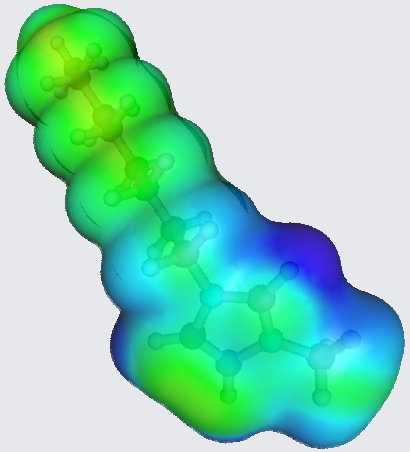
Avaliação do COSMO-RS para previsão de constantes de Henry e selectividades



Luis Miguel Bordalo Filipe

(Mestrado Integrado em Engenharia Química)

Orientador: João A. P. Coutinho

Universidade de Aveiro

Sumário

1. Introdução e Objectivos
   - ✓ Mudanças Climáticas
   - ✓ Líquidos Iónicos
2. COSMO-RS (Modelo de Previsão)
   - ✓ COSMO-RS *vs* GCM's
3. Resultados
4. Conclusões / Trabalho futuro

1. Introdução e Objectivos

- ✓ Avaliar o COSMO-RS para previsão de constantes de Henry e selectividades de gases em Líquidos Iónicos;

- ✓ Comparar dados obtidos com dados experimentais da literatura.

1. Introdução e Objectivos

Combustíveis fósseis

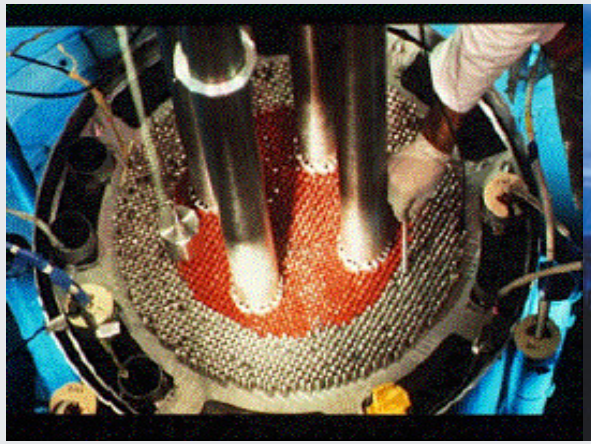
Conduta de gás natural

Jazidas de Carvão

Petróleo

1. Introdução e Objectivos

Combustíveis alternativos



Reactor nuclear

Energia Geotérmica

Energia Solar

1. Introdução e Objectivos

Emissões de CO_2

1. Introdução e Objectivos

✓ Tecnologia de Captura e Armazenamento de CO_2

- Captura de CO_2 de correntes gasosas emitidas durante produção energia

- Transporte de CO_2 através de "pipelines" ou tanques

- Armazenamento do CO_2

1. Introdução e Objectivos

✓ **Métodos de Captura e Separação de CO_2**

- Membranas (concentração do gás no efluente gasoso);
- Absorção com solventes amínicos (mais usado actualmente);
- Líquidos Iónicos;
- …

1. Introdução e Objectivos

✓ Líquidos Iónicos

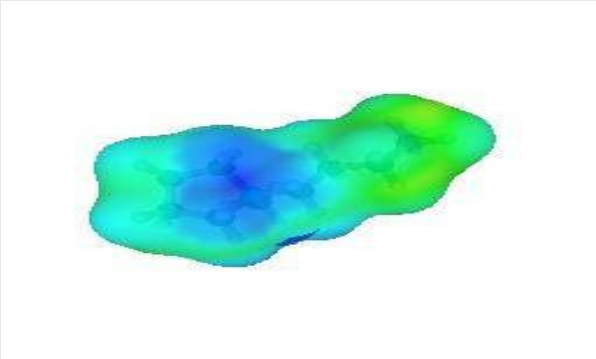
- Sais orgânicos líquidos à temperatura ambiente, compostos por catião orgânico e anião orgânico ou inorgânico;

- Considerados "solventes verdes" devido a possuírem pressões de vapor ínfimas (perdas de solvente mínimas);

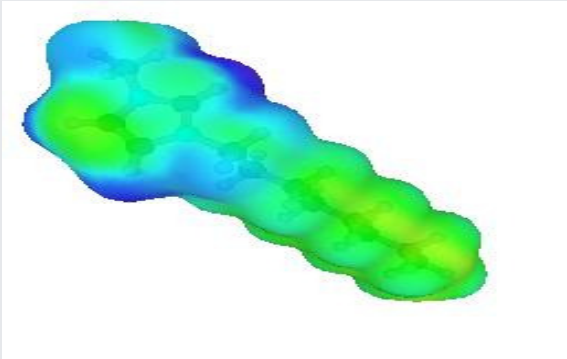
- Elevada estabilidade térmica, podem ser reciclados e reutilizados, …

1. Introdução e Objectivos

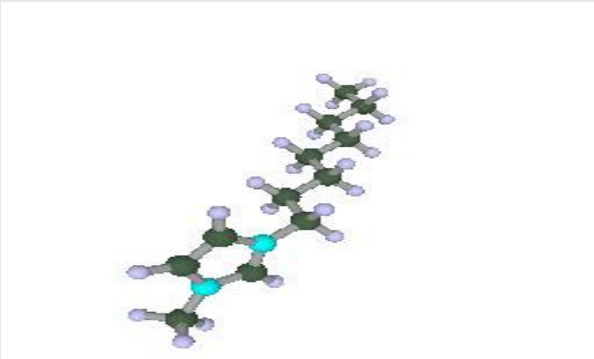
✓ **Exemplos de Líquidos Iónicos (Catiões)**

