

DANILO TAVARES DOS SANTOS

Simulação e Modelagem Termodinâmica do Processo de Absorção Química de CO₂
utilizando Líquidos Iônicos

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências

São Paulo

2023

DANILO TAVARES DOS SANTOS

Simulação e Modelagem Termodinâmica do Processo de Absorção Química de CO₂
utilizando Líquidos Iônicos

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para obtenção do
título de Mestre em Ciências

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador:
Prof. Dr. Luis Alberto Follegatti Romero

São Paulo
2023

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 21 de setembro de 2023

Assinatura do autor: 

Assinatura do orientador: 

FICHA CATALOGRÁFICA

Santos, Danilo

Simulação e Modelagem Termodinâmica do Processo de Absorção Química de CO₂ utilizando Líquidos Iônicos / D. Santos -- versão corr. -- São Paulo, 2023.

85 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Simulação e Modelagem Termodinâmica 2.Líquidos iônicos
3.Aspen Plus I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de
Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Daniel Tavares e Avani de Souza, minhas irmãs, Adriana Tavares e Bruna Tavares e minha esposa, Damaris Varrese.

AGRADECIMENTOS

Ao meu estimado orientador Prof. Dr. Luis A. Follegatti, cuja sabedoria e dedicação me guiaram durante todo o percurso do meu mestrado. Sua paciência, apoio e conhecimento foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional. Sou imensamente grato por ter tido a oportunidade de trabalhar com o Senhor.

À Escola Politécnica da USP, que me proporcionou uma formação acadêmica de excelência. Agradeço a todos Professores e colegas que foram fundamentais para o meu crescimento e conquistas.

Ao secretário Alexandre, agradeço por sua dedicação e imensa paciência. Seu trabalho foi fundamental para o meu sucesso e formação.

Ao meu amigo Rodrigo Alves, que me auxiliou com cálculos termodinâmicos e simulações do *Aspen Plus*.

Aos meus tios Pedro e Nanci, que ofereceram muitas vezes sua casa para minha estadia em São Paulo.

À minha querida esposa Damaris, que se manteve firme e paciente ao meu lado durante toda a minha jornada do mestrado.

“Em todo o espaço há energia... é (só) uma questão de tempo até que os homens tenham êxito em associar seus mecanismos ao aproveitamento desta energia”

(Nikola Tesla)

RESUMO

O processo de captura de dióxido de carbono (CO_2) tem sido um grande desafio na indústria química, porém existem algumas tecnologias que podem minimizar a emissão deste gás para a atmosfera. Os processos mais utilizados são os processos de absorção química, onde são utilizados solventes orgânicos e adsorção química, através de peneiras moleculares e colunas de adsorção. Atualmente os processos de absorção que utilizam soluções de monoetanolamina (MEA) são tecnologias mais estabelecidas na captura de CO_2 . Porém, esses processos apresentam algumas desvantagens como alto consumo energético e corrosão em tubulações e equipamentos, portanto a utilização de solventes alternativos e modelos termodinâmicos confiáveis são extremamente necessários para os processos de captura de CO_2 . Diante deste cenário, líquidos iônicos têm se mostrado uma alternativa para o processo de captura CO_2 e com isso tem atraído a atenção e esforço de pesquisadores. Os resultados gerados neste trabalho mostraram que o solvente MEA apresentou um consumo energético três vezes maior em relação ao líquido iônico utilizado. Os modelos termodinâmicos possuem um papel fundamental para correlacionar e prever as propriedades termofísicas. Esses modelos têm sido tradicionalmente restritos a sistemas de fluidos simples, mas há uma necessidade crescente de modelos que possam ser usados para fluidos mais complexos, como os líquidos iônicos. Neste contexto, este trabalho apresenta uma análise da influência de uma equação de estado (EoS) clássica, como a Soave-Redlich-Kwong (SRK), um modelo associativo, como a *Cubic Plus Association* (CPA), e um modelo preditivo, como o modelo de coeficiente de atividade segmentar (SAC) *COnductor-like Screening MOdels* (COSMO), na simulação de um processo de absorção de CO_2 em uma coluna de absorção. As simulações do trabalho foram realizadas no simulador de processos *Aspen Plus* versão 8.8.

Palavras-chave: Captura de CO_2 ; Solventes; Líquidos iônicos; SRK; CPA; COSMO-SAC; *Aspen Plus*.

ABSTRACT

The carbon dioxide (CO₂) capture process has been a major challenge in the chemical industry, but there are some technologies that can minimize the emission of this gas into the atmosphere. The most used processes are chemical absorption processes, where organic solvents are used, or chemical adsorption, through molecular sieves and adsorption columns. Currently, absorption processes using monoethanolamine solutions (MEA) are more established technologies for CO₂ capture. However, these processes have some disadvantages such as high energy consumption and corrosion in pipes and equipment, therefore the use of alternative solvents and reliable thermodynamic models are extremely necessary for CO₂ capture processes. Given this scenario, ionic liquids are shown as an alternative for the CO₂ capture process and have thus attracted the attention and effort of researchers. The results generated in this work showed that the solvent MEA presented an energy consumption three times higher in relation to the ionic liquid used. Thermodynamic models are very important to correlating and predicting thermophysical properties. These models have traditionally been restricted to simple fluid systems, but there is a growing need for models that can be used for more complex fluids such as ionic liquids. In this context, this work presents an analysis of the influence of a classical equation of state (EoS), such as the Soave-Redlich-Kwong (SRK), an associative model, such as the Cubic Plus Association (CPA), and a predictive model, such as the COnductor-like Screening MOdels (COSMO) segmental activity coefficient (SAC) model, in the simulation of a CO₂ absorption process in an absorption column. The work simulations were carried out in the Aspen Plus process simulator version 8.8.

Keywords: CO₂ capture; Solvents; Ionic liquids; SRK; CPA; COSMO-SAC; Aspen Plus.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Emissões de CO ₂ provenientes de combustíveis fósseis.	17
Figura 2- Solvatação de molécula de soluto em um solvente.	21
Figura 3- Representação do raio do solvente e do raio da molécula de água.	23
Figura 4- Perfil Sigma da molécula de água.....	25
Figura 5- Distribuição de carga do Perfil Sigma.	26
Figura 6- Publicações sobre o estudo de LIs na captura de CO ₂	30
Figura 7- Líquido iônico ([Bmin][TF2N]).	31
Figura 8- Líquido iônico [P ₂₂₂₈][CNPyr].....	31
Figura 9- Processo de captura de CO ₂	32
Figura 10- Consumos energético e elétrico do processo.	33
Figura 11- Custos operacionais do processo.	33
Figura 12- Ciclo de refrigeração de amônia.	34
Figura 13- Processo de captura de CO ₂	37
Figura 14- Estudo comparativo entre dados experimentais (representados por símbolos) e dados calculados (representados por linha).	38
Figura 15- Adição de TG ao líquido iônico.	39
Figura 16- Processo de captura de CO ₂	41
Figura 17- Resultados da eficiência dos LIs.....	42
Figura 18- Molécula de 2-HEAA desenvolvida no <i>software</i> Avogadro.	43
Figura 19- Molécula de ([Bmin][TF2N]) desenvolvida no <i>software</i> Avogadro.....	44
Figura 20- Resultados do líquido iônico 2-HEAA gerados pelo MOPAC.....	45
Figura 21- Executável gerado pelo FORTRAN.	46
Figura 22- Perfil Sigma do líquido iônico 2-HEAA.....	47
Figura 23- Perfil Sigma do líquido iônico Bmin.....	47
Figura 24- Dados de volume COSMO gerados no MOPAC inseridos no <i>Aspen Plus</i>	48
Figura 25- Parâmetros da equação CPA inseridos no <i>Aspen Plus</i>	50
Figura 26- Simulação do processo de captura de CO ₂ realizada no <i>Aspen Plus</i>	51
Figura 27- Dados de solubilidade de CO ₂ no líquido iônico (T=313K).	53
Figura 28- Dados de solubilidade do CO ₂ no 2-HEAA.	54
Figura 29- Dados de solubilidade de CO ₂ no MEA.	56
Figura 30- Solubilidade de CO ₂ no MEA.	57

Figura 31- Análise do artigo Ionic liquid-based CO ₂ capture in power plants for low carbon emissions (MA et al., 2018a).	58
Figura 32- Volume de controle no processo de absorção na coluna.....	60
Figura 33- Análise de CO ₂ na corrente de topo da coluna T-100.....	61
Figura 34- Volume de controle no processo do vaso <i>Flash</i> (V-101).....	62
Figura 35- Volume de controle no trocador de calor H-100.....	63
Figura 36- Análise do consumo de energia térmica no trocador H-100.	64
Figura 37- Análise do consumo energético do MEA.	66
Figura 38- Análise de consumo energético entre MEA e 2-HEAA.	66
Figura 39- Coluna de absorção T-100.....	67
Figura 40- Análise de captura de CO ₂ entre MEA e 2-HEAA.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Propriedades do gás de alimentação.	36
Tabela 2- Líquidos iônicos e propriedades (313 K).	40
Tabela 3- Alimentação das correntes e propriedades.	40
Tabela 4- Parâmetros para compostos associados do modelo CPA.	49
Tabela 5- Solubilidade de CO ₂ no líquido iônico 2-HEAA (313K).....	53
Tabela 6- Desvio absoluto médio dos modelos para o 2-HEAA.....	55
Tabela 7- Solubilidade de CO ₂ no MEA (313K).....	56
Tabela 8- Desvio absoluto médio dos modelos para o MEA.	57
Tabela 9- Comparações de frações mássicas de CO ₂ entre o artigo e o estudo replicado.....	59
Tabela 10- Composição molar do gás de alimentação.	59
Tabela 11- Frações de líquido e vapor na válvula redutora de pressão.....	62
Tabela 12- Concentrações das correntes do volume de controle no vaso V-101	62
Tabela 13- Propriedades físicas dos LIs.	65
Tabela 14- Propriedades físicas dos solventes.	67

LISTA DE SÍMBOLOS

α' - constante de energia desajustada kcalÅ⁴/mol/e²

γ_i – coeficiente de atividade da substância i

γ_i^{SG} – modelo de contribuição combinatorial de Staverman-Guggenheim para γ_i

$\Gamma_i(\sigma_m)$ – coeficiente de atividade do segmento (σ_m) no componente i

$\Gamma_S(\sigma_m)$ – coeficiente de atividade do segmento (σ_m) no mistura do solvente

$P_i(\sigma)$ – perfil Sigma do componente i

$P_S(\sigma)$ – perfil Sigma da mistura

(σ) – densidade de carga superficial (e/Å²)

$\Delta W(\sigma_m \sigma_n)$ – troca de energia entre os segmentos σ_m e σ_n (kcal/mol)

$\Delta W^{HB}(\sigma_m \sigma_n)$ – contribuição de troca de energia com pontes de hidrogênio entre os segmentos σ_m e σ_n

z – número de coordenação

V_i – volume molecular do componente i (Å³)

A_i – área da superfície molecular do componente i (Å²)

a_{eff} – área de superfície do segmento padrão; 7,50 Å²

V_{eff} – volume do componente padrão; 66,69 Å³

A_{eff} - área de superfície do componente padrão; 79,53 Å²

θ_i – fração normalizada da área superficial do componente i

ϕ_i – fração normalizada de volume do componente i

r_i – volume superficial normalizado

q_i – área superficial normalizada

x_i – fração molar do componente i na fase líquida

ΔG^{*res} – energia livre de restauração (kcal/mol)

G^{ex} – energia livre de Gibbs em excesso (kcal/mol)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. OBJETIVO	16
2.1 Objetivos específicos.....	16
3. REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 Evolução das Emissões de CO ₂ no mundo.....	17
3.2 Desafios e Novas Tecnologias para o Desenvolvimento do Cluster do Pré-Sal da Bacia de Santos em Brasil	18
3.3 Tecnologias de Captura e separação de CO ₂	19
3.4 Modelagem Termodinâmica	20
3.5 Modelo SRK (Soave-Redlich-Kwong)	26
3.6 Modelo CPA (Cubic Plus Association)	27
3.7 Captura de CO ₂ usando líquidos iônicos.....	29
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 Softwares	43
4.2 Premissas adotadas e simulação do processo	50
4.3 Descritivo do processo	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1 Modelagem Termodinâmica da Solubilidade de CO ₂ + solventes.....	52
5.2 Simulação do processo de Absorção de CO ₂ + LIs.....	58
5.3 Análise da absorção de CO ₂ em LIs	59
6. CONCLUSÕES	69
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	71
8. REFERÊNCIAS.....	72
APÊNDICES.....	77

1. INTRODUÇÃO

Atualmente grande parte das indústrias utilizam combustíveis fósseis como fonte de geração de energia, estima-se que aproximadamente 70% de toda energia gerada no mundo é proveniente de combustíveis fósseis. Este tipo de produção de energia produz uma grande quantidade de dióxido de carbono (CO_2) e provoca sérios problemas ambientais como as Mudanças Climáticas (MAC DOWELL et al., 2017). Segundo a reportagem publicada pelo jornal britânico *The Guardian* em outubro de 2019, as 20 maiores empresas produtoras de petróleo e gás natural foram responsáveis pela emissão de 480,16 bilhões de toneladas de CO_2 (35 % de todo CO_2 relacionado à energia no mundo) na atmosfera desde 1965. A estatal brasileira Petrobras aparece na 20ª posição da lista (HEEDE, 2019).

