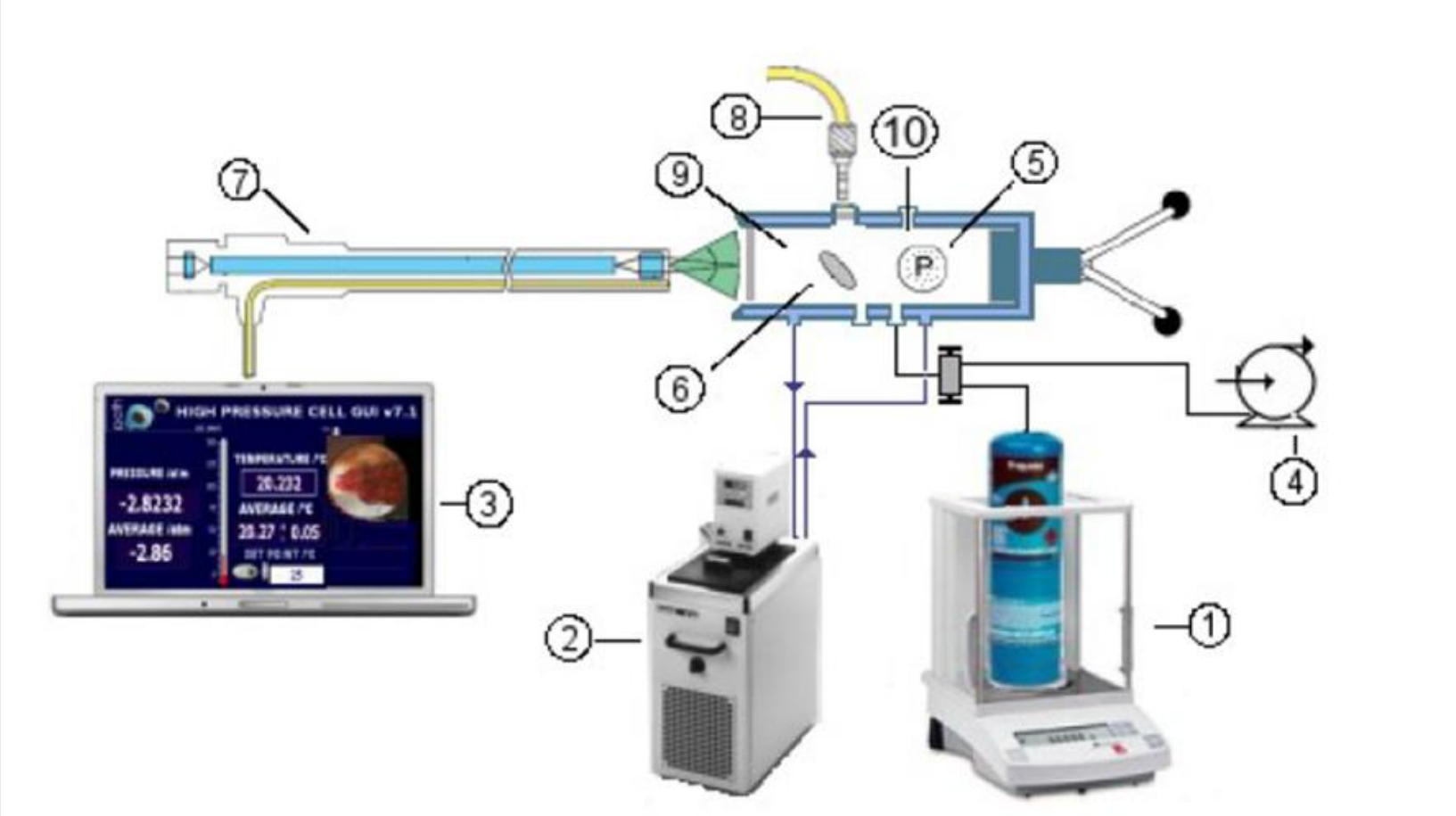
N_2



N_2O

3. Equipamento Experimental

3.1. Descrição da célula de alta pressão

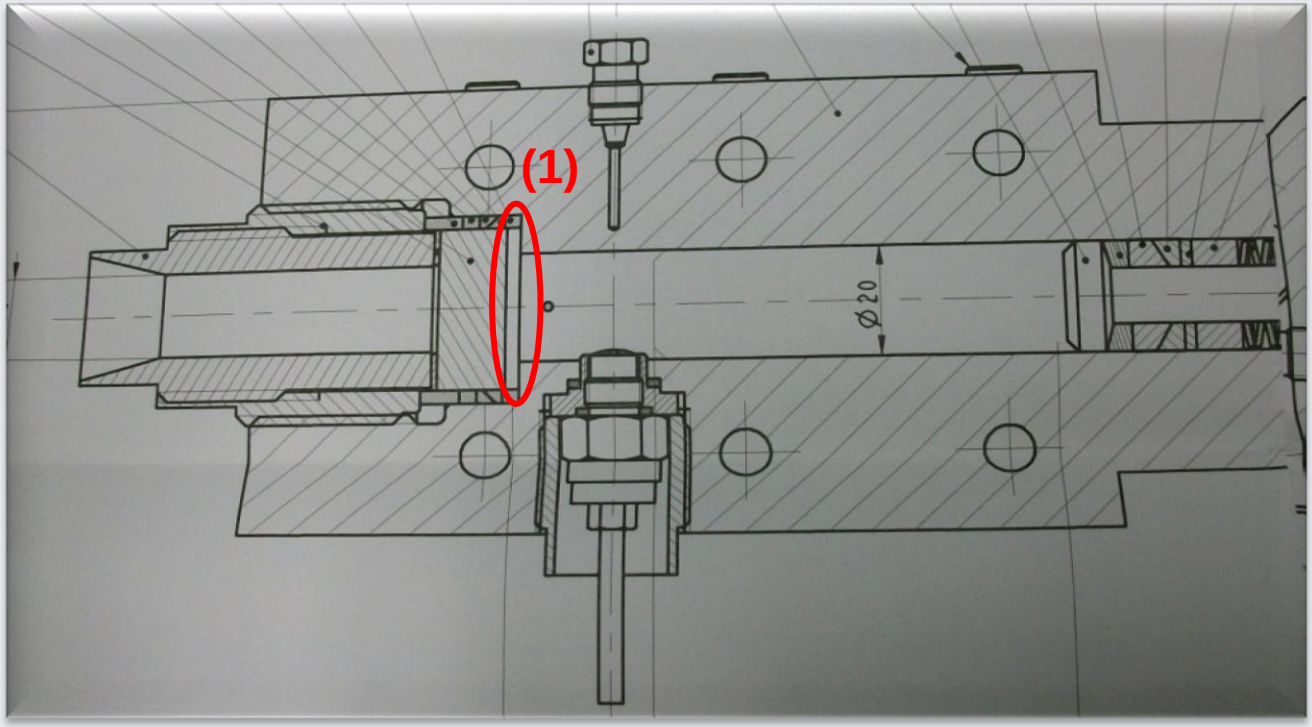


1 – Balança analítica; **2** – Banho termorregulado; **3** – Computador para visualizar as imagens obtidas pela câmara de vídeo; **4** – Bomba de vácuo; **5** – Sensor de pressão; **6** – Barra magnética; **7** – Câmara de vídeo; **8** – Fibra ótica; **9** – Volume variável do interior da célula; **10** – Termómetro.