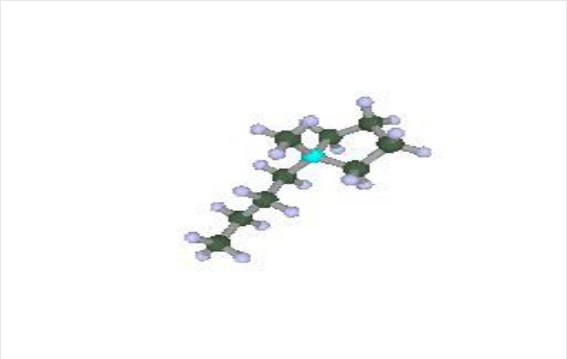


$[C_1C_4PYRR]^+$



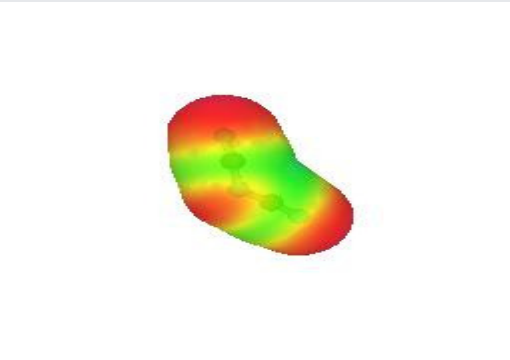
$[C_8mim]^+$



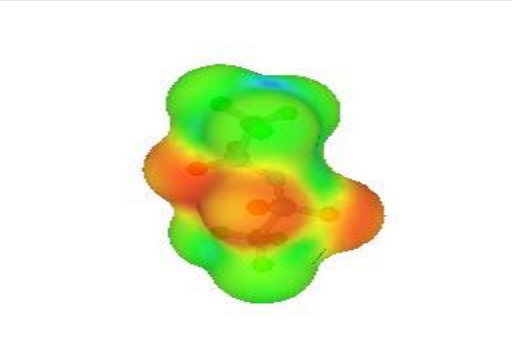


1. Introdução e Objectivos

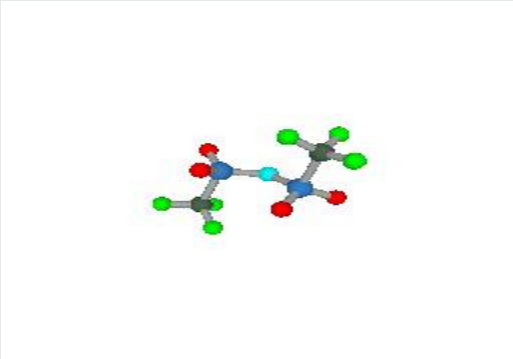
✓ **Exemplos de Líquidos Iónicos (Aniões)**



$[DCA]^-$

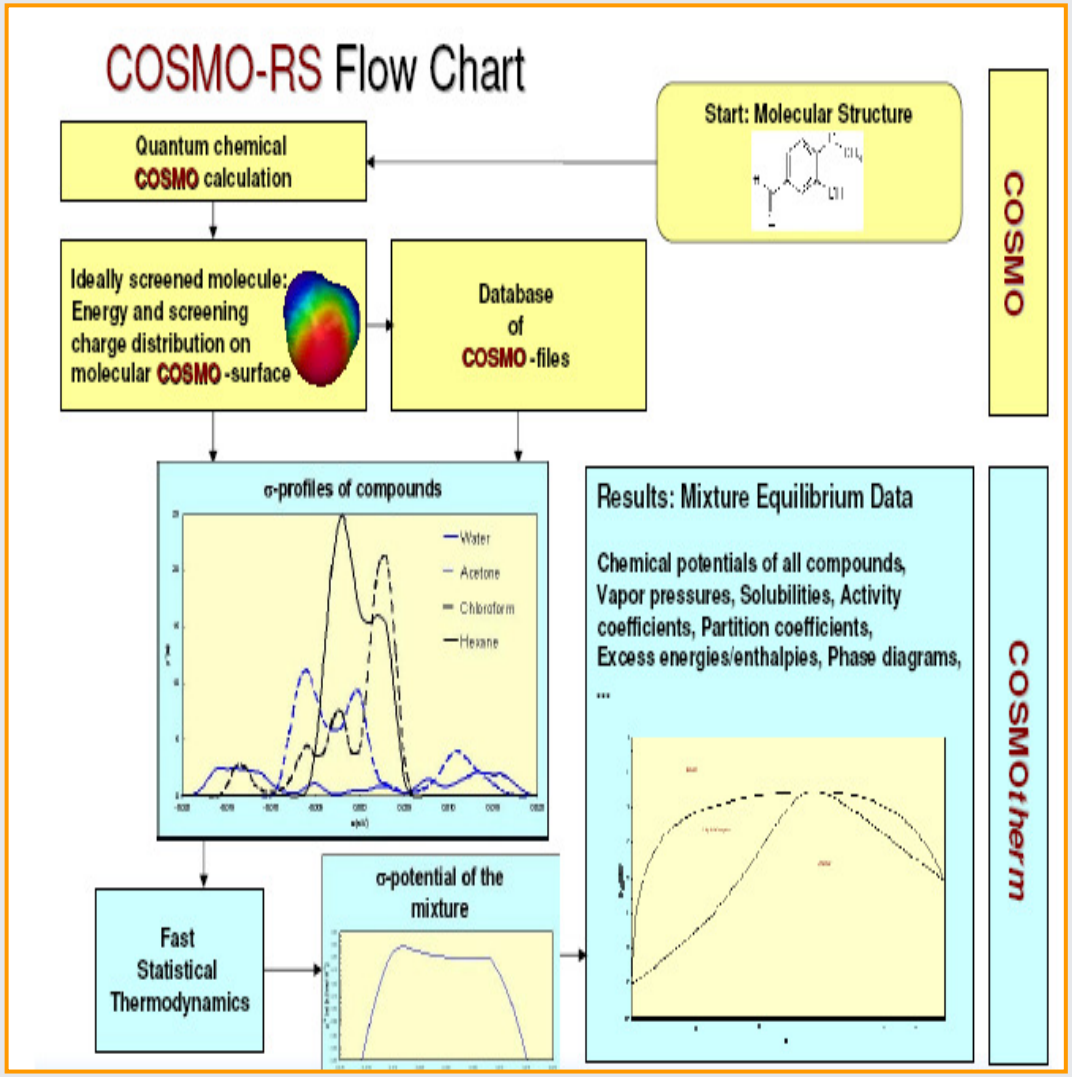


$[Tf_2N]^-$



2. COSMO-RS (Modelo de Previsão)

COnductor-like Screening Model for Real Solvents



O modelo combina a teoria electrostática das interacções locais da superfície de uma molécula acoplado a uma metodologia de termodinâmica estatística.

Baseado em cálculos de química quântica unimolecular das espécies individualizadas presentes no sistema e não na mistura como um todo.

2. COSMO-RS (Modelo de Previsão)

Equações usadas no COSMO-RS

COSMO-RS interaction energy: $E_{int} = E_{Misfit} + E_{HB} + E_{vdW}$

$$E_{HB}(\sigma, \sigma') = \max\{0, -c_{HB}(\sigma \cdot \sigma' + \sigma_{HB}^2)\}$$

$$E_{Misfit}(\sigma, \sigma') = \frac{\alpha'}{2}(\sigma + \sigma')^2$$

$$E_{vdW} = g_{vdW} + g'_{vdW}$$

$$\mu_S(\sigma) = -kT \ln \int p_S(\sigma') \exp\left\{-\frac{E_{int}(\sigma, \sigma') - \mu_S(\sigma')}{kT}\right\} d\sigma'$$