As bacias brasileiras exploradas pela Petrobras estão entre os ambientes mais adversos do mundo para ação de agentes corrosivos nos equipamentos e tubulações de produção de óleo e gás natural. Isto está relacionado ao fato de a exploração ser realizada em águas ultra profundas (especificamente o Pré-sal da Bacia de Santos, aproximadamente 3 mil metros), condições extremas de pressão e temperatura e uma alta concentração de CO_2 e H_2S (BELTRÃO et al., 2009b). Estas condições de processamento exigem o desenvolvimento de novas tecnologias relacionadas com a captura e separação de CO_2 com o objetivo de reduzir impactos ambientais.

Algumas das tecnologias utilizadas no processo de captura de CO_2 do gás natural e na pós-combustão, como a absorção química, a adsorção, a separação por membranas e a criogenia, dependem de fatores como consumo energético, espaço físico, custo operacional e eficácia de captura. Dentre estes processos, a absorção por meio de solventes a base de amina, como a monoetanolamina (MEA), a dietanolamina (DEA) e a N-metildietanolamina (MDEA) são os mais utilizados. No entanto, estes solventes apresentam alguns fatores negativos para o processo, como alto consumo energético para regeneração e propriedades corrosivas que podem acarretar danos em tubulações (HOSPITAL-BENITO et al., 2020).

Existem formas de minimizar estes impactos de corrosão em um processo de captura de CO_2 , por exemplo, a utilização de fluidos anticorrosivos, porém é necessário avaliar o custo envolvido e o como este fluido pode impactar nas propriedades físicas da mistura.

Diante destas limitações, novos solventes, como os líquidos iônicos (LIs) tornaram-se uma alternativa nestes processos e têm atraído pesquisadores devido às suas propriedades únicas. Os líquidos iônicos são sais orgânicos, compostos por um cátion orgânico e um ânion que pode ser orgânico ou inorgânico, possuem baixo ponto de fusão (abaixo de 100 °C), baixa pressão de vapor e excelente estabilidade térmica (KURNIA et al., 2009). Líquidos iônicos possuem a flexibilidade de ajustes em suas propriedades físico-químicas como viscosidade, densidade e solubilidade, além disso, possibilitam uma redução na geração de resíduos orgânicos, portanto seu uso para o processo de captura de CO₂ pode ser factível (WASSERSCHIED; WELTON, 2007).

Estudos recentes mostraram a eficácia da utilização de líquidos iônicos no processo de captura de CO₂ em comparação com outros solventes orgânicos. O estudo realizado por MA et al., (2018), demonstrou que o líquido iônico 1-Butyl-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imide ([Bmin][TF2N]) utilizado no processo de absorção de CO₂ apresentou uma redução no consumo energético de 50% em relação ao MEA. Além da preocupação com a eficiência energética, a redução das taxas de corrosão do aço das tubulações e equipamentos parece ser um ponto ainda mais crítico. Lis derivados de sais de fósforo e amônio a temperatura ambiente podem contribuir para redução das taxas de corrosão das tubulações de aço e equipamentos (RAFAT; ATILHAN; KAHRAMAN, 2016).

Para simular, analisar a eficiência e verificar as possíveis melhorias no processo de absorção e/ou captura de CO₂ são necessários dados experimentais de composto puro (densidade, pressão de vapor etc.), dados de equilíbrio de fases (equilíbrio líquido-vapor, líquido-líquido-vapor etc.) e um modelo termodinâmico. No entanto, a ausência de dados experimentais de composto puro e de equilíbrio em misturas, como é o caso da maioria dos líquidos iônicos, torna a simulação do processo de absorção uma tarefa crítica.

Uma grande variedade de modelos é proposta na literatura. Os modelos mais utilizados são os métodos de contribuição de grupo como UNIFAC ou modelos de coeficiente de atividade como o NRTL (*Non-random two-liquid model*). Porém estes modelos requerem parâmetros de interação binários a partir de dados experimentais, consequentemente sua aplicabilidade em novos compostos como Lis torna-se inviável (MULLINS et al., 2006a). Outro modelo utilizado nos processos químicos é o modelo SRK (Soave-Redlich-Kwong), desenvolvido por Soave em 1972 a partir de uma equação de estado proposta por Redlich-Kwong em 1949 (SOAVE, 1972). Este

modelo depende de três parâmetros para cada componente da mistura, sendo pressão e temperatura críticas e fator acêntrico, estes parâmetros podem ser determinados através de experimentos ou por métodos de aproximação. Existem alguns métodos disponíveis na literatura, como os métodos de Ambrose e o método de Joback. Estes métodos utilizam dados de temperatura de ebulição e massa molar da mistura para determinar propriedades críticas de uma mistura (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987).

O principal problema em correlacionar e/ou prever propriedades termodinâmicas e dados de equilíbrio de fases envolvendo líquidos iônicos é a ausência de dados empíricos, alguns pontos experimentais são relatados em uma faixa limitada de temperatura e pressão, especialmente dados de pressão de vapor de componente puro (SOLTANI PANAHI, 2017).

O modelo COSMO-SAC (*COnductor-like Screening Model for Real Segment Activity Coefficient*) proposto por Lin e Sandler, baseia-se na utilização de cálculos de química quântica para a predição de propriedades termo físicas de uma mistura líquido/gás, este modelo não faz a utilização de dados experimentais para determinar propriedades termo físicas dessa forma facilitando a aplicação em processos industriais (LIN; SANDLER, 2002).

Portanto, as plantas de captura de CO₂ possuem um grande desafio para reduzir as emissões deste gás para a atmosfera. A quantidade de CO₂ lançada está cada vez mais impactando o clima do planeta e se nada for feito podemos ter consequências críticas.

2. OBJETIVO

Modelagem e simulação do processo de captura de CO₂ por absorção química utilizando líquidos iônicos.

2.1 Objetivos específicos

- Comparar os modelos termodinâmicos SRK, CPA e COSMO-SAC na predição de propriedades em equilíbrio.
- Comparar a eficiência de captura de CO₂ entre o líquido iônico 2-hidroxietilamônio acetato (2-HEAA) e o líquido iônico 1-butil-3-metilimidazolio(trifluorometilsulfonil)2imina ([Bmin][TF2N]).
- Comparar o consumo energético entre o líquido iônico 2-HEAA e o líquido iônico [Bmin][TF2N].
- Comparar a eficiência de captura de CO₂ entre o líquido iônico 2-HEAA e o solvente monoetanolamina (MEA).
- Comparar o consumo energético entre o líquido iônico 2-HEAA e o MEA.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Evolução das Emissões de CO₂ no mundo

Devido ao crescimento da atividade industrial, principalmente a atividade de geração de energia mediante a utilização da queima de combustíveis fósseis, as emissões de poluentes, em especial os gases causadores do efeito estufa (CO₂, metano, óxido nitroso e os clorofluorcarbonos), tem aumentado de maneira alarmante. Dentre esses gases, o CO₂ é considerado o gás com a maior contribuição para o efeito estufa com aproximadamente 55 % do total (MAC DOWELL et al., 2017).

A figura 1 mostra as emissões de CO₂ (milhões de toneladas) provenientes de combustíveis fósseis de países como: Brasil, China, Índia, Rússia, Estados Unidos e o Continente Europeu entre os anos 1960 e 2021.

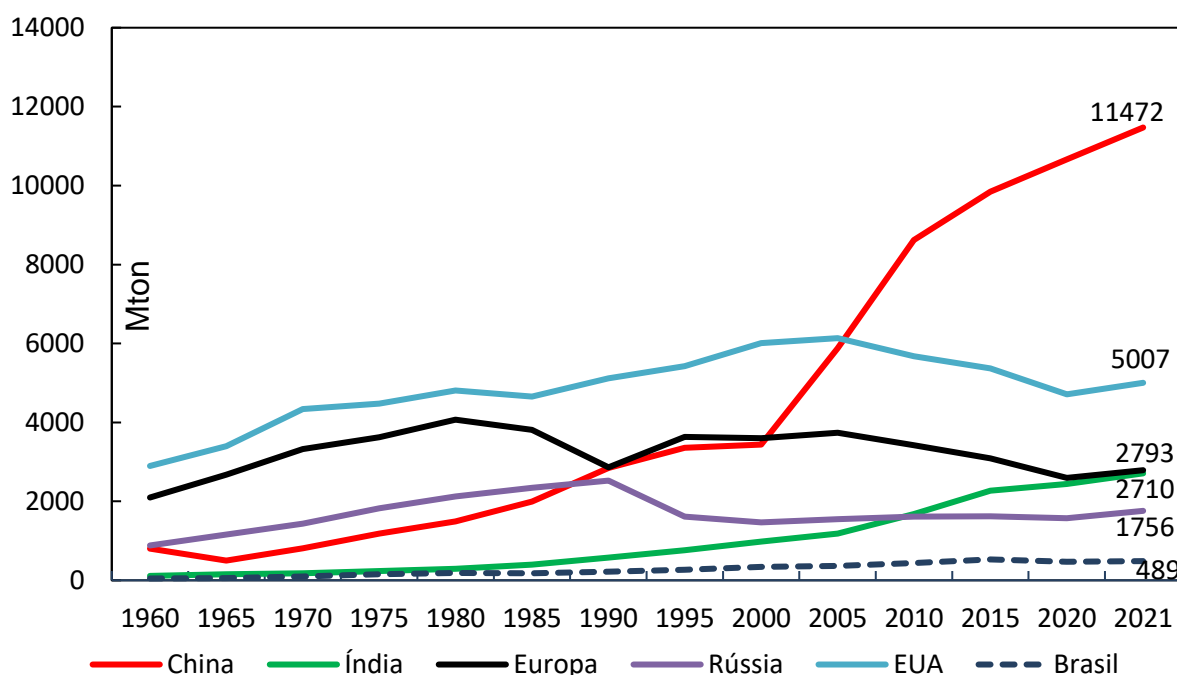


Figura 1- Emissões de CO₂ provenientes de combustíveis fósseis.

Fonte: Global Carbon Atlas . Acessado em janeiro de 2023.

Portanto as emissões de CO₂ são de fato um problema a ser abordado e solucionado. Países emergentes como China e Índia se tornaram grandes emissores em um período de 20 anos devido às suas crescentes industrializações.

Diante destes números, muitos esforços estão sendo realizados pela comunidade científica. Por exemplo, o acordo de Paris (COP27) foi aprovado por 196 países e estabeleceu um compromisso de manter o aumento da temperatura média global, em relação à média pré-industrial, menor que 2° C. Portanto, é necessário buscar formas de minimizar as emissões de CO₂ para a atmosfera.

3.2 Desafios e Novas Tecnologias para o Desenvolvimento do Cluster do Pré-Sal da Bacia de Santos em Brasil

A Petrobras é líder mundial em captura, uso e armazenamento geológico de CO₂, com 7 milhões de toneladas reinjetadas em 2020, ou seja, cerca de 19% do total global. O projeto da Petrobras, desenvolvido nos campos do pré-sal, é também o pioneiro em águas ultra profundas (disponível em: <https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/programa-de-ccus-da-petrobras-no-pre-sal-e-o-maior-do-mundo-em-volume-de-gas-carbonico-co2-reinjetado.htm>). O Pré-sal da Bacia de Santos representa um cenário muito desafiador: águas ultra profundas (lâminas de água superiores a 2000 metros), reservatórios carbonáticos profundos (superiores a 5000 metros), reservatórios espalhados por áreas muito grandes, alta relação gás-óleo (GOR maior que 200 m³/m³ no campo de Tupi, localizado no Pré-sal da Bacia de Santos), alto teor de CO₂ (8-12% em Tupi), altas pressões e temperaturas extremamente baixas (BELTRÃO et al., 2009a).