3.2. Problemas e vantagens da célula de alta pressão

PATh

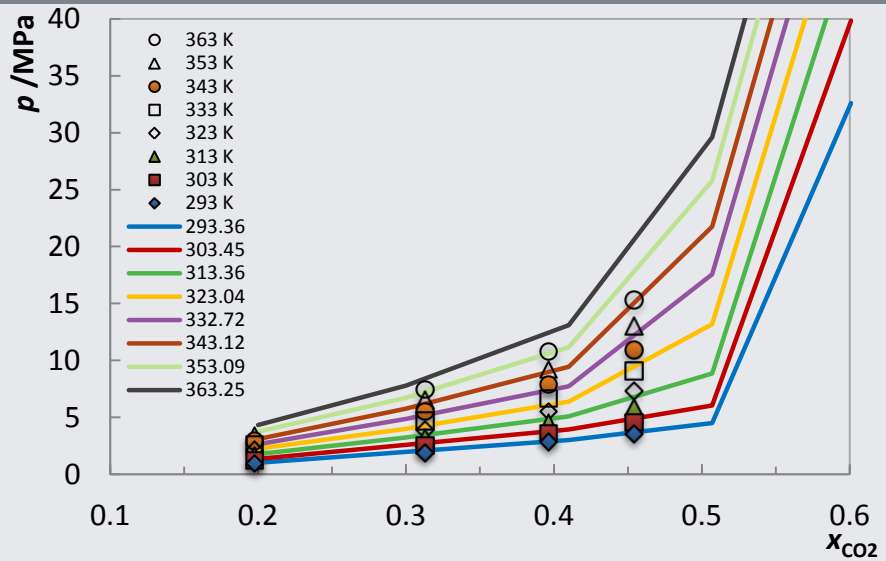
- Célula composta em hastelloy;
- Inclui conta voltas;
- Apresenta um espaço morto (1).



4. Equilíbrio líquido vapor a alta pressão

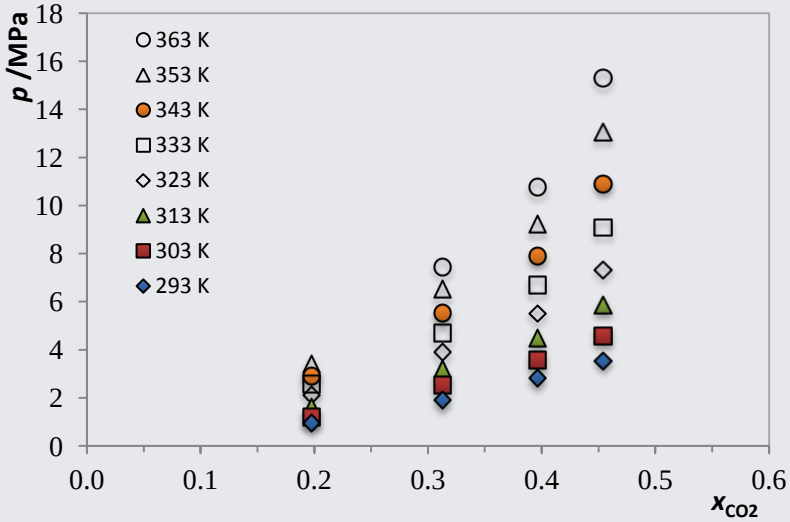
4.1. Equilíbrio de Fases do CO_2 em Dicianamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio

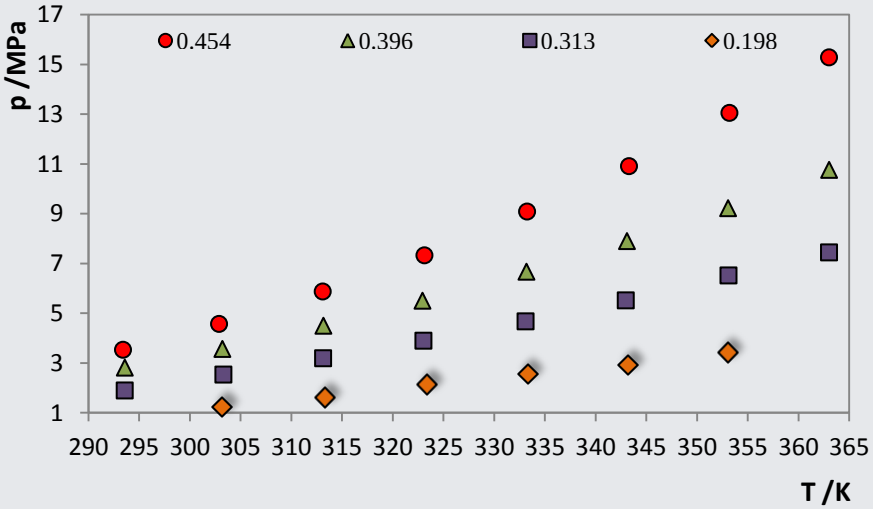
PATh



$T \in [293 - 363]K$
$P \in [0.954 - 16]$ MPa
$x \in [0.1 - 0.5]$

$$\uparrow T \text{ e } \uparrow x \rightarrow \uparrow P$$





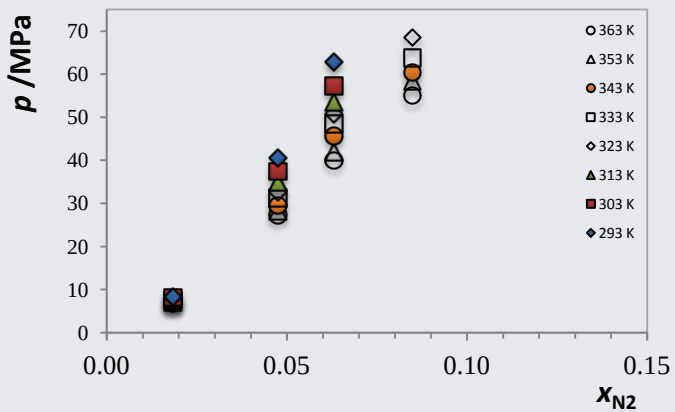
Carvalho *et al*. J. of Supercritical Fluids 50 (2009) 105–111

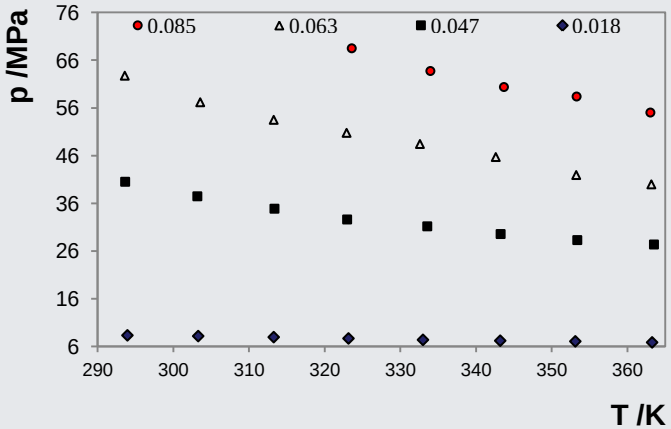
4. Equilíbrio líquido vapor a alta pressão

4.2. Equilíbrio de Fases de gases em Dicianamida de 1-Butil-3-Metilimidazólio

PATh

N_2

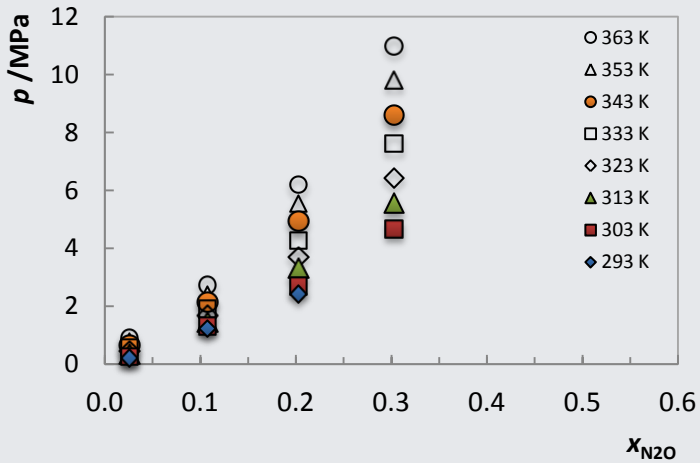


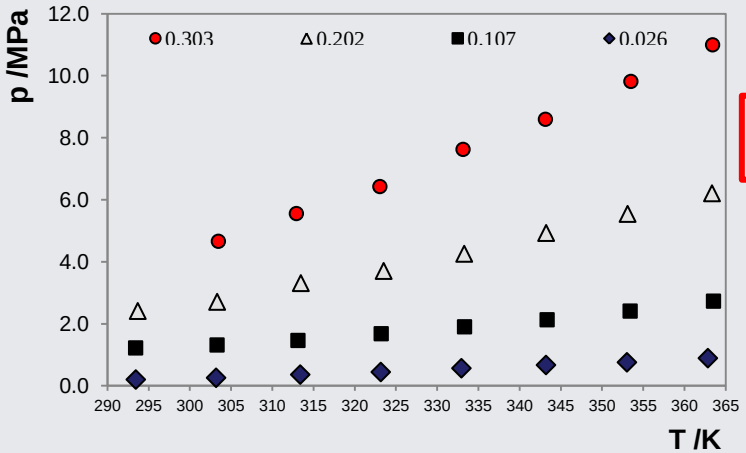


$$\boxed{\uparrow T \text{ e } \uparrow x \rightarrow \downarrow P}$$

$T \in [293 - 363]$;
$P \in [5 - 70]$MPa;
$x \in [0.018 - 0.085]$

N_2O





$$\boxed{\uparrow T \text{ e } \uparrow x \rightarrow \uparrow P}$$

$T \in [293 - 363]$;
$P \in [0.2 - 12]$MPa;
$x \in [0.02 - 0.4]$

4. Equilíbrio líquido vapor a alta pressão

4.3. Seletividades

PATh

$$\alpha_{ij} = \frac{H_j}{H_i}$$

$$H_{12}(T,P) = \lim_{x \to 0} \frac{f_i}{x_1}$$

	CO_2/N_2	N_2O/N_2
$[C_6mpy][NTf_2]$	103.4	-
[C4mim][N(CN)$_2$]	74.9	29.9
$[C_2mim][N(CN)_2]$	57	-
$[C_2mim][BF_4]$	44	-
$[C_2mim][CF_3SO_3]$	40.5	-
$[C_4mim][PF_6]$	26	-
$[C_2mim][NTf_2]$	24 23	-
$[C_4mim]$[BETI]	16.7	-
$[P_{(14)444}]$[DBS]	16	-
$[P_{2444}]$[DEP]	15	-
$[C_6mim][NTf_2]$	15	-
$[P_{(14)666}][N(CN)_2]$	14	-
$[P_{(14)666}][NTf_2]$	11	-
$[C_4mim]$[eFAP]	9.7	10.2