$$\mu_S^X = \int p^X(\sigma) \mu_S(\sigma) d\sigma + \mu_{C,S}^X$$

$$\gamma_S^X = \exp\{(\mu_S^X - \mu_X^X)/kT\}$$

2. COSMO-RS (Modelo de Previsão)

✓ Confórmeros

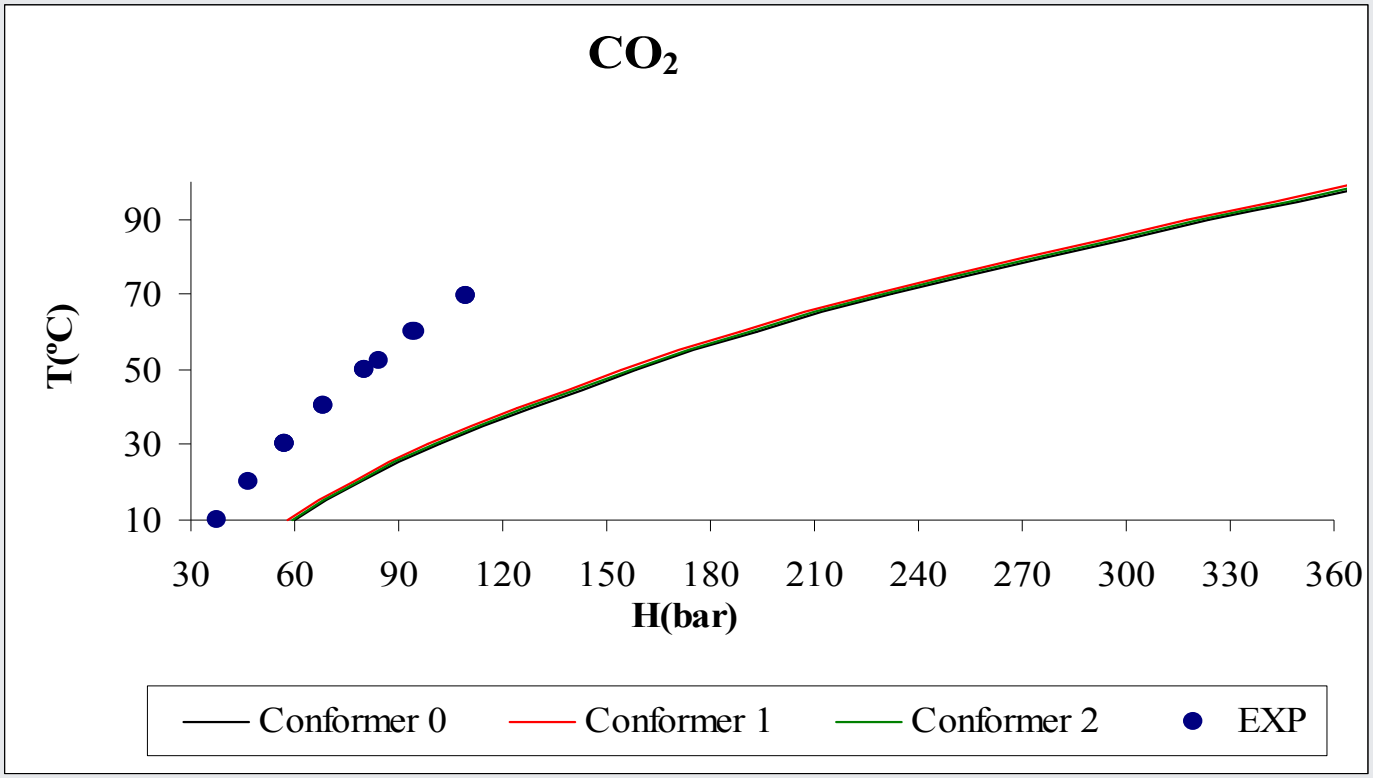
- Existem diferentes estados energéticos para os vários confórmeros;

- A conformação de energia mínima é aquela que possui a estrutura geométrica com menor energia;

- As diferentes conformações de um componente podem influenciar os potenciais químicos e as propriedades termodinâmicas.

2. COSMO-RS (Modelo de Previsão)

✓ Confórmeros



[EXP] Jacquemin, J.; Husson, P.; Majer, V.; Gomes, M.F.C. "Low-pressure solubilities and thermodynamics of solvation of eight gases in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate" *Fluid Phase Equilibria* **240** (2006) 87-95.

2. COSMO-RS (Modelo de Previsão)

✓ COSMO-RS *vs* GCM's

➢ Vantagens dos GCM's

- Elevado grau de elaboração devido a anos de desenvolvimento;
- Baixos requisitos computacionais e rapidez de cálculo;
- No momento é preferível para uso industrial devido à existência de inúmeros dados experimentais.

2. COSMO-RS (Modelo de Previsão)

✓ COSMO-RS *vs* GCM's

➢ Vantagens do COSMO-RS

- ❖ Método predictivo;
- ❖ Considera as interacções intramoleculares de grupos funcionais;
- ❖ Considera as diferenças entre isómeros (ao contrário dos GCM's em que são praticamente idênticos);
- ❖ Cálculos termodinâmicos rápidos e eficientes para larga escala de solventes.

3. Resultados

- ✓ Solubilidade de um gás num líquido é normalmente descrita pela lei de Henry

$$H = p / x$$

3. Resultados

- ✓ Solubilidade de um gás num líquido é normalmente descrita pela lei de Henry

$$H = p / x$$

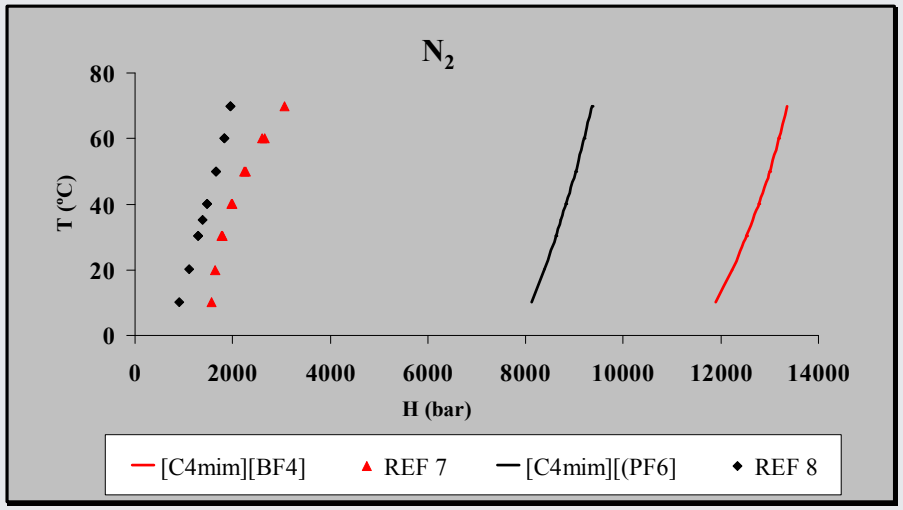
x → Fracção de gás dissolvido no líquido