Sob as condições do Pré-sal da Bacia de Santos, o ambiente de corrosão do campo de gás é esperado na injeção de água e gás carbônico no próprio reservatório para melhor a recuperação de óleo. Tubulações de aço carbono, revestimentos e ferramentas de fundo de poço são vulneráveis à corrosão do meio ácido, especialmente à corrosão devido a altas concentrações de CO₂ e H₂S. Quando o CO₂ é dissolvido na água, ocorre a formação de ácido carbônico (H₂CO₃) na fase aquosa, causando a oxidação do ferro e a liberação catódica de hidrogênio em soluções ácidas (DA SILVA et al., 2019).

Estas condições de processamento do gás natural e do petróleo exigem uma complexa adaptação dos equipamentos existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias específicas capazes de superar todos esses pontos críticos, especialmente tecnologias de captura e separação de CO₂.

3.3 Tecnologias de Captura e separação de CO₂

Nos dias atuais, plantas industriais que geram e liberam CO₂ são muito comuns ao redor do mundo. Este CO₂ pode ser produzido de diversas formas, entre elas; produto proveniente de reações de combustão para a geração de energia térmica, separação trifásica de óleo/gás/água muito comuns em plataformas de petróleo ou em poços de extração de gás natural. Na grande maioria dos processos, o CO₂ é um componente indesejado, porém inevitável. Muitos trabalhos são divulgados anualmente na tentativa de estudar formas de minimizar as emissões de CO₂ através de processos de absorção e adsorção. Estes trabalhos buscam um processo de captura de CO₂ de forma mais eficiente e sustentável.

Algumas alternativas estão sendo utilizadas para a redução de CO₂, por exemplo o uso de energias renováveis, porém este tipo de geração de energia ainda requer elevados investimentos que, em alguns casos, tornam-se inviáveis em países em desenvolvimento.

3.3.1 Captura de CO₂ por Absorção Química

No processo de absorção química o gás reage com um solvente orgânico formando ligações covalentes. Nestes processos os solventes mais utilizados são os solventes de base amina, por exemplo, monoetanolamina (MEA) e dietanolamina (DEA) (DE LOS RIOS, 2014).

O processo de captura de CO₂ através da absorção química é composto por 2 fases: dissolução de CO₂ no solvente orgânico base amina e reação entre o dióxido de carbono (ácido fraco) e a amina (base fraca).

Na primeira fase ocorre uma absorção através da pressão parcial de CO₂ na alimentação do gás em uma coluna e na segunda fase ocorre uma reação reversível entre o CO₂ e o solvente base amina, que é favorecida através da alta pressão e baixa temperatura (MA et al., 2018b). A absorção de CO₂ empregando solventes base amina (MEA e DEA) é uma tecnologia muito utilizada atualmente, no entanto fatores como o alto consumo de energia para regeneração do solvente tem se tornado um grande desafio na indústria.

3.3.2 Captura de CO₂ por Absorção Física

No processo de absorção física o gás de alimentação é mais solúvel no solvente do que em outros componentes do gás. Neste caso, diferentemente da absorção química, não ocorre formação de ligações químicas e a solubilidade do CO₂ no solvente é estabelecida pela temperatura e pressão parcial de CO₂ (SOLTANI PANAHA, 2017). A absorção física pode ser explicada pela Lei de Henry e está diretamente relacionada à temperatura e pressão. De acordo com SANDLER (2017), a solubilidade de um gás dissolvido em um solvente é proporcional à pressão parcial do gás.

Os solventes em um processo de absorção física devem possuir algumas características que auxiliam a captura CO₂, como baixa viscosidade, baixa higroscopicidade, baixa pressão de vapor à temperatura ambiente e baixa corrosividade (HONG et al., 2016a).

3.4 Modelagem Termodinâmica

3.4.1 Modelo COSMO e Perfil Sigma

A predição do coeficiente de atividade (γ_i) de um componente i em uma mistura é uma ferramenta de extrema importância na engenharia química. Processos que utilizam equilíbrio de fases são muito comuns na indústria. De acordo com LIN; SANDLER (2002), a maioria dos modelos termodinâmicos é descrito através da energia livre de Gibbs em excesso (G^{EX}), como os modelos UNIFAC e NRTL. Estes modelos são dependentes da composição da mistura e temperatura e visam determinar o desvio da idealidade de uma mistura, sendo que uma mistura ideal apresenta um coeficiente de atividade igual a 1, ou seja, $\ln\gamma_i = 0$. A equação 3.1 demonstra a relação entre o coeficiente de atividade e a energia livre de Gibbs em excesso SANDLER (2017).

$$\ln\gamma_i = \frac{1}{R.T} \cdot \left(\frac{\delta G^{ex}}{\delta n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad 3.1$$

Sendo R a constante dos gases (8,314 J/mol.K), n a composição molar do componente na mistura (mol), T a temperatura (K) e P a pressão (Pa).

O modelo COSMO-RS (*C*Onductor-*l*ike *S*creening *M*odel for *R*eal *S*olvent) foi proposto inicialmente por KLAMT (1995), que desenvolveu este modelo a partir da solvatação das moléculas em um condutor para determinar o coeficiente de atividade (γ_i) de qualquer espécie em qualquer mistura utilizando cálculos da química quântica, desta forma não sendo necessários dados experimentais para a obtenção de propriedades termo-físicas. Solvatação é a interação de estabilização entre 2 componentes, onde o soluto é dissolvido no solvente sem a formação de um novo composto. O modelo COSMO-SAC possui uma característica que não pressupõe uma dependência específica da energia livre de Gibbs em excesso como nos modelos UNIFAC e NRTL (LIN; SANDLER, 2002). Segundo SANDLER (2017), a energia livre de Gibbs (ΔG) é uma função de estado e independe do processo, ou seja, depende somente das condições iniciais e finais, portanto é possível propor um caminho diferente para a solvatação das moléculas.

A figura 2 apresenta a solvatação de uma molécula de soluto em um solvente.

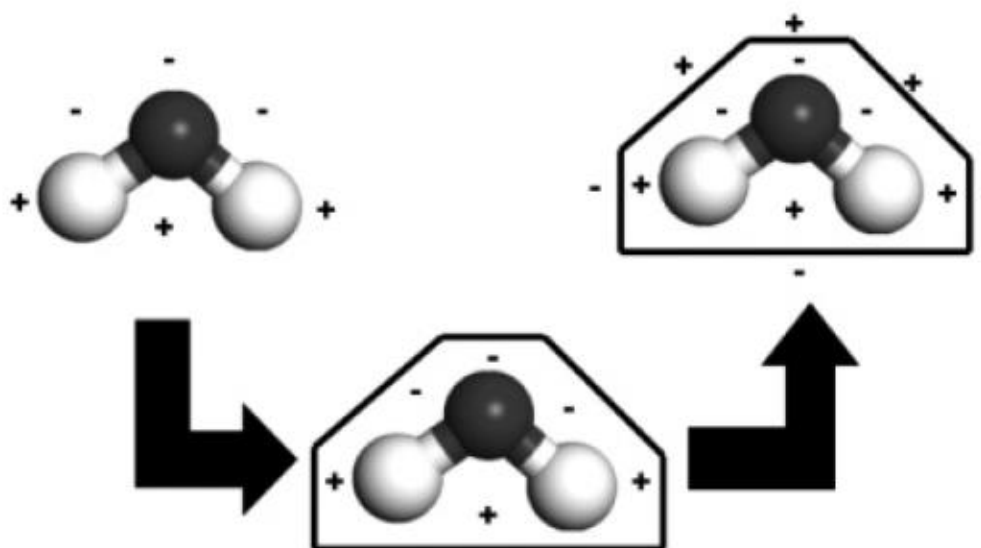


Figura 2- Solvatação de molécula de soluto em um solvente.

Fonte: MULLINS et al., 2008.

Na figura 2 é possível observar as interações entre as cargas positivas e as cargas negativas. Estas interações envolvem forças de Van der Waals e forças eletrostáticas. As interações entre o soluto e o solvente são amplamente levadas em

consideração por meio da energia livre de restauração (ΔG^{*res}), que é a energia necessária para mover uma molécula do condutor ideal para o solvente real (KLAMT, 1995).

Em 2002, LIN; SANDLER propuseram uma variação do modelo e desenvolveram o modelo COSMO-SAC (*COnductor-like Screening Model for Real Segment Activity Coefficient*), embora existam diferenças, os modelos compartilham algumas semelhanças no cálculo de energia livre de restauração (ΔG^{*res}). A partir do cálculo de solvatação, a distribuição de densidade de carga ideal sobre a superfície molecular é obtida pela divisão da superfície total em segmentos, cada um com sua própria área e densidade de carga, e a distribuição de densidade de carga geométrica tridimensional é projetada em um gráfico bidimensional, que é referido como o perfil Sigma (σ).

Abaixo é descrito o equacionamento do modelo COSMO-SAC proposto por LIN; SANDLER, (2002).

$$\ln\gamma_i = \frac{A_i}{a_{eff}} \sum_{\sigma_m} p_i(\sigma_m) [\ln\Gamma_S(\sigma_m) - \ln\Gamma_i(\sigma_m)] + \ln\gamma_i^{SG} \quad 3.2$$

$$\ln\Gamma_S(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} P_S(\sigma_n) \Gamma_S(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m \sigma_n)}{kT} \right] \right\} \quad 3.3$$

$$\ln\Gamma_i(\sigma_m) = -\ln \left\{ \sum_{\sigma_n} P_i(\sigma_n) \Gamma_i(\sigma_n) \exp \left[\frac{-\Delta W(\sigma_m \sigma_n)}{kT} \right] \right\} \quad 3.4$$

$$P_i(\sigma) = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad 3.5$$

$$P_S(\sigma) = \frac{\sum_i x_i A_i P_i(\sigma)}{\sum_i x_i A_i} \quad 3.6$$

$$A_i = \sum_{\sigma} A_i(\sigma) \quad 3.7$$

$$\Delta W(\sigma_m \sigma_n) = \frac{\alpha}{2} (\sigma_m + \sigma_n)^2 + \Delta W^{HB}(\sigma_m \sigma_n) \quad 3.8$$

$$\ln\gamma_i^{SG} = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad 3.9$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad 3.10$$

$$\phi_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j r_j} \quad 3.11$$

$$l_i = \frac{z}{2}(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad 3.12$$

$$r_i = \frac{V_i}{V_{eff}} \quad 3.13$$

$$q_i = \frac{A_i}{A_{eff}} \quad 3.14$$

Considera-se a molécula de soluto sendo composta por núcleo dos átomos, elétrons e uma superfície externa. Esta superfície separa a molécula de seu solvente, desta forma a carga aparente é induzida pelos núcleos e elétrons. A figura 3 demonstra este conceito.

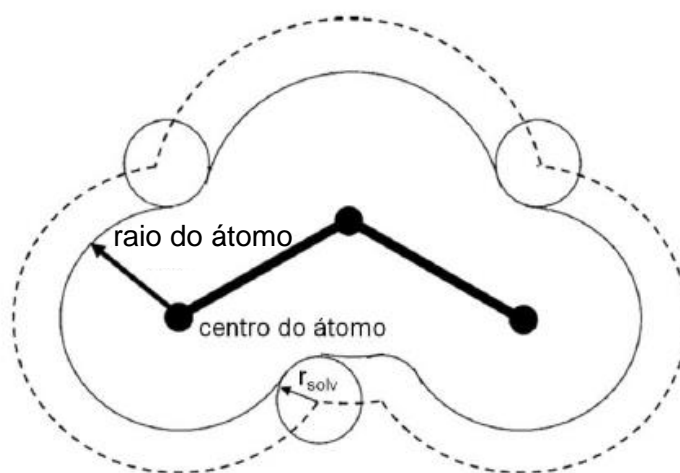


Figura 3- Representação do raio do solvente e do raio da molécula de água.

Fonte: WANG et al., 2009.

No modelo COSMO-SAC todos os segmentos possuem uma área de superfície de contato universal, mas o cálculo de solvatação resulta em segmentos que têm diferentes áreas de superfície. A distribuição de carga é representada como a distribuição de probabilidade de um segmento de superfície molecular que possui uma densidade de carga específica, essa distribuição é chamada de distribuição de

probabilidade de perfil Sigma (WANG; SANDLER; CHEN, 2007). A equação 3.15 demonstra esta distribuição de probabilidade.

$$p_i(\sigma) = \frac{n_i(\sigma)}{n_i} = \frac{A_i(\sigma)}{A_i} \quad 3.15$$

Sendo $n_i(\sigma)$ o número de segmentos com densidade de carga de superfície discretizada σ , $A_i(\sigma)$ área total de todos os segmentos com carga σ e A_i área total de superfície da cavidade. Como a interação de pares entre os segmentos é baseada em superfícies de contato do mesmo tamanho, é necessário usar um processo de média para obter apenas uma coleção de segmentos padrão, cada um com uma distribuição de densidade de carga aparente sobre uma área maior que aquela da densidade de carga original. Portanto, esta área de superfície de segmento padrão é considerada um dos parâmetros universais em modelos baseados em COSMO e, além disso, o modelo de interação de pares é baseado na suposição de segmentos independentes (WANG; SANDLER; CHEN, 2007). A equação 3.16 demonstra a média de coleção segmentos padrão.

$$\sigma_m = \frac{\sum_n \sigma_n^* \left(\frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \right) \exp\left(\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \right)}{\sum_n \left(\frac{r_n^2 r_{eff}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \right) \exp\left(\frac{d_{mn}^2}{r_n^2 + r_{eff}^2} \right)} \quad 3.16$$

Sendo d_{mn} a distância entre os segmentos m e n , r_n o raio do segmento n e r_{eff} o raio médio, parâmetro ajustável definido em 0,81764 (MULLINS et al., 2006b). Portanto o perfil Sigma é a distribuição de probabilidade de um segmento de superfície molecular tendo uma densidade de carga específica. A figura 4 demonstra o gráfico bidimensional da molécula de água (Perfil Sigma).