$[C_4mim]$[BETI] – bis(perfluoretil(sulfonil))amida de 1-butil-3-metilimidazólio

$[P_{(14)444}]$[DBS] – dodecilbenzenosulfonato de tributil(tetradecil) fosfónio

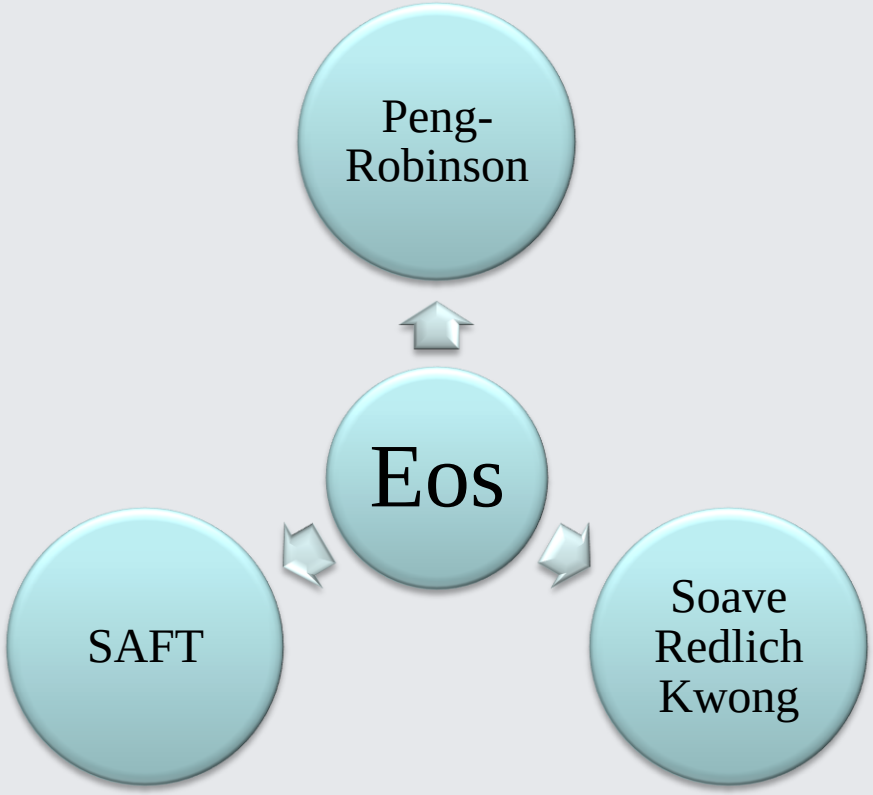
$[P_{2444}]$[DEP] – dietilfosfato tributil(etil)fosfónio

$[C_4mim]$[eFAP] – tri(pentafluoretil)trifluorfosfato de 1-butil-3-metilimidazólio

*Lang *et al.* 19(2001) 203-209; Almantariotis *et al.*(2012); Scovazzo *et al.* 327(2009) 41-48; Ferguson *et al.* 46(2007) 1369-1374; Morgan *et al.* 44(2005) 4815-4823.

5. Solubilidade do CO_2 em solventes não voláteis

Métodos utilizados para estimar a solubilidade de CO_2 em solventes não voláteis, como por exemplo:

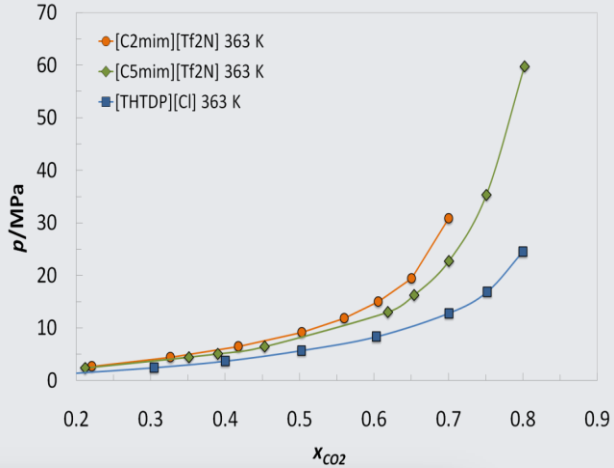


Problemas?!

- Falta de propriedades criticas;
- Métodos complexos;
- Quando não existem dados experimentais pode ser impossível aplicar as Eos.

5. Solubilidade do CO_2 em solventes não voláteis

$$P(MPa) = m(^{mol}/_{kg}) \times e^{(6.8591 - \frac{2004.3}{T(K)})}$$

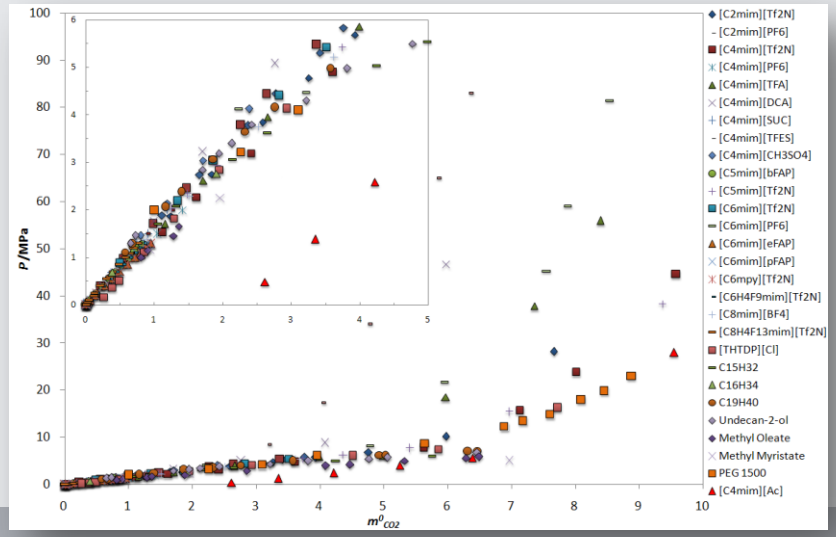


Esta correlação é válida para:

- Pressões até aos 5 MPa;
- $T \in [298 - 363]\ K$;
- Molalidades até aos 3 $mol_{CO_2}/Kg_{solvente}$.