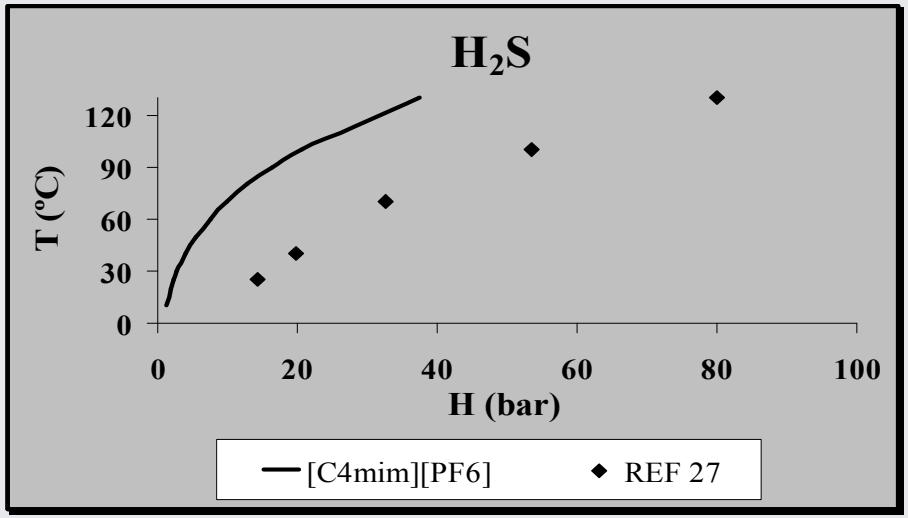
p → Pressão

H → Constante de Henry (T,p)

3. Resultados

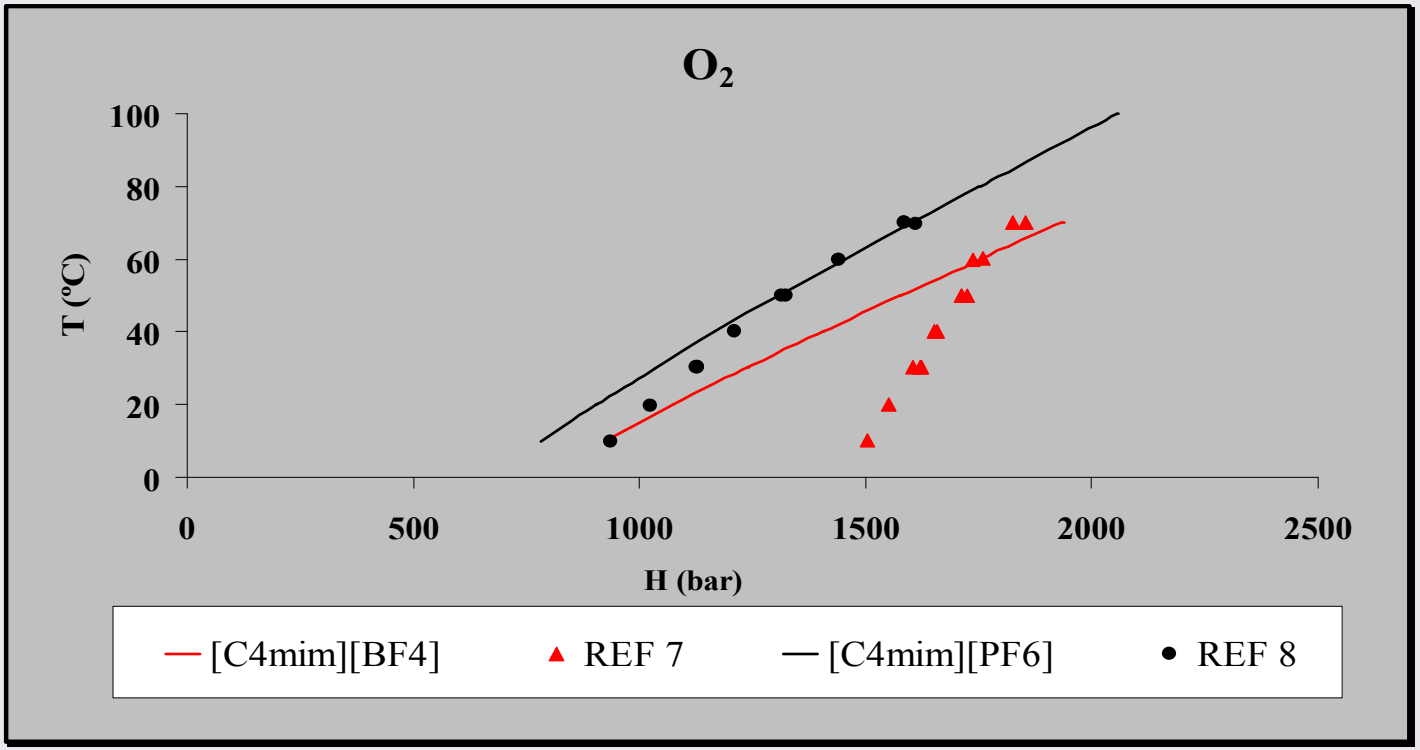
✓ Solubilidades experimentais e previstas pelo COSMO-RS para o Azoto e Sulfureto de Hidrogénio