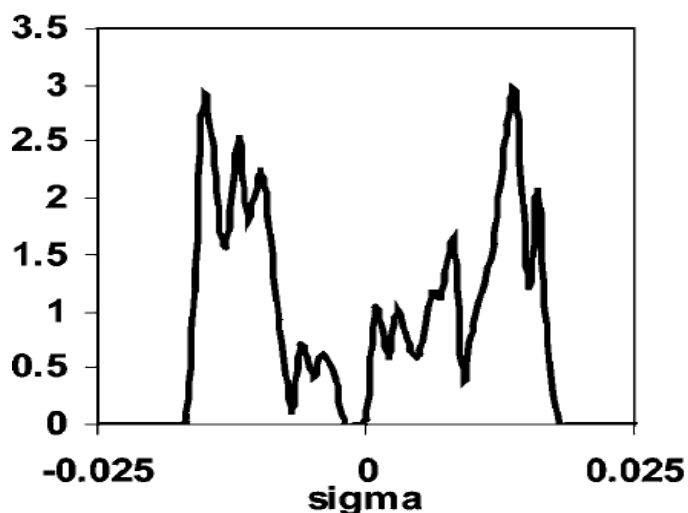


Figura 4- Perfil Sigma da molécula de água.

Fonte: WANG; SANDLER; CHEN, 2007.

O perfil Sigma quantifica a distribuição da densidade de carga em uma molécula de soluto em um solvente, átomos mais eletronegativos possuem maiores densidades de carga e átomos menos eletronegativos possuem menores densidades de carga em seu entorno. Por exemplo, elementos menos eletronegativos, como o hidrogênio (H), ficarão mais carregados positivamente e induzirá cargas negativas (MULLINS et al., 2006b). A figura 5 demonstra essa distribuição de carga na molécula de água, o átomo mais eletronegativo como o oxigênio está em vermelho, o átomo menos eletronegativo como o hidrogênio está em azul e a área em verde apresenta uma região de carga neutra.

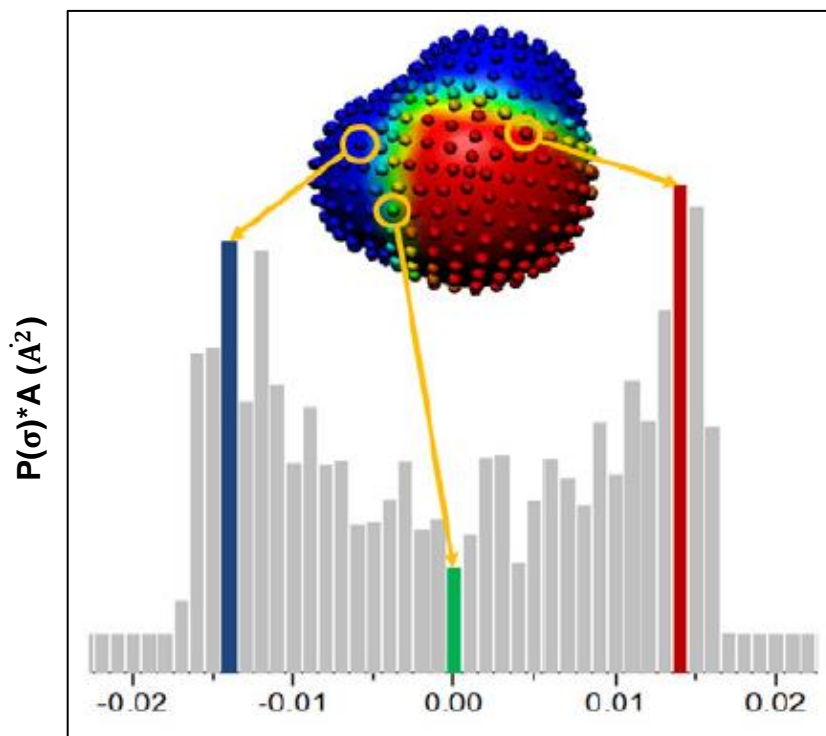


Figura 5- Distribuição de carga do Perfil Sigma.

Fonte: LIU et al., 2019.

Para a construção da distribuição tridimensional dos líquidos iônicos analisados foi utilizado o *Software Avogadro*, que permite realizar edição e modelagem de moléculas. Em seguida, para a realização dos cálculos de química quântica foi utilizado o *Software MOPAC (Molecular Orbital PACKage)* versão 2016.

Modelos termodinâmicos baseados na metodologia COSMO, como COSMO-RS desenvolvido por KLAMT (1995) e COSMO-SAC desenvolvido por LIN; SANDLER (2002), estão sendo utilizados cada vez mais por acadêmicos e engenheiros. Estes modelos diferentemente dos modelos UNIFAC e NRTL, não utilizam parâmetros binários para a determinação do coeficiente de atividade em misturas, em vez disso, partem da solvatação das moléculas em um condutor utilizando cálculos de mecânica quântica, desta forma não sendo necessária a utilização de nenhum dado experimental para a determinação de parâmetros binários ou propriedades termo-físicas.

3.5 Modelo SRK (Soave-Redlich-Kwong)

O modelo SRK foi desenvolvido por SOAVE em 1972 e atualmente é amplamente difundido na indústria pelo fato de possuir uma estrutura matemática simples e uma boa capacidade preditiva para misturas bifásicas. Este modelo pode ser utilizado para sistemas de hidrocarbonetos e gases leves como CO₂ e N₂. Abaixo é descrito o equacionamento do modelo SRK (SOAVE, 1972).

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a\alpha}{v(v+b)} \quad 3.17$$

$$a = \frac{0,42748R^2T_c^2}{P_c} \quad 3.18$$

$$b = \frac{0,08664RT_c}{P_c} \quad 3.19$$

$$\alpha(T) = [1 + m(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad 3.20$$

$$m = 0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2 \quad 3.21$$

Onde que a e b são as forças de atração molecular e volume molecular, respectivamente, ω o fator acêntrico, P_c a pressão crítica, T_c a temperatura crítica e R a constante Universal dos gases (8,31 J/mol.K). Os parâmetros P_c , T_c e ω devem ser determinados de forma experimental para cada tipo de substância.

3.6 Modelo CPA (Cubic Plus Association)

O modelo CPA foi desenvolvido em 1996 e tem fornecido uma estrutura termodinâmica prática e rigorosa para modelar misturas multicomponentes em sistemas de petróleo e gás natural. A equação combina um termo não-associativo (modelo SRK) com um termo de associação semelhante ao modelo SAFT (*Statistical Associating Fluid Theory*) (KONTOGEOGRIS et al., 1996). Abaixo é possível observar o equacionamento do modelo CPA (FOLLEGATTI-ROMERO; OLLER DO NASCIMENTO; LIANG, 2021).

$$Z = Z^{phys.} + Z^{assoc.} = \frac{1}{1-b\rho} - \frac{a\rho}{RT(1+b\rho)} - \frac{1}{2} \left(1 + \rho \frac{\partial \ln g}{\partial \rho} \right) \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - X_{A_i}) \quad 3.22$$

Em que:

a é o parâmetro de energia

b é o parâmetro de co-volume

ρ é a densidade molar

g função simplificada de distribuição radial de esfera

X_{Ai} fração molar do componente puro i não ligado ao sítio A

x_i fração molar do componente i

O parâmetro de energia do componente puro é obtido através da equação 3.23.

$$a(T) = a_0 \left[1 + c_1 (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad 3.23$$

Em que:

a_0 e c_1 são frequentemente regredidos (simultaneamente com b) a partir da pressão de vapor do componente puro e dados de densidade do líquido

O termo X_{Ai} está relacionado com a força de associação Δ^{AiBj} entre os sítios pertencentes a duas moléculas diferentes e pode ser calculado pelas equações abaixo.

$$X_{Ai} = \frac{1}{1 + \rho \sum_j x_j \sum_{Bj} X_{Bj} \Delta^{AiBj}} \quad 3.24$$

Onde:

$$\Delta^{AiBj} = g(\rho) \left[\exp\left(\frac{\varepsilon^{AiBj}}{RT}\right) - 1 \right] b_{ij} \beta^{AiBj} \quad 3.25$$

Em que:

ε^{AiBj} e β^{AiBj} são energia de associação e volume, respectivamente.

A função de distribuição radial simplificada, o termo $g(\rho)$, é fornecido pela equação 3.26.

$$g(\rho) = \frac{1}{1 - 1.9\eta} \quad 3.26$$

Onde:

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

3.27

Em que:

ρ é a densidade do componente puro.

A aplicabilidade do modelo CPA abrange o equilíbrio líquido-vapor e o equilíbrio líquido-líquido-vapor de misturas contendo hidrocarbonetos e produtos químicos polares/associados, como água, álcoois, glicóis, ésteres e ácidos orgânicos (AVLUND; KONTOGEORGIS; MICHELSEN, 2008).

3.7 Captura de CO₂ usando líquidos iônicos

Líquidos iônicos são uma nova categoria de solventes orgânicos, podem ser considerados solventes polares e são conhecidos como solventes verdes, pois possuem propriedades favoráveis ao processo de captura do CO₂, por exemplo, possuem baixa volatilidade, capacidade de solubilizar compostos orgânicos, inorgânicos e polímeros, reduzem a quantidade de resíduos orgânicos e permitem um baixo consumo de energia para regeneração. Sua estrutura possibilita substituições nos grupos funcionais, portanto é possível modificar algumas propriedades físicas como viscosidade, densidade e solubilidade (MA et al., 2018b).

Um dado que corrobora a importância da utilização de LIs para a captura de CO₂ é o aumento de publicações sobre o assunto nos últimos 22 anos. A figura abaixo demonstra estes dados.

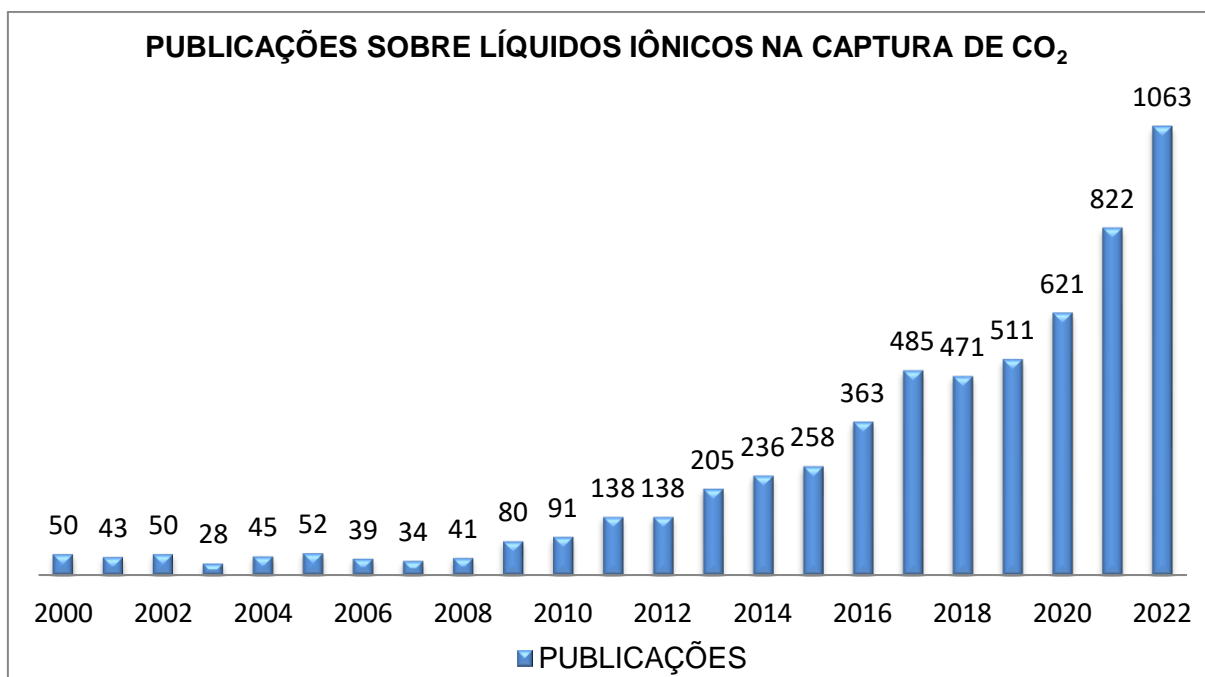


Figura 6- Publicações sobre o estudo de LIs na captura de CO₂.