Foi então aplicada a:

- Dados recente de líquidos iónicos;
- Óleos vegetais;
- Alcanos pesados;
- Silicones.

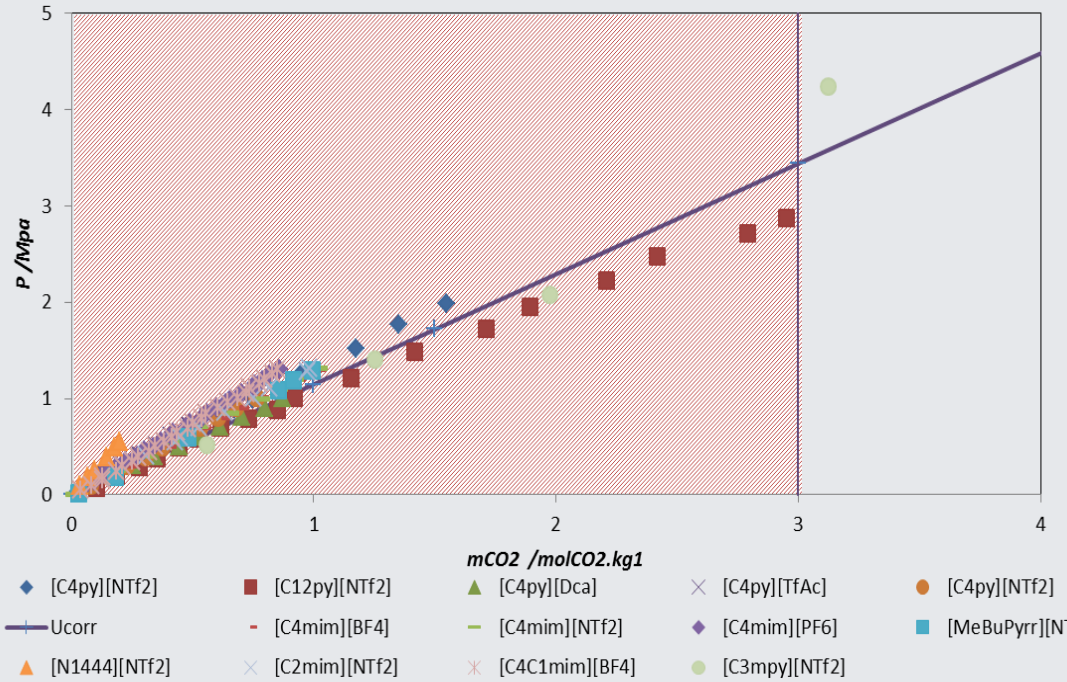


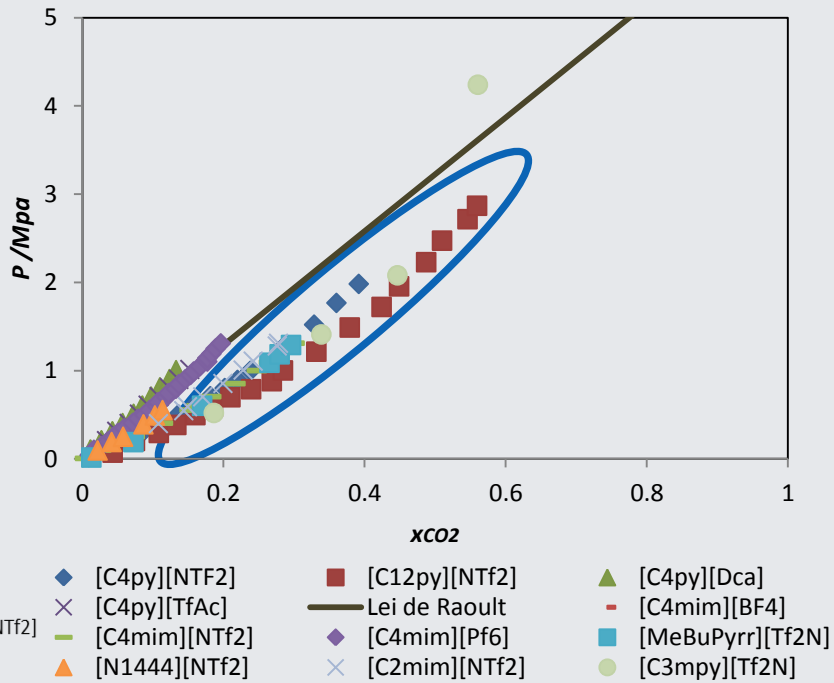
*Carvalho *et al*. 4(2010) 1948-7185

5. Solubilidade do CO_2 em solventes não voláteis

PATh

5.1. Líquidos iónicos



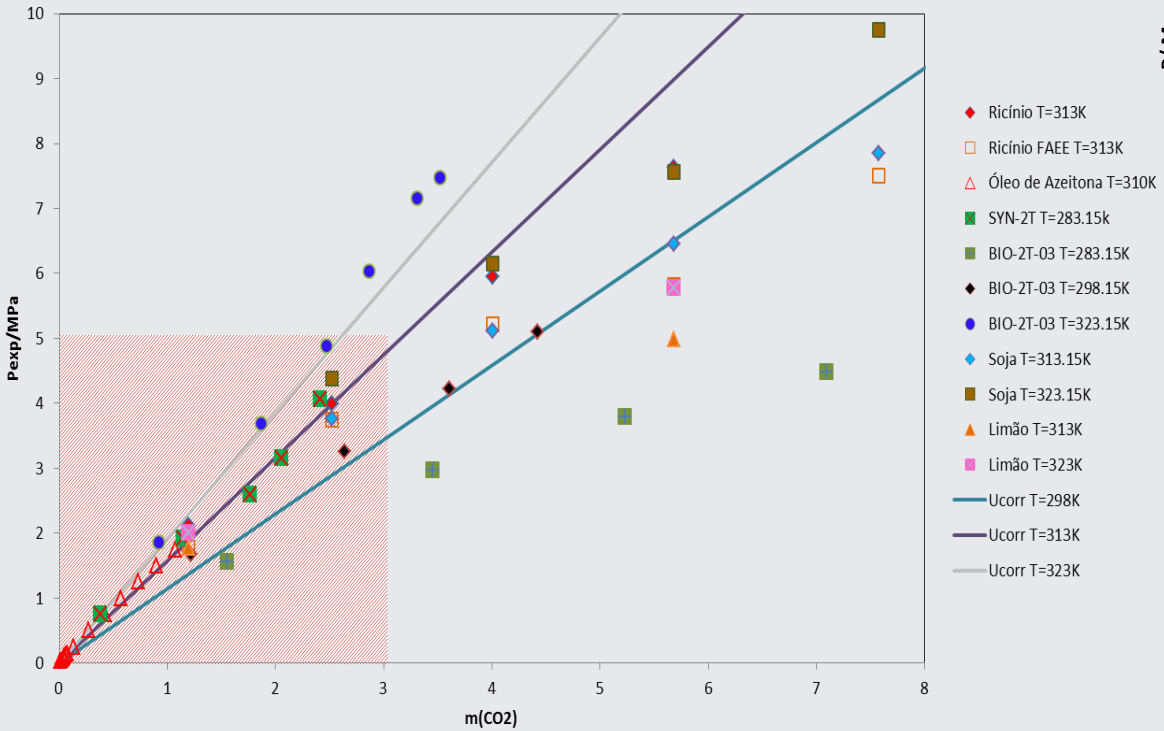


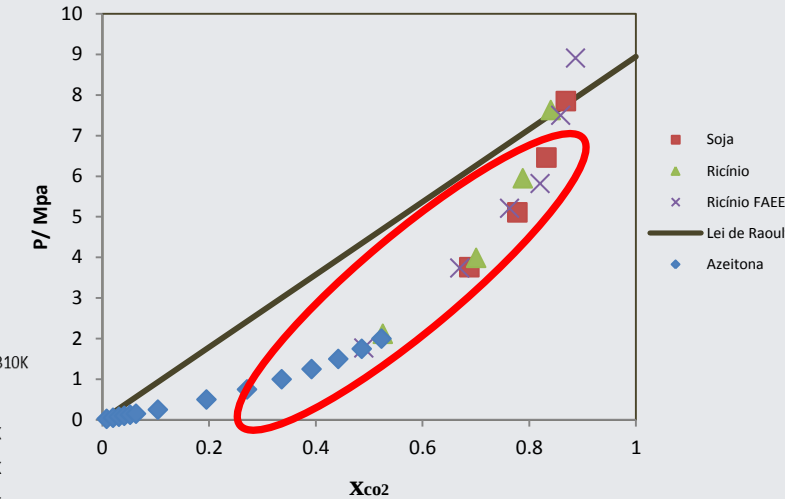