3. Resultados

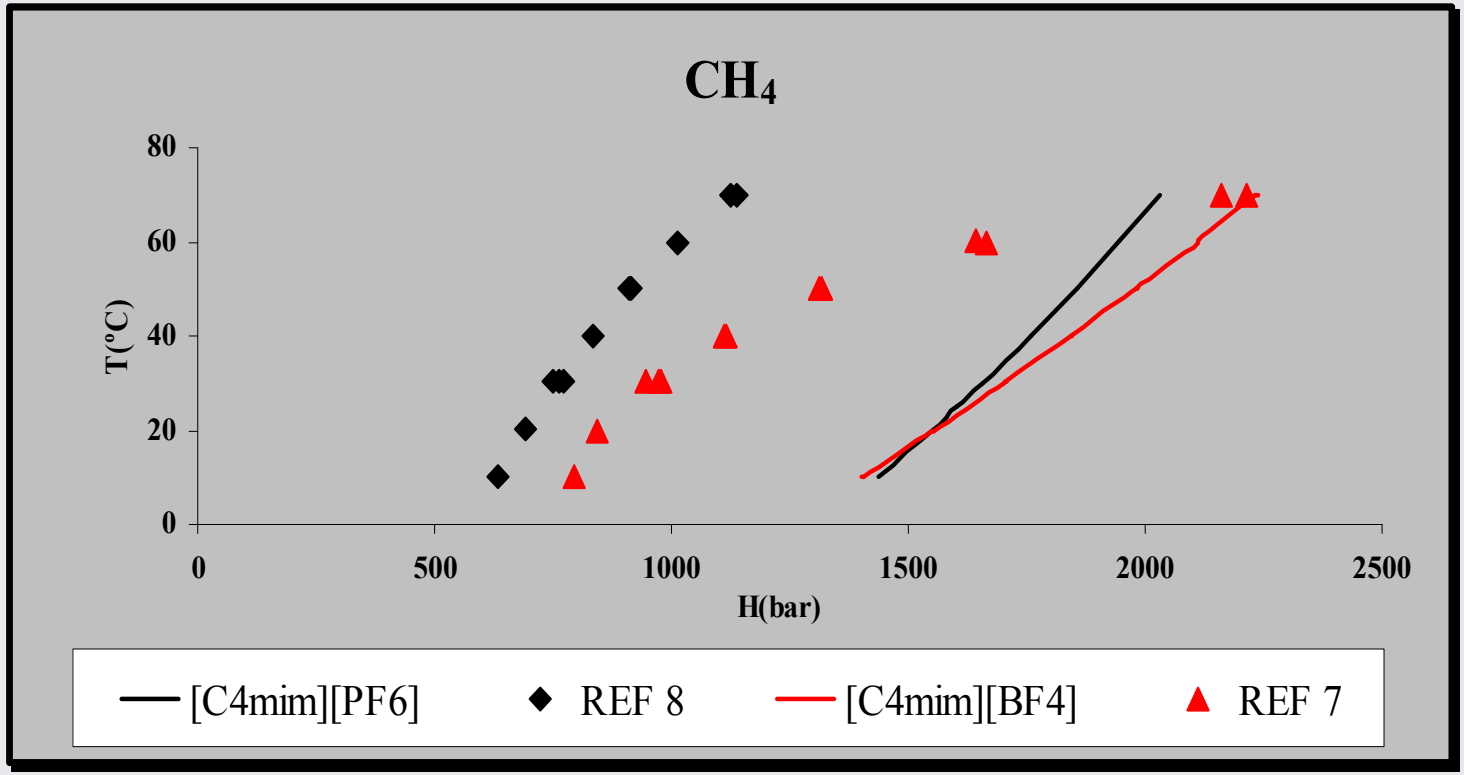
✓ Solubilidades experimentais e previstas pelo COSMO-RS para o Oxigénio



Influência do anião com o [C_4mim]

3. Resultados

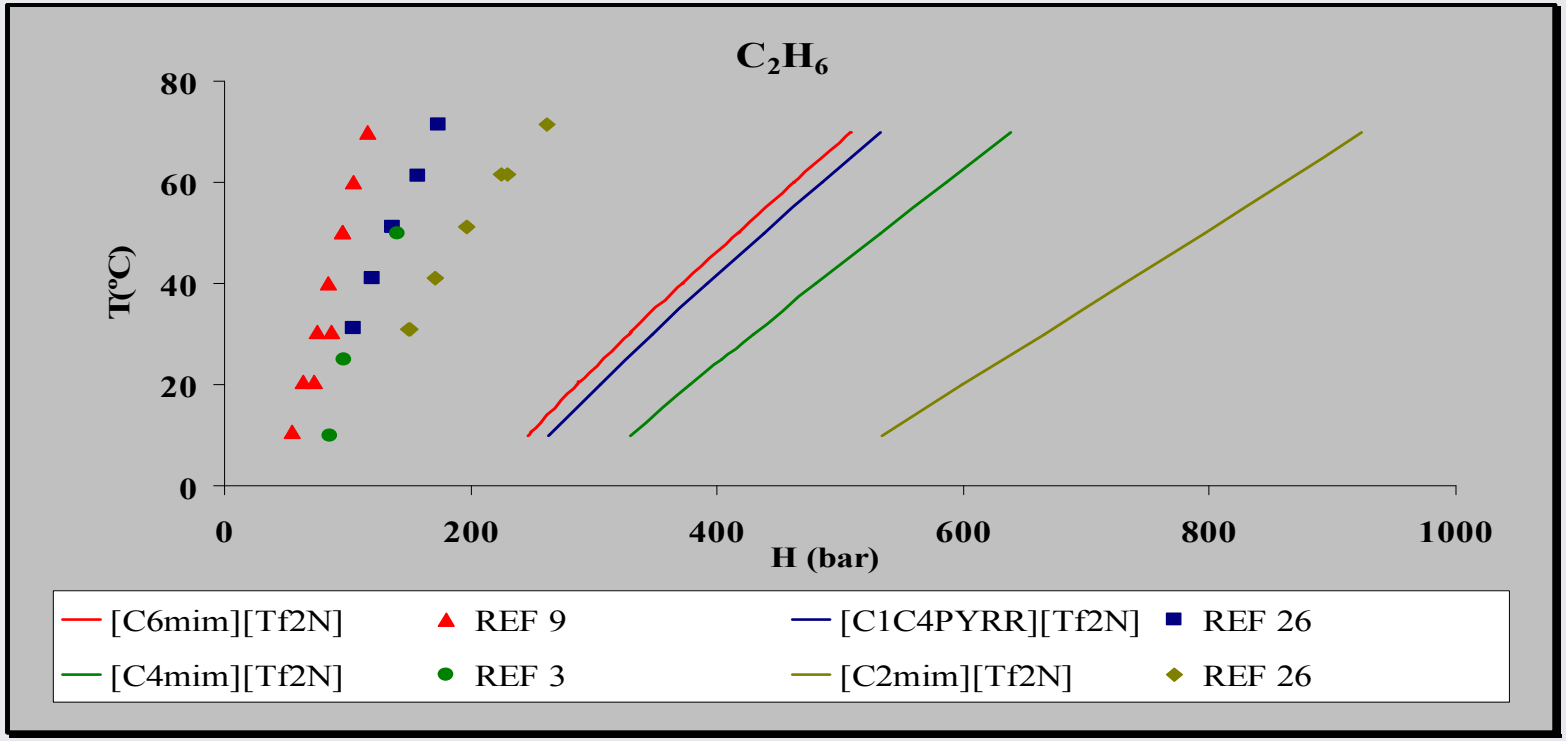
✓ Solubilidades experimentais e previstas pelo COSMO-RS para o Metano



Influência do anião com o [C_4mim]