Fonte: Publicações contendo palavras-chave “*ionic liquids CO₂ capture*” obtidas em <https://www.sciencedirect.com/> (Acessado em janeiro de 2023).

A escolha do líquido iônico em um processo de captura de CO₂ é uma tarefa de extrema dificuldade, o número estimado da quantidade de LIs sintetizados é de aproximadamente 1.000.000 e suas propriedades físicas apresentam diferentes variações podendo ser criadas através da permutação do cátion e do ânion (DE RIVA et al., 2017). Os cátions e ânions na estrutura dos LIs possuem uma forte influência nas suas propriedades, por exemplo, a viscosidade de um líquido iônico é influenciada fortemente pelo cátion, LIs que apresentam um aumento na sua cadeia alquílica consequentemente obtiveram um aumento significativo da viscosidade (DE LOS RIOS; FERNANDEZ, 2014).

A figura 7 mostra a estrutura do líquido iônico 1-butil-3-metilimidazolio(trifluorometilsulfonil)2imina ([Bmin][TF2N]) com anel aromático catiônico.

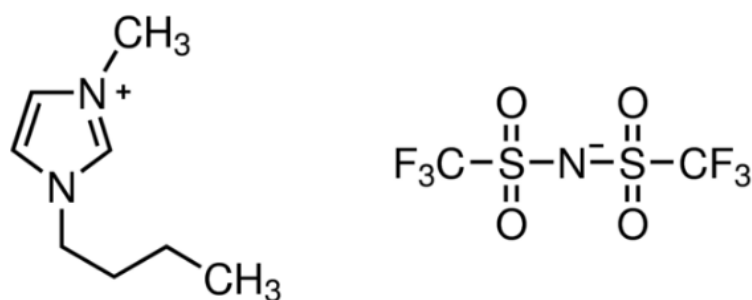


Figura 7- Líquido iônico ([Bmin][TF2N]).

Fonte: (AVELAR BONILLA; MORALES-COLLAZO; BRENNECKE, 2019).

Uma alternativa para os processos de captura de CO₂ são os LIs do tipo ânion heterocíclico aprótico (AHA), estes solventes apresentam características vantajosas como baixa viscosidade e alta solubilidade de CO₂ (HONG et al., 2016b). A figura 8 demonstra a estrutura do líquido iônico AHA trietiloctilfosfonio 2-cianopirrole [P₂₂₂₈][CNPyr].

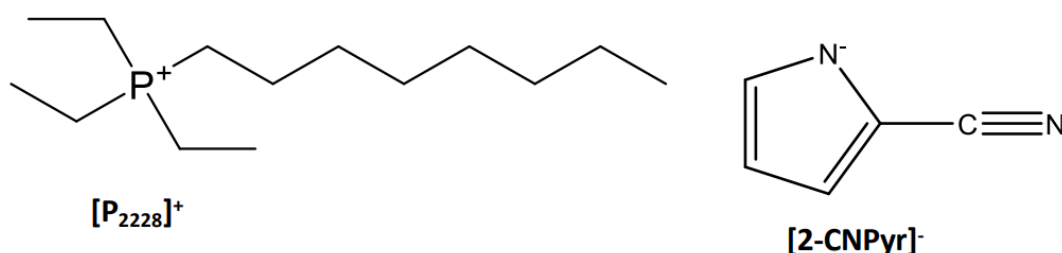


Figura 8- Líquido iônico [P₂₂₂₈][CNPyr].

Fonte: (AVELAR BONILLA; MORALES-COLLAZO; BRENNECKE, 2019).

A possibilidade de modificar as estruturas de LIs apresenta vantagens em processos industriais em comparação com outros solventes orgânicos, entre elas a capacidade de tornar-se um líquido iônico miscível ou imiscível em água para a utilização de processos de extração líquido/líquido, por exemplo, LIs que apresentam cadeias alquílicas menores que 6 carbonos tornam-se miscíveis em água devido a sua polaridade (HONG et al., 2016b).

MA et al. (2018) realizaram um estudo comparativo entre a utilização de monoetanolamina (MEA) 30%wt e líquido iônico como solvente em coluna de absorção em uma planta de captura e armazenamento de CO₂ utilizando o *Software*

Aspen Plus versão 8.8. O objetivo do estudo é analisar o consumo energético e custos operacionais de ambos os solventes. Para analisar o comportamento da mistura gás/líquido foi utilizado o modelo COSMO-SAC.

O líquido iônico utilizado para este estudo foi o 1-butil-3-metilimidazolio(trifluorometilsulfonil)2imina ([Bmin][TF2N]), esta escolha, de acordo com os autores, foi realizada devido à baixa viscosidade, alta solubilidade de CO₂ e estabilidade térmica em relação a outros LIs utilizados em processos de captura de CO₂.

O processo de captura de CO₂ utilizando líquido iônico como solvente segue o seguinte descritivo; o gás de alimentação passa por um processo de desidratação e segue para um estágio de compressão onde será alimentado na base da coluna de absorção. O líquido iônico ([Bmin][TF2N]) é alimentado pelo topo da coluna e sua vazão é de 13000 kg/h em processo de lavagem contracorrente. Em seguida o produto de fundo da coluna atravessa processos de separação e reciclo para finalmente obter uma corrente com 94,6% de CO₂ para armazenamento. A vazão e composição do gás de alimentação foi de 500 kg/h e 12,5% CO₂, 78% N₂, e 9,5% H₂O, respectivamente.

A figura 9 demonstra o processo de captura de CO₂ utilizando líquido iônico como solvente.

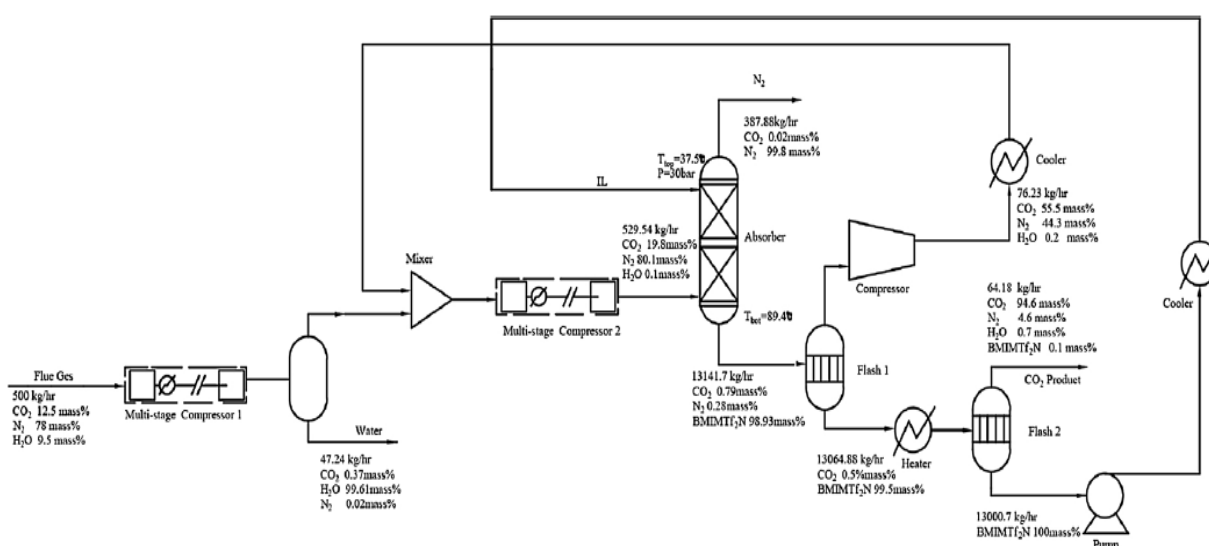


Figura 9- Processo de captura de CO₂.

Fonte: MA et al., 2018a.

Como resultado, os autores concluíram que o líquido iônico ([Bmin][TF2N]) apresentou uma melhor performance no consumo energético e nos custos operacionais. Apesar de o líquido iônico ter apresentado um maior consumo elétrico devido às pressões utilizadas em seu processo de bombeamento, seu desempenho foi melhor em relação ao MEA. As figuras 10 e 11 demonstram os resultados de consumos energético e elétrico e custos operacionais, respectivamente.

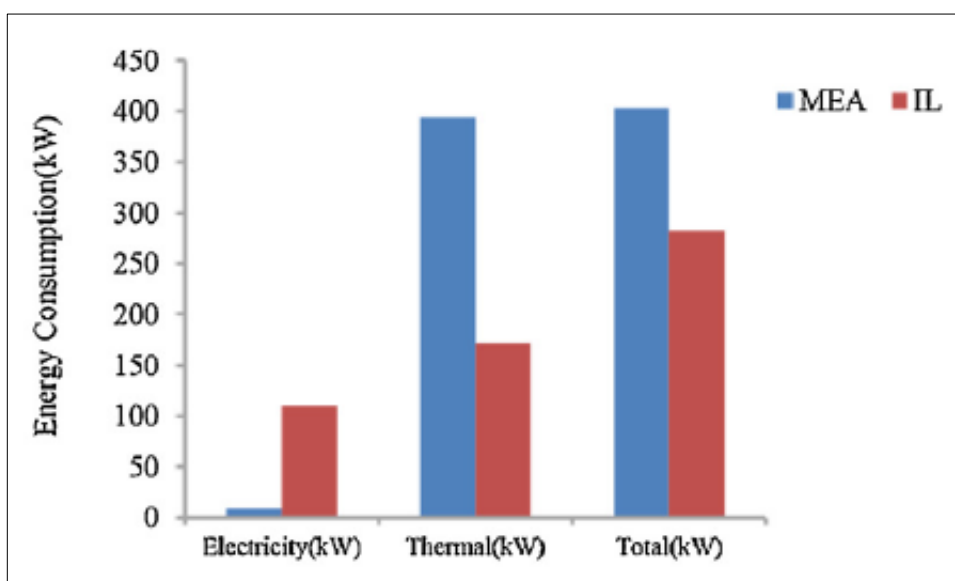


Figura 10- Consumos energético e elétrico do processo.

Fonte: MA et al., 2018a.

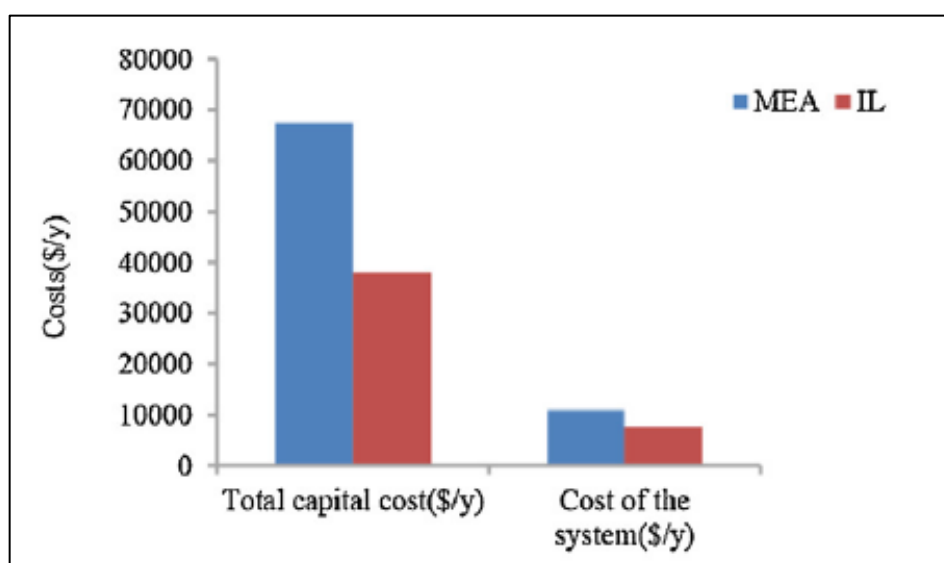


Figura 11- Custos operacionais do processo.

Fonte: MA et al., 2018a.

Utilizando as mesmas composições do gás de entrada o estudo pôde concluir que o líquido iônico ([Bmin][TF2N]) apresentou melhores resultados em relação ao solvente MEA 30%wt, o líquido iônico obteve um menor consumo energético e menor custo operacional durante as simulações realizadas.