*Yunus *et al*. 189(2012) 94-100; Anthony *et al*. 109(2005) 6366-6374; Kim *et al*. 228(2005) 439-445; Kim *et al*. (2012); Muldoon *et al*. 111(2007) 9001-9009.

5. Solubilidade do CO_2 em solventes não voláteis

PATh

5.2. Óleos Vegetais





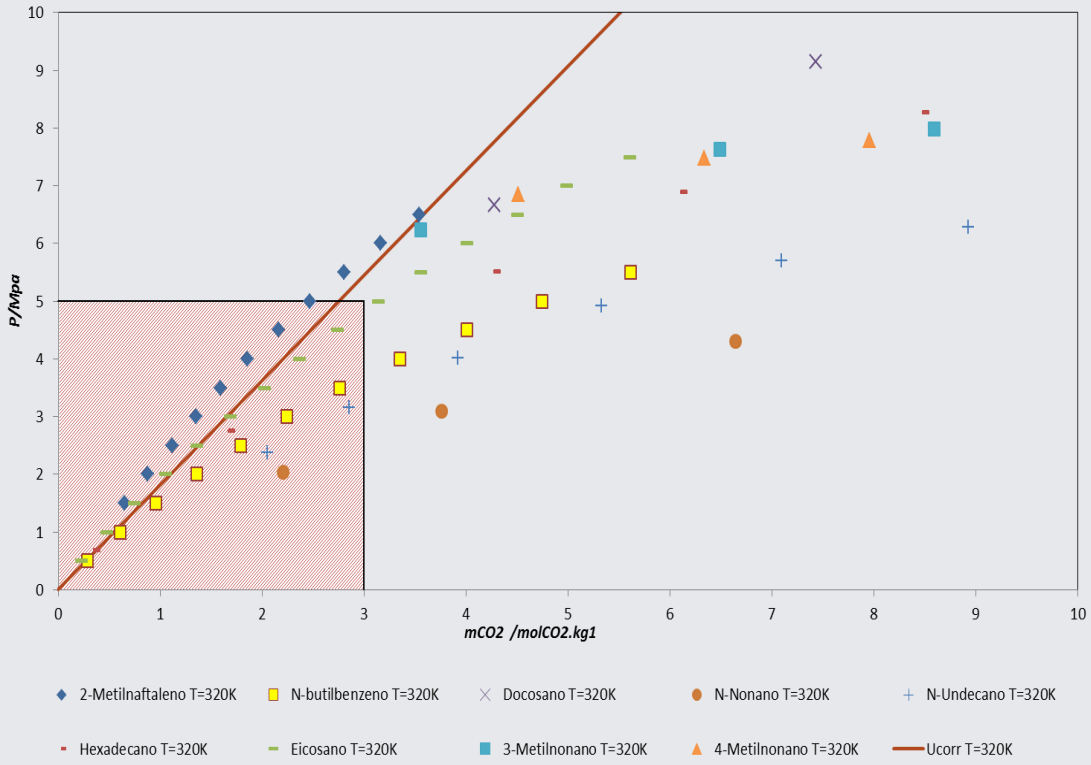
Óleo Vegetal	Massa molecular (g/mol)
Ricínio	925.9
Limão	137.9
Ricínio FAEE	802.8
Soja	871.9