3. Resultados

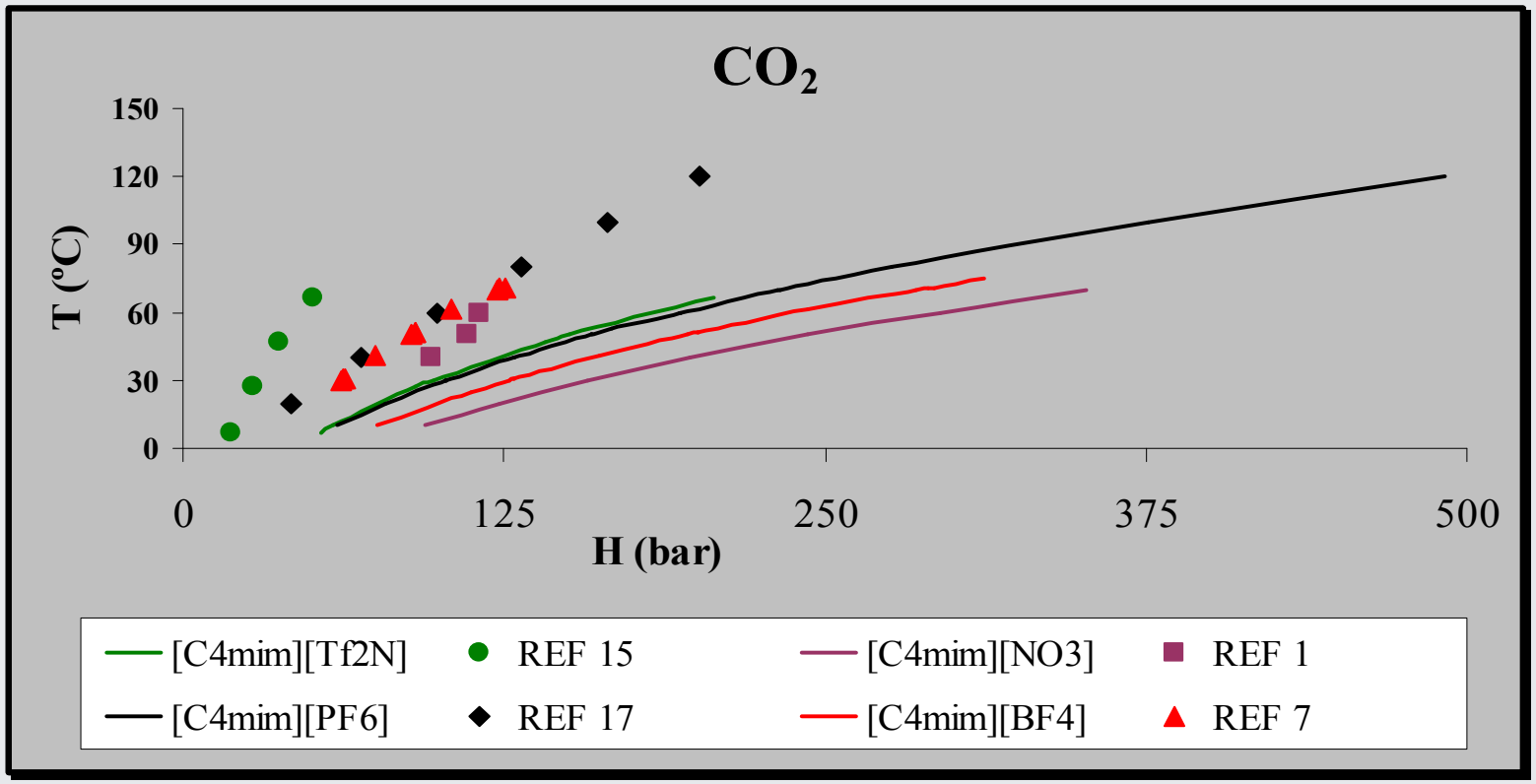
✓ Solubilidades experimentais e previstas pelo COSMO-RS para o Etano



Influência do catião com o $[Tf_2N]$

3. Resultados

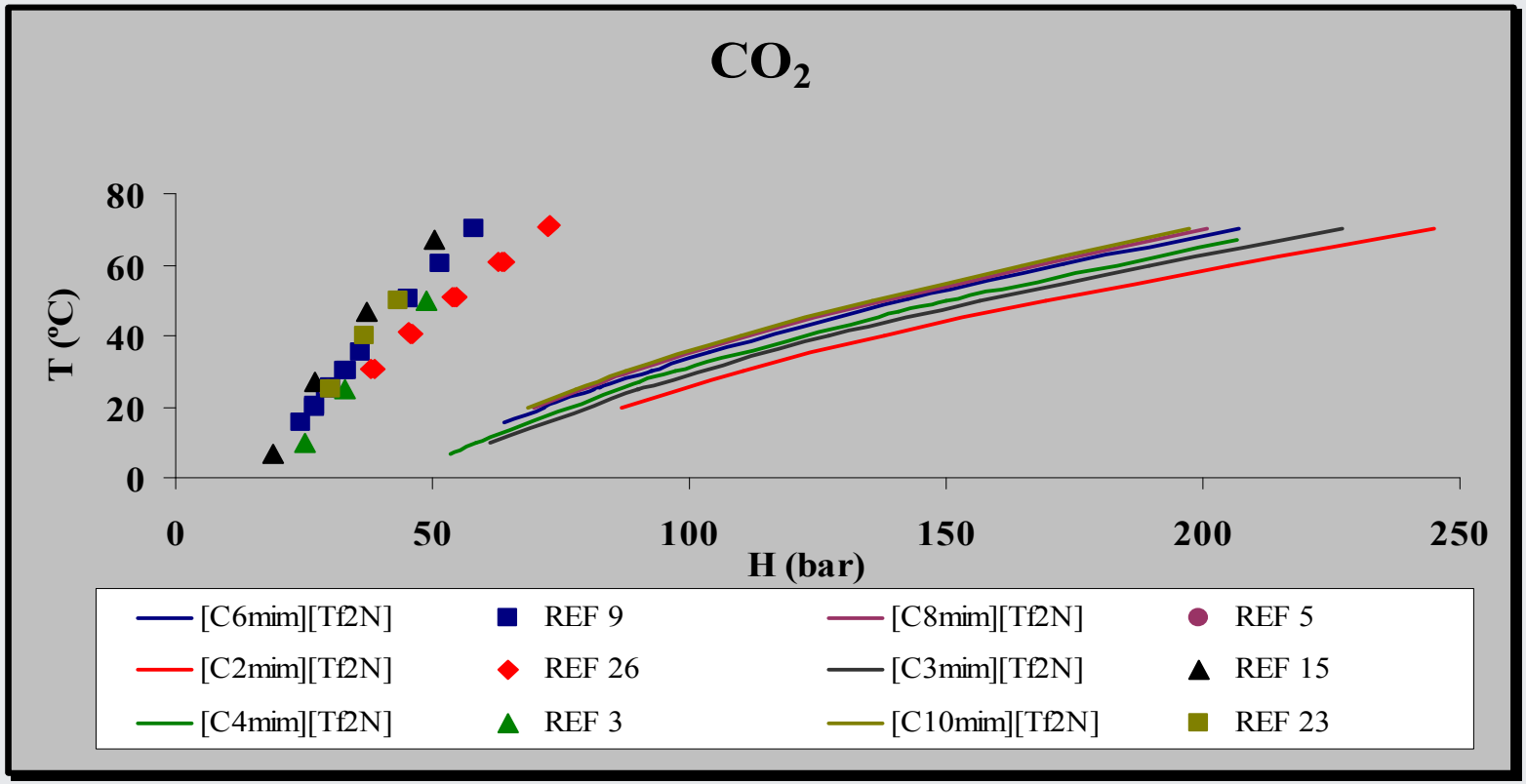
✓ Solubilidades experimentais e previstas pelo COSMO-RS para o Dióxido de Carbono