Como pôde ser observado na figura 6, os estudos sobre LIs na captura de CO₂ aumentaram de forma significativa nos últimos 20 anos, porém LIs não são utilizados apenas em sistemas de captura de CO₂, mas podem ser utilizados para outros objetivos, como processos de absorção de gases ácidos como ácido sulfídrico H₂S ou vapores alcalinos como a amônia NH₃.

LIs são solventes versáteis e podem ser ajustados conforme o processo que será empregado. RUIZ et al. (2014) realizaram um estudo de LIs por absorção de amônia em ciclos de refrigeração. Nesse estudo os autores realizaram as simulações no *Software Aspen Plus* e utilizaram o modelo COSMO-SAC para a modelagem. O estudo teve como objetivo minimizar impactos causados por outros tipos de solventes como brometo de lítio (LiBr), que podem causar danos como corrosão e cristalização. De acordo com os autores, LIs possuem melhores propriedades, como estabilidade térmica, baixa corrosividade e pressão de saturação desprezível, desta forma evitando a contaminação do refrigerante no gerador. A figura 12 demonstra um diagrama do processo do ciclo de refrigeração de amônia.

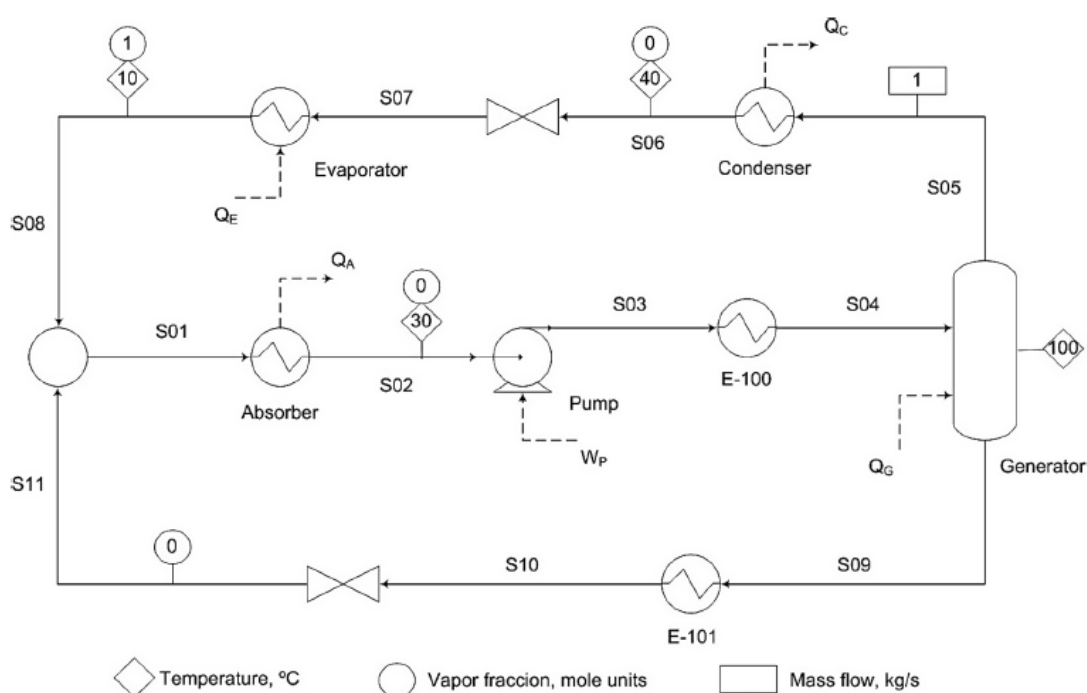


Figura 12- Ciclo de refrigeração de amônia.

Fonte: RUIZ et al., 2014

Pode-se observar nesta figura que as correntes S11 (líquido iônico) e S08 (amônia) misturam-se e formam a corrente S01. Em seguida no *Generator* o processo recebe calor e os fluidos são separados em S05 (amônia) e S09 (líquido iônico).

No estudo os autores utilizaram os seguintes LIs:

- a) [bmim][BF₄] 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
- b) [bmim][PF₆] 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate
- c) [DMEA][Ac] N,N-dimethylethanolammonium acetate
- d) [emim][Ac] 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate
- e) [emim][BF₄] 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate
- f) [emim][EtSO₄] 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate
- g) [emim][NTf₂] 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluorometanesulfonyl)imide
- h) [emim][SCN] 1-ethyl-3-methylimidazolium thiocyanate
- i) [hmim][Cl] 1-hexyl-3-methylimidazolium chloride
- j) [HOemim][BF₄] 1-(2-hydroxyethyl)-3-methylimidazolium tetrafluoroborate

Neste estudo o objetivo foi analisar o comportamento do sistema binário líquido iônico/amônia e componentes puros, e em seguida compará-los com trabalhos anteriores. Após as simulações, conclui-se que misturas de LIs em vez de LIs puros como absorventes de refrigerante podem melhorar o comportamento do ciclo. Misturas de LIs já foram estudadas e aplicadas a processos de separação devido às suas propriedades aprimoradas em relação a líquidos iônicos individuais. O modelo COSMO-SAC mostrou-se uma ferramenta extremamente efetiva para a predição de propriedades físicas e dados de equilíbrio líquido-vapor do sistema binário e componente puro e forneceu estimativas confiáveis do desempenho do ciclo de refrigeração por absorção de amônia com LIs, portanto sendo totalmente viável o seu uso para projetos para esta aplicação.

Significativos esforços têm sido realizados para minimizar a emissão de CO₂ para a atmosfera e otimizar os processos já existentes. DE RIVA et al. (2018) apresentaram um estudo sobre a utilização de LIs para a captura de CO₂ em um processo de pós-combustão utilizando o modelo COSMO-SAC. Em decorrência de algumas características como alta corrosividade e alto consumo energético de solventes usualmente utilizados, é necessário buscar novos solventes para reduzir estes impactos nos processos.

Os autores realizaram simulações utilizando o *Software Aspen Plus* para analisar a viabilidade da utilização dos LIs triethyloctylphosphonium 2-cyanopyrrole [P₂₂₂₈][CNPyr] e trihexyltetradecylphosphonium 2-cyanopyrrole [P₆₆₆₁₄][CNPyr] para a captura de CO₂. Como a grande maioria dos LIs apresentam alta viscosidade, foi proposto uma mistura de líquido iônico e tetraetileno glicol dimetil éter (TG) para a redução desta propriedade, o TG apresenta baixa viscosidade e alta solubilidade de CO₂.

Para realizar as simulações foi utilizado o modelo de coluna *RADFRAC* em condições adiabáticas. A coluna de absorção foi especificada para ter dois estágios teóricos e 15 metros de altura e um diâmetro variável capaz de manter uma absorção de CO₂ de 80% em todas as simulações do processo.

A tabela 1 demonstra os dados do gás de alimentação do processo e suas respectivas composições molares.

Tabela 1- Propriedades do gás de alimentação.

Componente	Fração molar	Vazão molar (kmol/h)
CO ₂	0,13	1000
O ₂	0,05	385
N ₂	0,74	5775
H ₂ O	0,07	539

Fonte: DE RIVA et al., (2018).

Após selecionar a coluna, a influência da temperatura na captação de CO₂ foi analisada nos modelos isotérmico e adiabático. A temperatura variou entre 15°C e 150°C, em seguida, foi estudada a adição de TG ao sistema na temperatura selecionada variando a quantidade de TG mantendo constante a quantidade de LIs atingindo composições de TG de até 75%. A mistura de LIs/TG tem como objetivo a captura de 80% de CO₂ da corrente de alimentação.

A figura 13 demonstra o sistema de captura de CO₂ proposto.

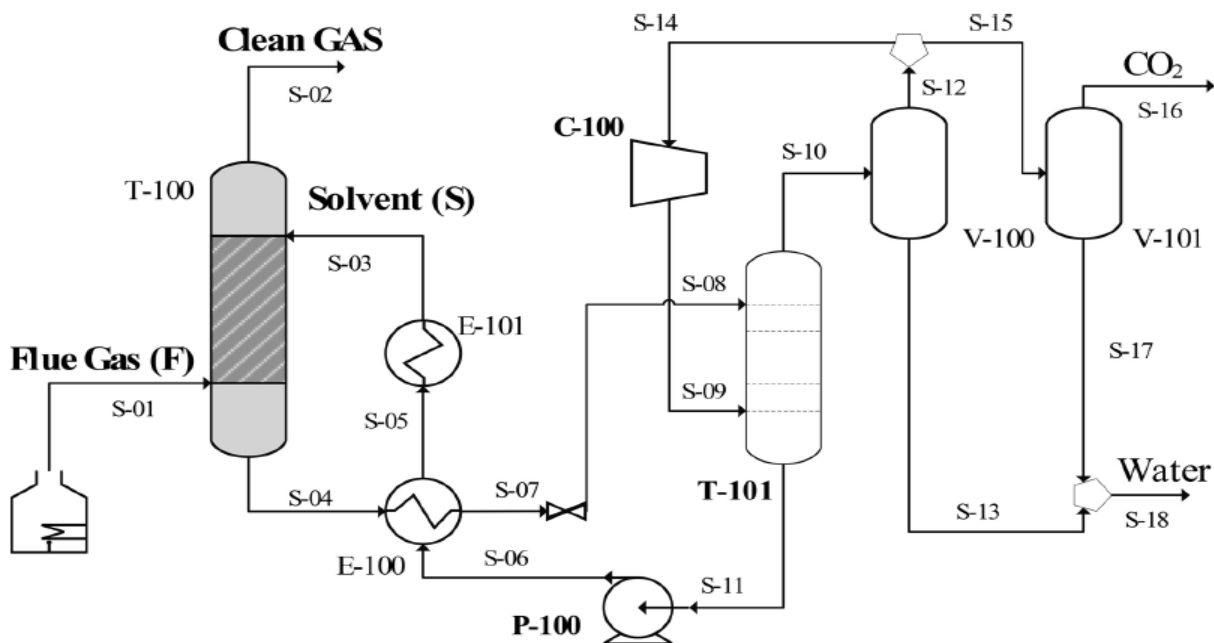


Figura 13- Processo de captura de CO₂.

Fonte: Fonte: DE RIVA et al., (2018).

A corrente S-01 representa o gás de alimentação de um processo de pós combustão, sua alimentação ocorre no fundo da coluna T-100, a composição do gás está disponível na tabela 1. A alimentação de solvente ocorre em processo de lavagem contracorrente e apresenta um sistema de recirculação representada pelas correntes S-03, S-04, S-07, S-08, S-11, S-06 e S-05. A corrente pobre em CO₂ está no topo da coluna T-100, corrente *CleanGAS* (S-02). Em seguida o gás remanescente atravessa por processos de separação água/CO₂ até sua fase final, onde apresenta uma corrente pura de CO₂ (S-16).

Para obter dados mais confiáveis, os autores realizaram um estudo comparativo para analisar o comportamento das misturas. Com este estudo pode-se concluir que a absorção química de CO₂ por LIs do tipo AHA pode atingir uma taxa de absorção próxima de 1 para 1 em pressões parciais de CO₂ superiores a 1 bar e próximas à temperatura ambiente. A figura 14 demonstra a comparação entre dados experimentais e dados calculados.

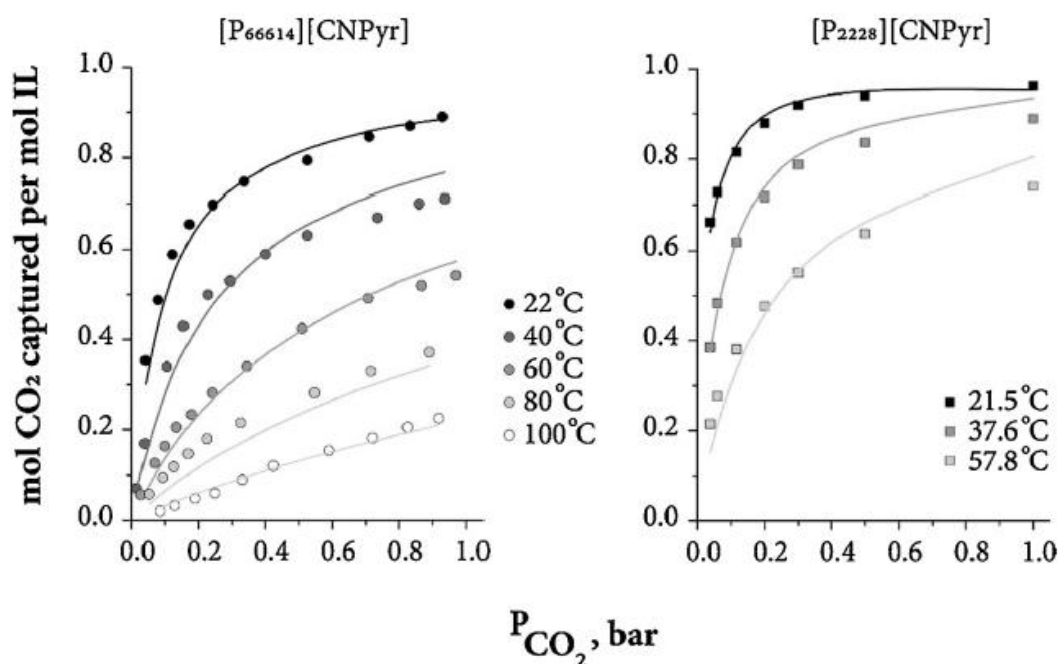


Figura 14- Estudo comparativo entre dados experimentais (representados por símbolos) e dados calculados (representados por linha).