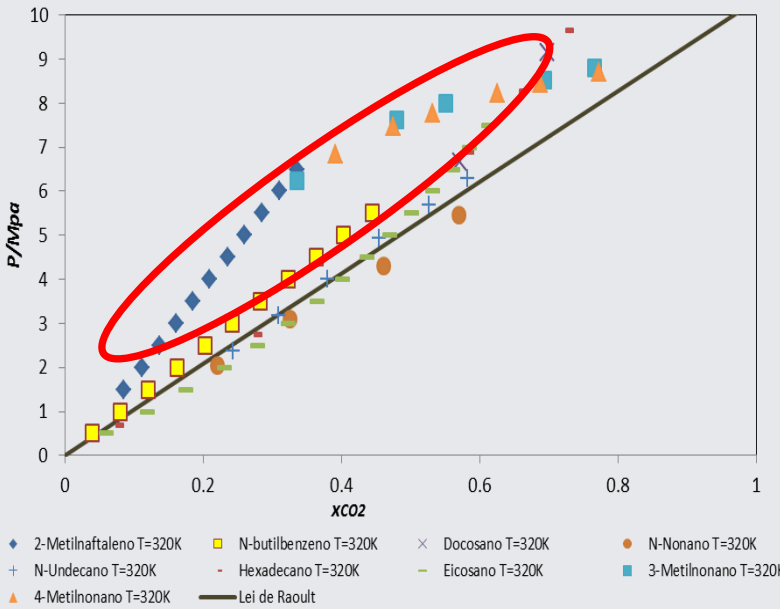
*Ndiaye 37(2006) 29-37; Regueira 68(2012) 123-130; Fuente 175(2000) 45-52; Yokozeki 305(2011) 127-130.

5. Solubilidade do CO_2 em solventes não voláteis

PATh

5.3. Alcanos



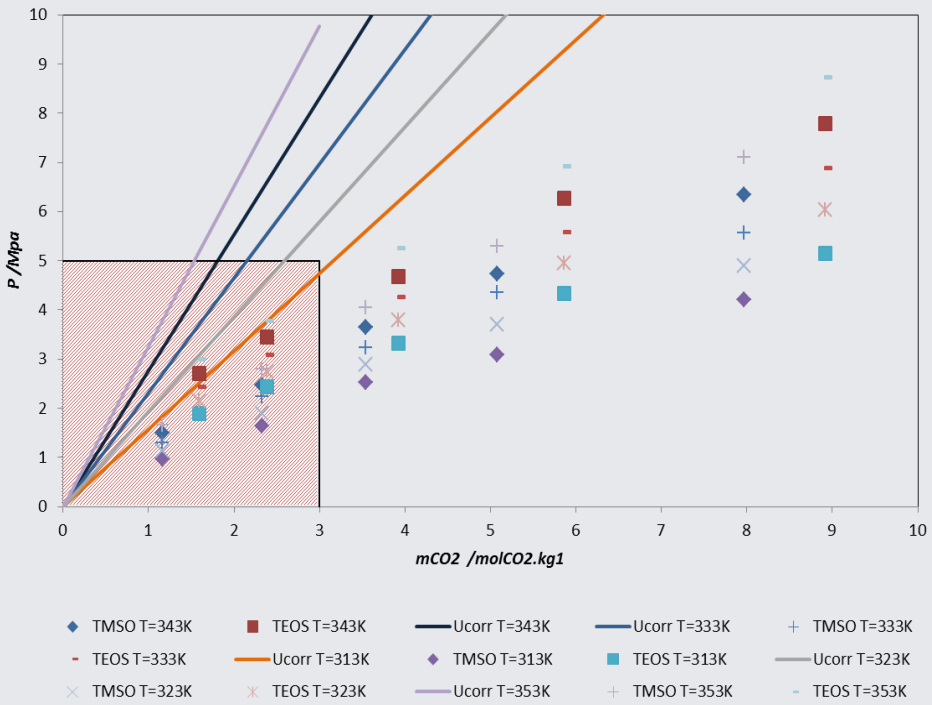


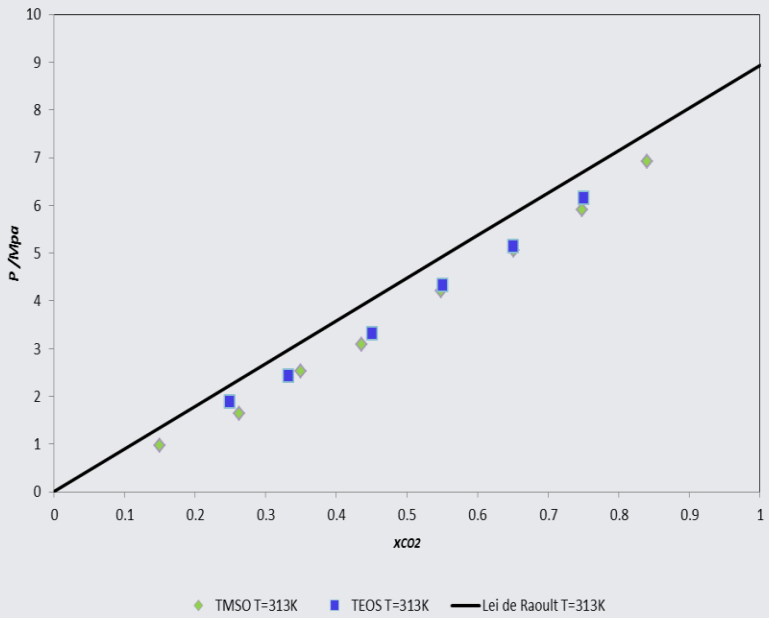
*Tanaka *et al*. 38(1993) 386-388; Zamudio *et al*. 58(2011) 330-342; Camachu *et al*. 259(2007) 45-50; Sato *et al*. 147(1998) 181-193; Nieuwoudt 22(2002) 185-199.

5. Solubilidade do CO_2 em solventes não voláteis

PATh

5.4. Silicones





*Hamada 322(2012) 135-141

6. Conclusões

PATh

- Conclui-se que o problema estrutural da célula **não provocou** qualquer distúrbio na determinação da pressão de equilíbrio;
- Foram medidos novos dados de equilíbrio gás-líquido a alta pressão para os sistemas ($[N_2O]$ + $[C_4mim][N(CN)_2]$ e $[N_2]$ + $[C_4mim][N(CN)_2]$);
- O LI utilizado apresentou uma **elevada seletividade**, logo é um bom candidato para extrair as impurezas estudadas.