Influência do anião com o [C_4mim]

3. Resultados

✓ Solubilidades experimentais e previstas pelo COSMO-RS para o Dióxido de Carbono

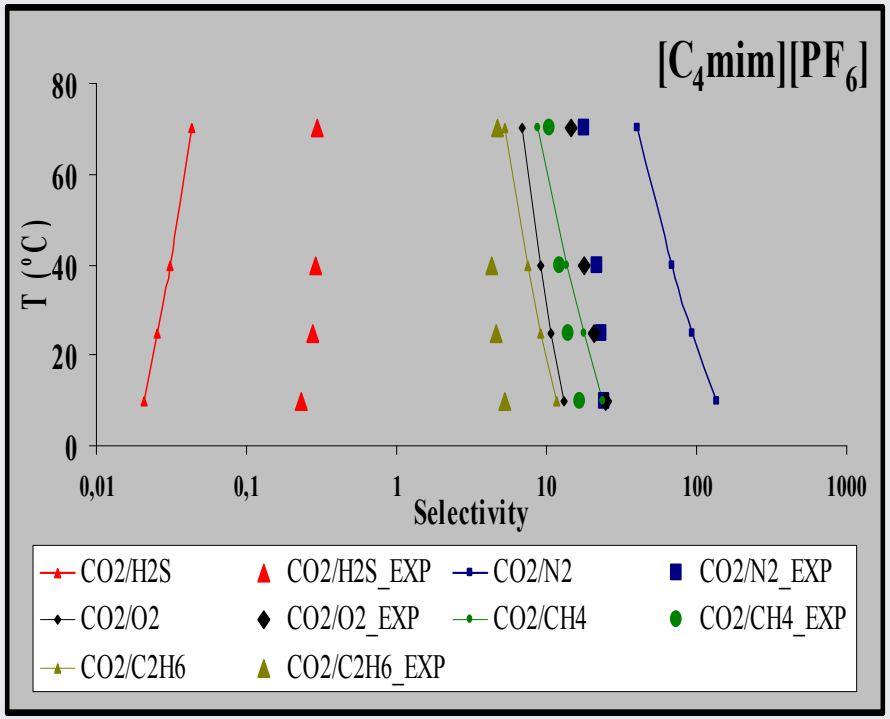


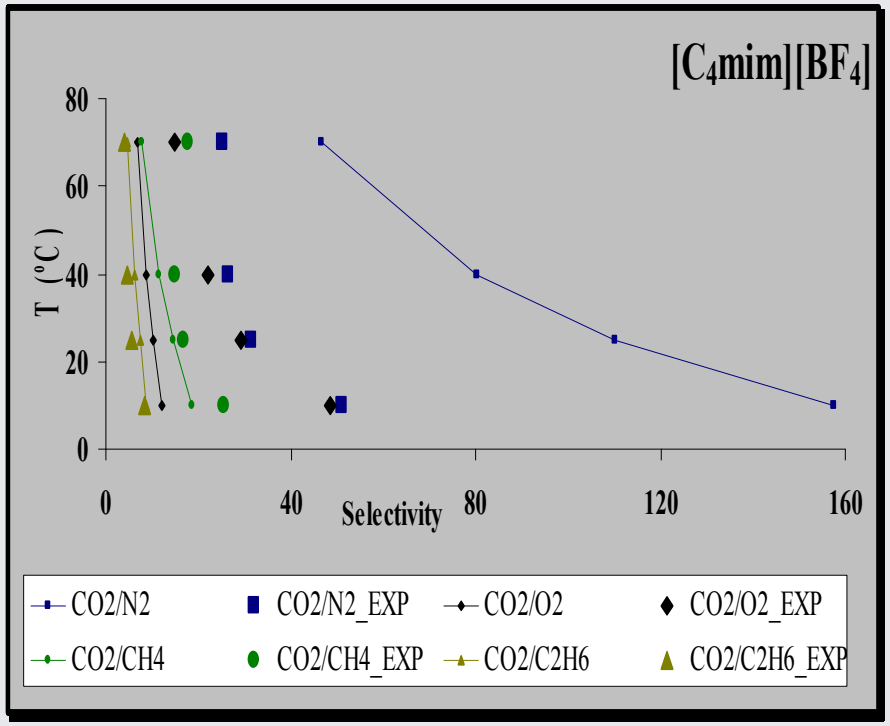
Influência do catião com o $[Tf_2N]$

3. Resultados

✓ Selectividades

➢ Cálculo da selectividade mantendo o Líquido Iónico

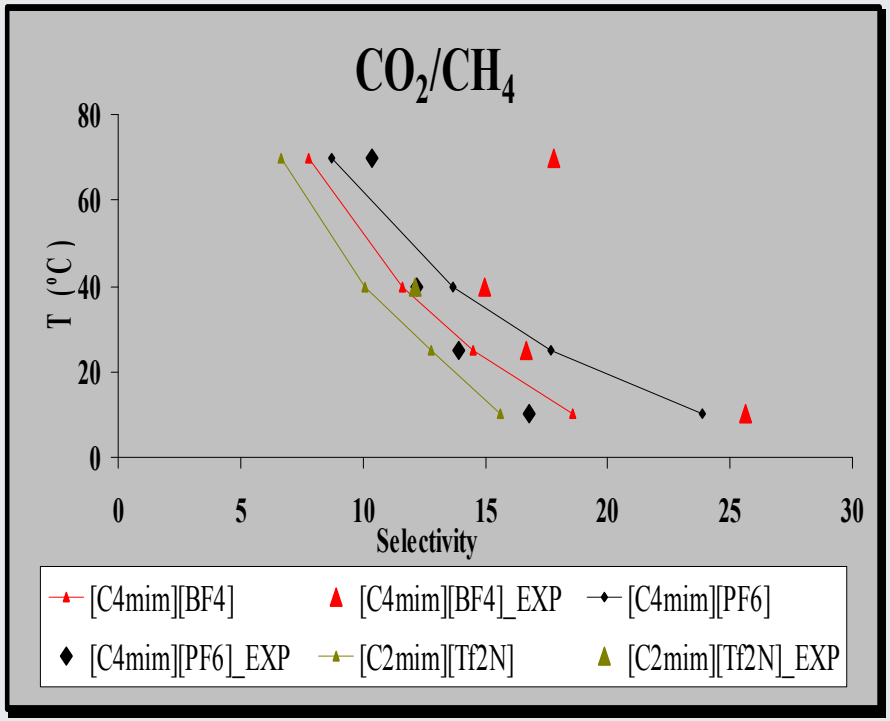


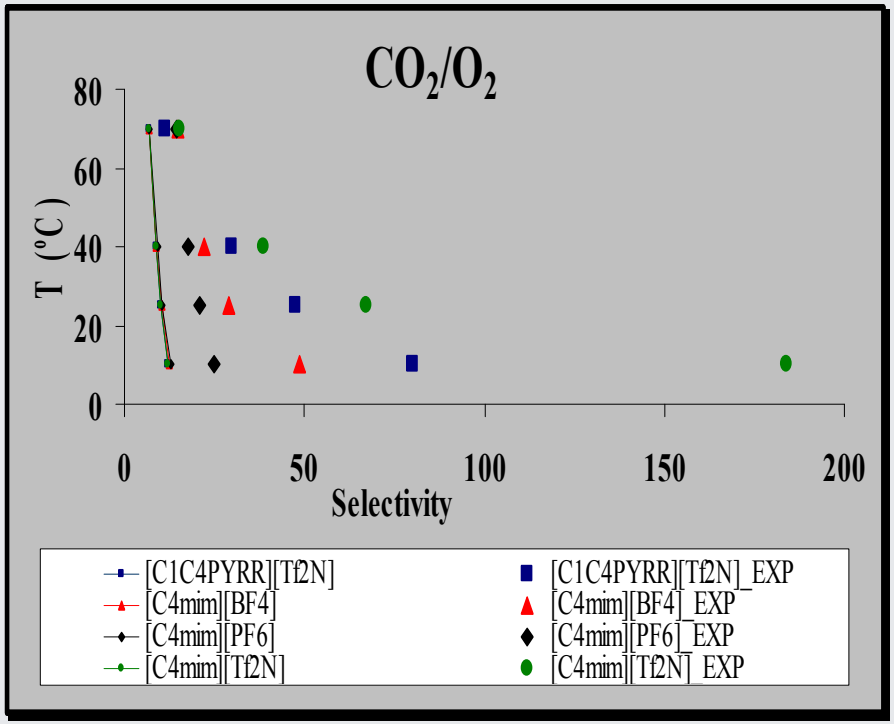


3. Resultados

✓ Selectividades

➢ Cálculo da selectividade variando o Líquido Iónico

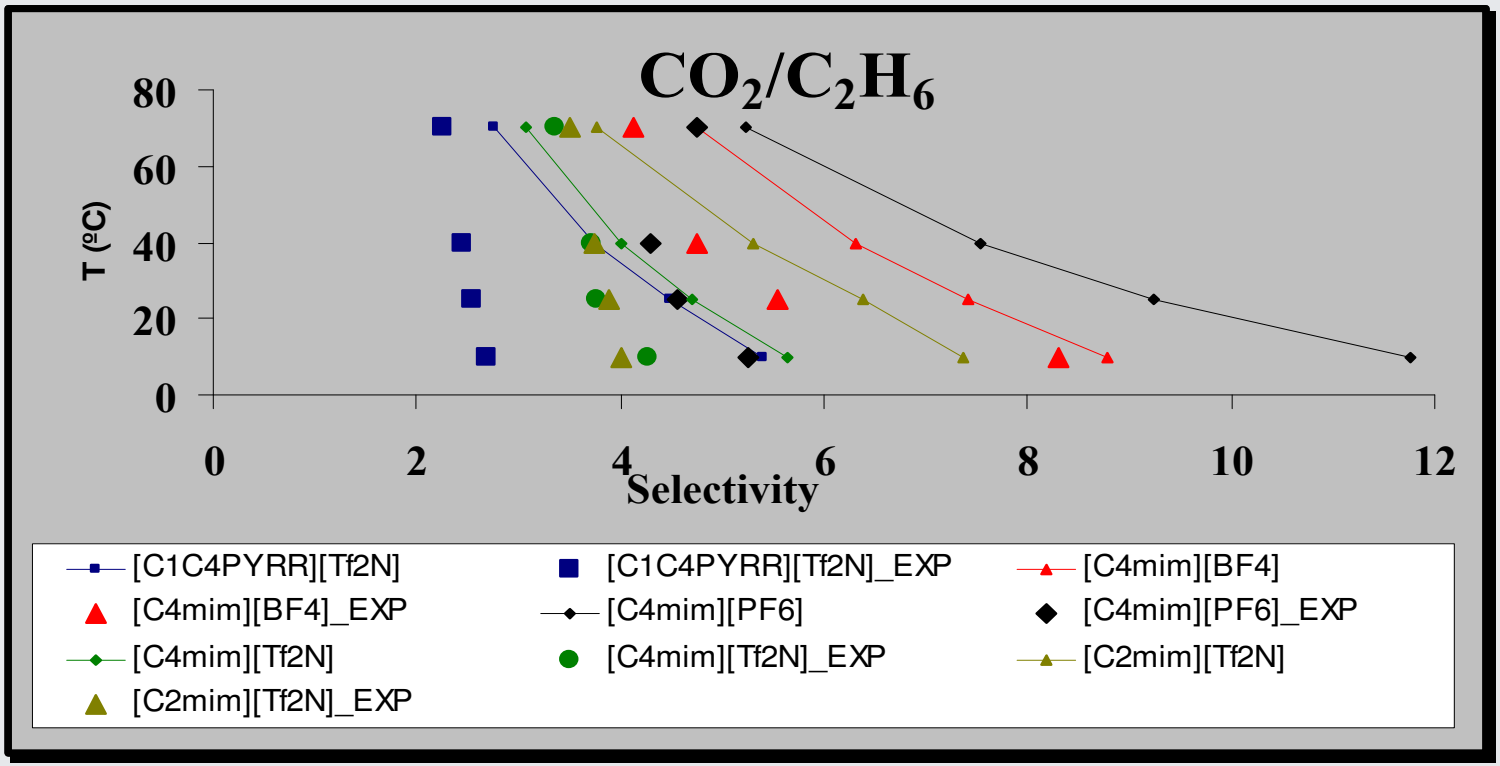




3. Resultados

✓ Selectividades

➢ Cálculo da selectividade variando o Líquido Iónico



4. Conclusões / Trabalho Futuro

- COSMO-RS mostra ser capaz de gerar previsões bastante aceitáveis de constantes de Henry e selectividades de gases em liquídos iónicos;

- As previsões dadas pelo COSMO-RS são relativamente próximas dos valores experimentais, especialmente para o metano e para o etano;

- Experimentalmente cadeias alquílicas maiores (nos catiões) conferem maior solubilidade para o metano, etano e dióxido de carbono e a tendência é correctamente descrita pelo COSMO-RS;

4. Conclusões / Trabalho Futuro

- Maior solubilidade dos gases nos líquidos iónicos com o anião [Tf2N] e menor com o anião [DCA];

- A selectividade dos diferentes gases relativamente ao CO_2 diminui com o aumento da temperatura, tanto experimentalmente como a prevista pelo COSMO-RS.

4. Conclusões / Trabalho Futuro

- Optimização dos parâmetros internos do COSMO-RS;
- Obtenção de mais dados experimentais para melhor caracterização do modelo predictivo.

Agradecimentos

Dr. João Coutinho e Drª. Mara Freire

Ao grupo Path

Aos pais e amigos

Fim da Apresentação