Fonte: Fonte: DE RIVA et al., (2018).

A adição de TG como um co-solvente obteve um efeito positivo na captura de CO₂ ao usar uma fase de solvente contendo TG até 75% em massa. O líquido iônico triethyloctylphosphonium 2-cyanopyrrole [P₂₂₂₈][CNPyr] apresentou um aumento significativo na absorção de CO₂ com o aumento da concentração de TG em sua mistura. A figura 15 demonstra este resultado.

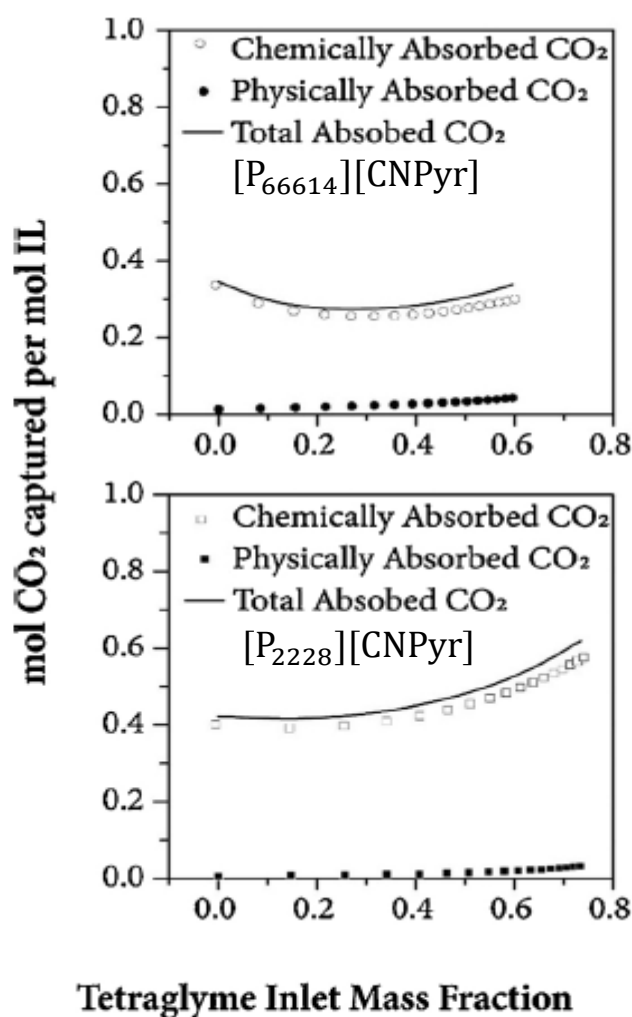


Figura 15- Adição de TG ao líquido iônico.

Fonte: Fonte: DE RIVA et al., (2018).

Através do balanço de massa e energia pôde-se concluir que a captura de CO₂ por absorção química utilizando LIs do tipo AHA é uma tecnologia muito promissora, reduzindo a necessidade de energia para um nível melhor do que a melhor tecnologia disponível na literatura, reduzindo o uso de solvente para apenas 10% de outras tecnologias de LIs (224,5 toneladas de IL por tonelada de CO₂ capturada para 21,9 toneladas de LIs por tonelada de CO₂ capturado).

A utilização de líquidos iônicos na captura de CO₂ é um assunto relativamente novo, recentemente HOSPITAL-BENITO et al. (2020) publicaram um estudo para analisar a eficiência de LIs na captura de CO₂. O artigo consiste basicamente em comparar a performance de 6 tipos diferentes de LIs através do *Software Aspen Plus* utilizando o modelo COSMO-SAC em 3 etapas diferentes de processo; pré-combustão, biogás e pós-combustão. Os LIs analisados foram:

- a) triethyloctylphosphonium 2-cyanopyrrole [P₂₂₂₈][CNPyr]
- b) trihexyltetradecylphosphonium 2-cyanopyrrole [P₆₆₆₁₄][CNPyr]
- c) 1-butyl-3-methylimidazolium acetate [Bmim][acetate]
- d) 1-butyl-3-methylimidazolium isobutyrate [Bmim][i-but]
- e) 1-butyl-3-methylimidazolium glycinate [Bmim][GLY]
- f) 1-butyl-3-methylimidazolium prolinatate [Bmim][PRO]

O objetivo deste estudo, segundo os autores, é analisar propriedades físicas que impactam no processo de captura e com isso quantificar separadamente o desempenho de cada líquido iônico. Esses impactos podem ser o consumo energético e a solubilidade de CO₂. As propriedades dos líquidos iônicos utilizados e as etapas do processo estão descritos nas tabelas 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2- Líquidos iônicos e propriedades (313 K).

	MM (g/mol)	ρ (kg/m ³)	μ (mPa.s)	K_H (Mpa)	K_{eq}	ΔH_R (kJ/mol)
[P ₂₂₂₈][CNPyr]	322,47	940	163,45	6,70	1389,84	-47,72
[P ₆₆₆₁₄][CNPyr]	574,95	900	166,42	3,93	421,61	-39,77
[Bmim][acetate]	198,26	1030	179,79	9,31	65,56	-35,12
[Bmim][i-but]	226,32	1010	198,02	13,57	25,40	-19,38
[Bmim][GLY]	213,28	1030	423,87	18,06	6,78	-22,92
[Bmim][PRO]	253,34	1060	891,32	17,15	5,60	-14,03

Fonte: HOSPITAL-BENITO et al., (2020)

Tabela 3- Alimentação das correntes e propriedades.

		pós-combustão	biogas	pré-combustão
T (K) entrada		313	313	313
vazão (kmol/h)		100	100	100
composição	CO ₂	0,13	0,38	0,4
	N ₂	0,87	0	0
	CH ₄	0	0,62	0
	H ₂	0	0	0,6

Fonte: HOSPITAL-BENITO et al., (2020)

Para realizar as simulações os autores utilizaram o *Software Aspen Plus* versão 10 e utilizaram a coluna de absorção modelo *RADFRAC* com altura de 15 metros com 10 estágios para todos os LIs. A variável fixada das simulações foi a absorção de 90%

de CO₂ da corrente de alimentação. A figura 16 demonstra o processo de captura de CO₂ proposto.

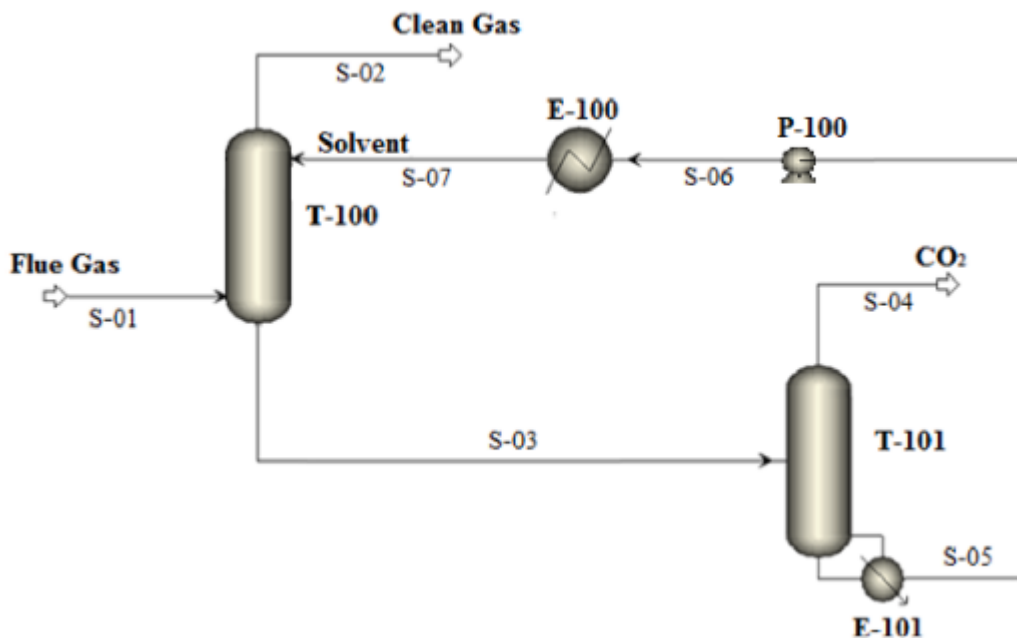


Figura 16- Processo de captura de CO₂.

Fonte: HOSPITAL-BENITO et al., (2020).

Após as simulações os autores concluíram que a solubilidade de CO₂, viscosidade e entalpia de reação demonstraram ser as principais propriedades que afetam o rendimento de um processo de captura de CO₂. Em decorrência destas características o líquido iônico [P₂₂₂₈][CNPyr] obteve o melhor desempenho dentre os 6 LIs analisados. Como mostra a figura abaixo.

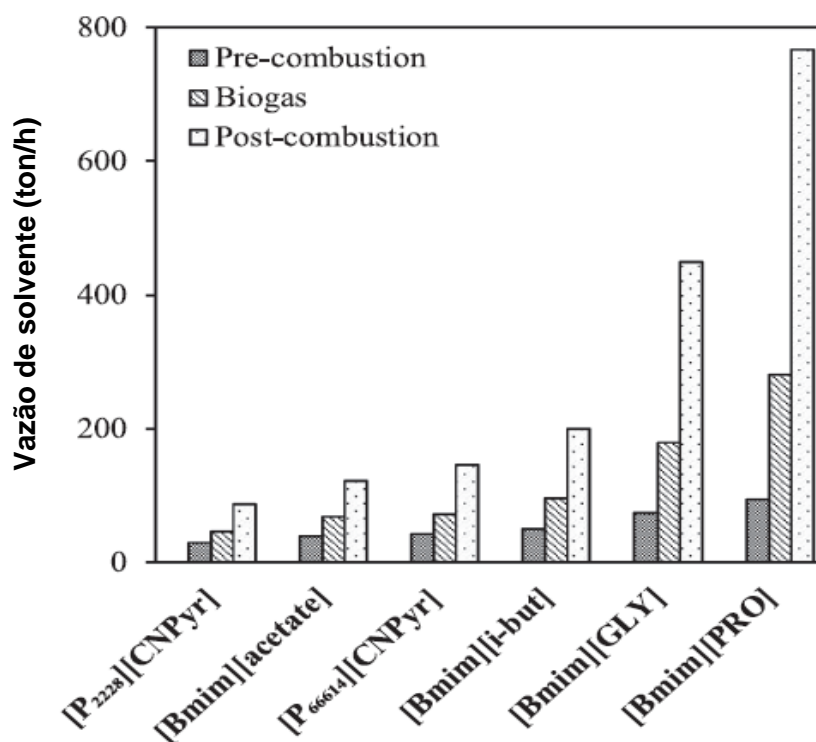


Figura 17- Resultados da eficiência dos Lis.

Fonte: HOSPITAL-BENITO et al., (2020).

O líquido iônico [P₂₂₂₈][CNPyr] obteve a menor vazão de alimentação e menor consumo de energia na regeneração, os resultados mostram que Lis são solventes extremamente competitivos em relação aos solventes convencionais como MEA e DEA.

Portanto líquidos iônicos vêm apresentando resultados eficientes em processos de captura de CO₂, sendo assim sua utilização em plantas industriais está se tornando cada vez mais uma realidade nos dias de hoje.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Softwares

4.1.1 *Aspen Plus* versão 8.8

Para realizar as simulações de processo de captura de CO₂ utilizando os modelos COSMO-SAC, SRK e CPA o presente trabalho foi modelado empregando o *Software Aspen Plus* versão 8.8, versão comercial. Disponível para uso acadêmico no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP.

4.1.2 *Software Avogadro*

O *software Avogadro* consiste em um editor molecular projetado para a utilização em química computacional e tem a capacidade de desenvolver moléculas complexas como moléculas de líquidos iônicos. As figuras 18 e 19 mostram as moléculas de 2-HEAA e ([Bmin][TF2N]) desenvolvidas no *software Avogadro*, respectivamente.