Conclusões

PATh

- O fato de a célula ser de hastelloy possibilita medir sistemas mais corrosivos, como os clatratos de metano;
- A correlação **descreveu bem** a solubilidade do CO_2 em todos os sistemas exceto nos silicones;
- Em todos os casos a **solubilidade aumenta** com a **diminuição da temperatura**.
- Quando se **remove o efeito do peso molecular** não existem diferenças significativas na solubilidade do CO_2 em solventes não voláteis.

Agradecimentos

PATh

- Aos meus orientadores: Prof. Doutor João A. P. Coutinho e Doutor Pedro Carvalho;
- Ao Grupo Path.

Purificação do LI

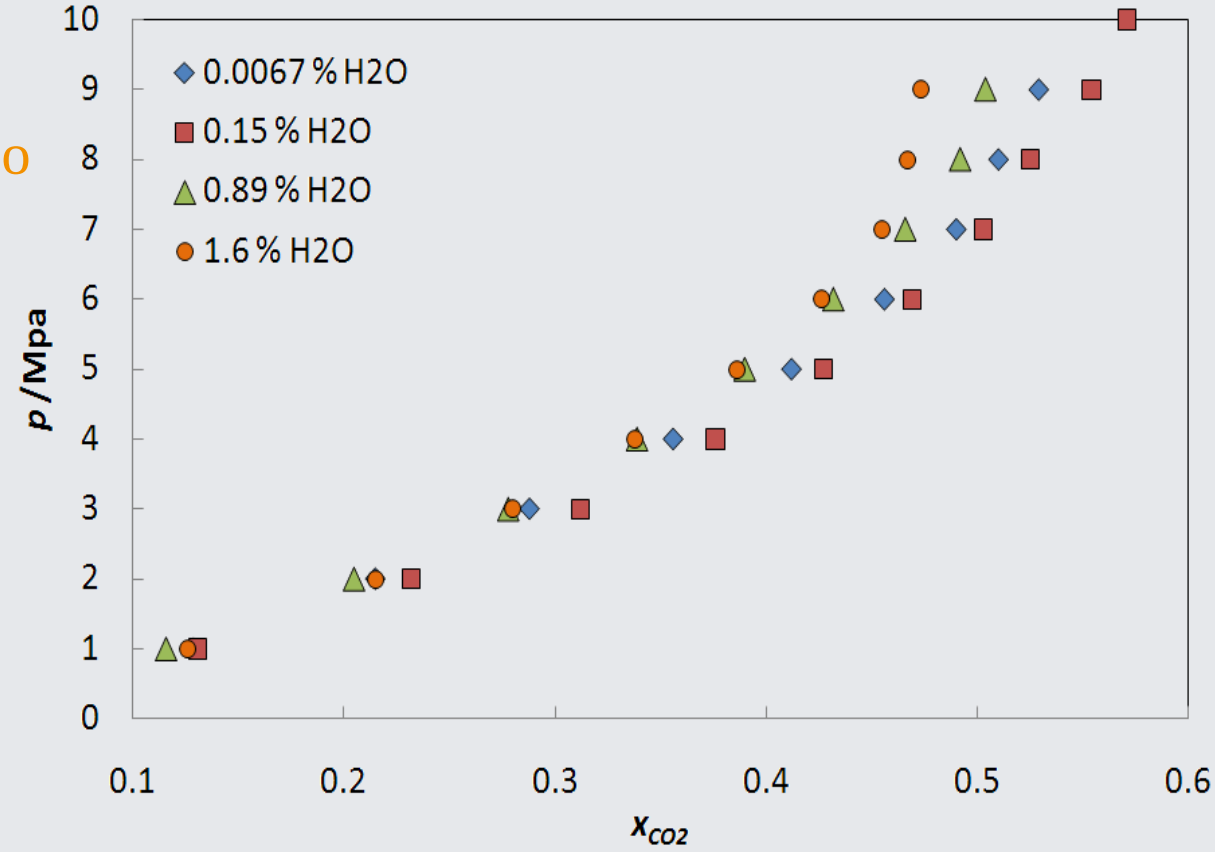
PATh

Purificação do líquido Iónico

- Agitação;
- Vácuo;
- Temperatura constante.

Pureza:

- RMN de ^{13}C e ^{1}H.

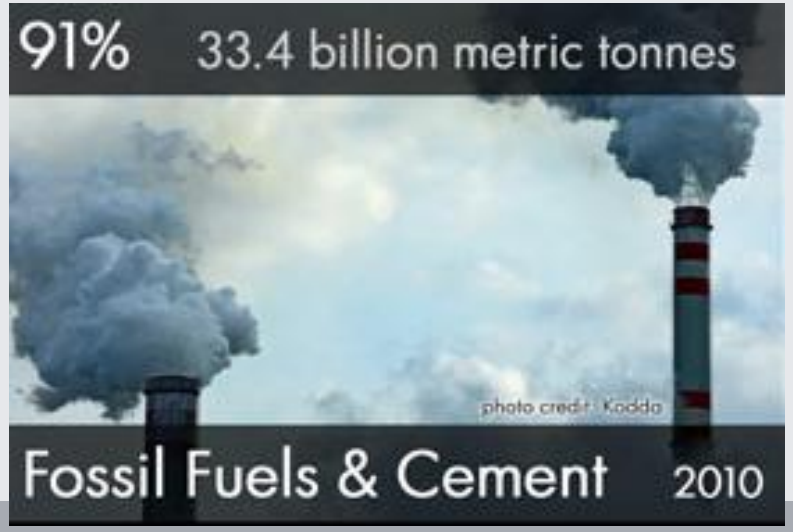


Fu et al. *J. Chem. Eng. Data* 51 (2006) 371

Data for Global Carbon Emissions

(Fossil fuels, cement, land-use change)

Year	Carbon Emissions
2009	9.28 billion metric tonnes per year
2008	9.45 billion of metric tonnes per year
2007	9.31 billion metric tonnes per year
2006	9.22 billion metric tonnes per year



Cleaning of biogas

Apart from methane and carbon dioxide, biogas can also contain water, hydrogen sulphide, nitrogen, oxygen, ammonia, siloxanes and particles. The concentrations of these impurities are dependent on the composition of the substrate from which the gas was produced.