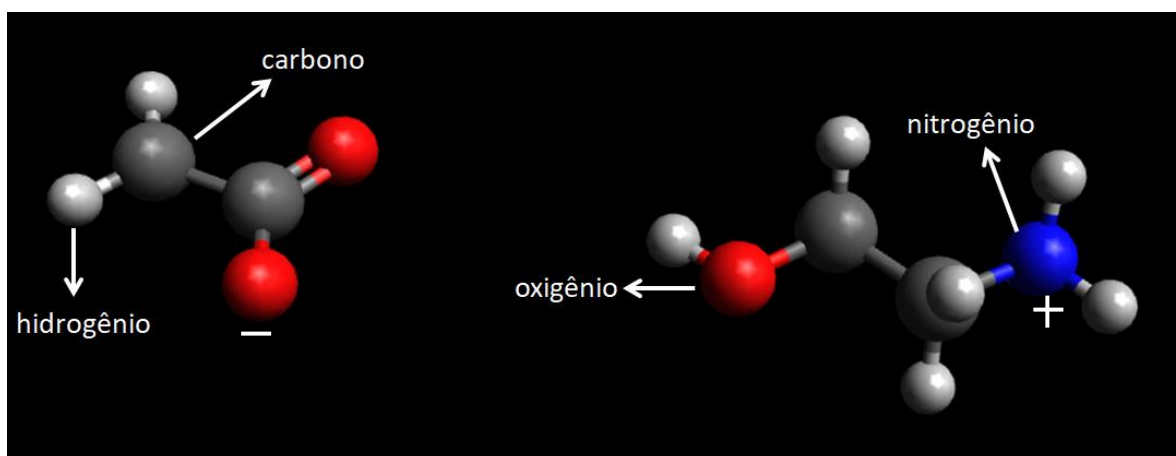


Figura 18- Molécula de 2-HEAA desenvolvida no *software Avogadro*.

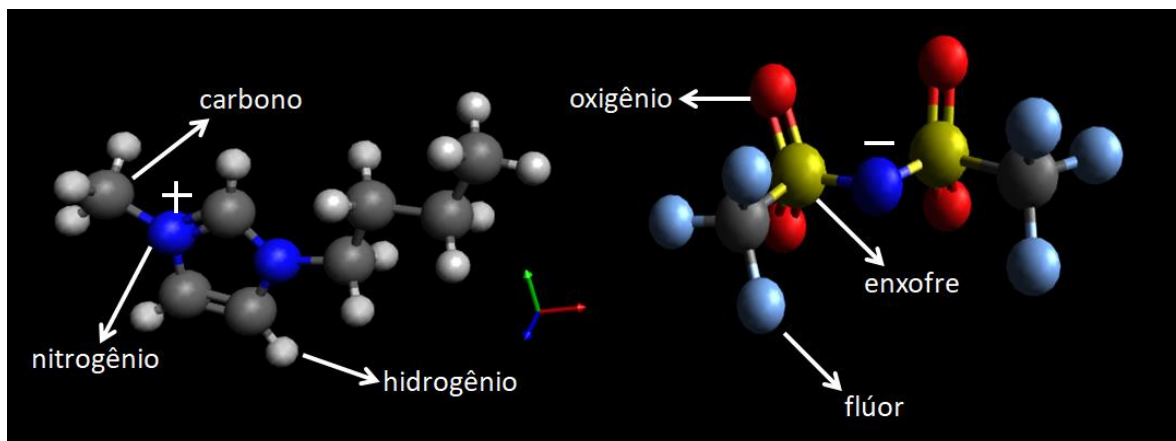


Figura 19- Molécula de ([Bmin][TF2N]) desenvolvida no *software* Avogadro.

A construção de uma molécula no *software* Avogadro possibilita determinar a geometria, distância entre os átomos, energia de ligação e outras ferramentas que auxiliam em um estudo de química quântica. Após a construção da molécula no Avogadro é preciso gerar os dados no MOPAC e assim obter os parâmetros necessários para inserir no *Aspen Plus*, como os valores de volume COSMO (CSACVL).

4.1.3 *Software* MOPAC (*Molecular Orbital PACkage*) versão 2016

O MOPAC é um programa de química quântica que utiliza métodos semi-empíricos, desta forma reduzindo o tempo computacional de cálculo de propriedades, portanto não sendo necessária a utilização de um processador computacional robusto (GERBER; SOARES, 2010). A utilização do *software* MOPAC é necessária para a obtenção de dados como volume COSMO e perfil Sigma. Este software de 64 bits está disponível gratuitamente para fins acadêmicos em http://openmopac.net/Download_MOPAC_Executable_Step2.html. Neste trabalho, foi utilizado o MOPAC para Windows (MOPAC 2016 _with_a_window_for_64_bit).

O MOPAC2016 usa o método PM7 (*Parameterized Model 7*), que difere do método PM6 em melhor precisão de resultados. Todos os parâmetros atômicos e diatômicos foram otimizados nesta nova versão.

A figura 20 demonstra alguns resultados da molécula de 2-HEAA gerados pelo MOPAC2016 utilizando o método PM7. O arquivo de saída do MOPAC contém informações das coordenadas 3D, segmento de carga, segmento de área e

carga/área da molécula. Nestes cálculos, foi utilizada a conformação mais estável da molécula, encontrada anteriormente com o Avogadro. As chaves do MOPAC e os parâmetros dos elementos foram obtidos a partir dos arquivos do LVPP (The virtual laboratory for properties prediction) alocado no sítio web: <https://github.com/lvpp/sigma>.

```

2-HEAA.txt - Bloco de Notas
Arquivo Editar Formatar Exibir Ajuda
EPS=999.0 COSWRT RSOLV=1.4 XYZ PM7 EXTERNAL=PRS.txt NSPA=92 VDW(;H=1.416;C=2.00
6;N=1.829;O=1.7936;F=1.7346;S=2.124;P=2.124;CL=2.065;BR=2.183;I=2.3364) GNORM=0.
1 RELSCF=0.1

FINAL HEAT OF FORMATION =      92.48005 KCAL/MOL =    386.93655 KJ/MOL
TOTAL ENERGY           =     -1682.06926 EV
DIELECTRIC ENERGY     =       -5.19557 EV
COSMO AREA              =       216.46 SQUARE ANGSTROMS
COSMO VOLUME            =       140.72 CUBIC ANGSTROMS
TOTAL COSMO CHARGE     =       -0.00442

For more information, see: HTTP://OpenMOPAC.net/Manual/COSWRT.html

ATOMIC DATA
NR. ELEM.      COORDINATES      RADIUS  COSMO-CHARGE  AREA      SIGMA
1  6          -8.821888  -0.132539  -0.055832  2.006000  0.043852  16.812588  0.002608
2  1          -11.680986  -0.716664  0.460689  1.416000  -0.016896  14.293456  -0.001182
3  1          -11.342931  -1.390007  0.824431  1.416000  -0.017911  14.091482  -0.001271
4  1          -9.889108  -0.537426  0.256724  1.416000  0.000000  0.000000  0.000000
5  8          -8.650032  1.212878  -0.226971  1.793600  0.498032  25.651475  0.019415
6  8          -7.802652  -1.025189  -0.237372  1.793600  0.499981  25.793852  0.019384
7  8          -1.263719  -0.519633  -0.551284  1.793600  0.142828  17.774616  0.008035
8  6          -0.123626  0.389507  -0.812304  2.006000  -0.035133  5.019553  -0.006999
9  1          -2.041850  -0.065940  -1.064016  1.416000  -0.104251  11.074799  -0.009413
10 6          1.148421  -0.478119  -0.625413  2.006000  -0.026858  3.282211  -0.008183
11 1          -0.183375  1.255040  -0.008518  1.416000  -0.057921  11.007221  -0.005262
12 1          -0.204245  0.790210  -1.923513  1.416000  -0.066780  10.089957  -0.006618
13 7          2.358999  0.324464  -1.110671  1.829000  -0.076096  3.301850  -0.023046
14 1          1.082674  -1.476310  -1.279523  1.416000  -0.085722  10.980679  -0.007807
15 1          1.328820  -0.748533  0.523517  1.416000  -0.088608  11.576814  -0.007654
16 1          2.197929  0.647614  -2.128575  1.416000  -0.196942  11.534855  -0.017074
17 1          3.237882  -0.299471  -1.066003  1.416000  -0.208833  12.158350  -0.017176
18 1          2.501139  1.187748  -0.479747  1.416000  -0.207166  12.013206  -0.017245

SEGMENT DATA: NPS=    338
NR. ATOM ELEM.      COORDINATES (X, Y, Z)  COSMO-CHARGE  AREA      SIGMA  POTENTIAL
1  1  6          -7.969398  0.015817  -1.862184  0.004972  0.323155  0.015385  -0.377968
2  1  6          -8.300795  0.744747  1.614149  0.005177  0.606324  0.008538  -0.312897
3  1  6          -10.217910  0.669889  -1.236070  0.003514  0.382291  0.009192  -0.287682
4  1  6          -9.404710  -1.154664  -1.680522  0.001006  0.503013  0.001999  -0.259696
5  1  6          -9.990019  -1.714760  -0.743750  -0.001645  0.707266  -0.002326  -0.214952

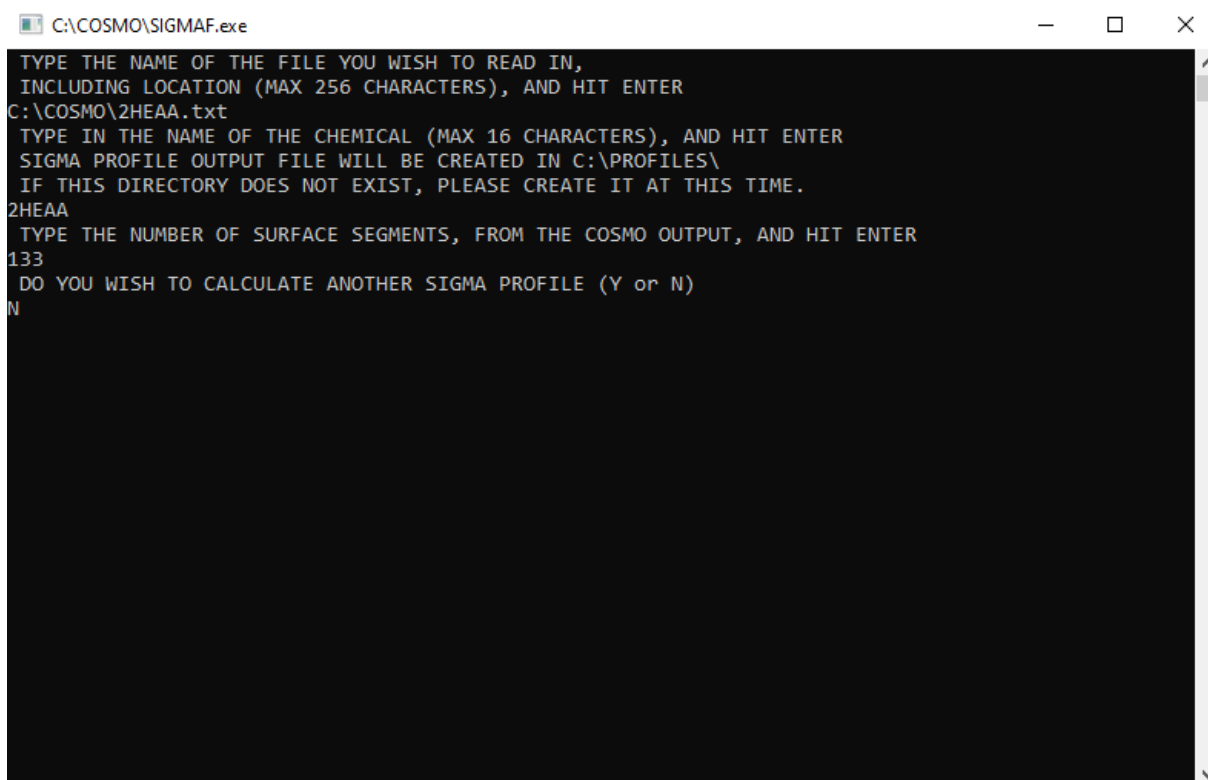
```

Figura 20- Resultados do líquido iônico 2-HEAA gerados pelo MOPAC.

Fonte: Produzida pelo autor.

Para diminuir o número de segmentos reportados pelo MOPAC2016, utilizou-se o programa autônomo fornecido pelo grupo Virginia Tech (o programa está disponível online em <http://www.design.che.vt.edu/VT-Databases.html>) a fim de gerar

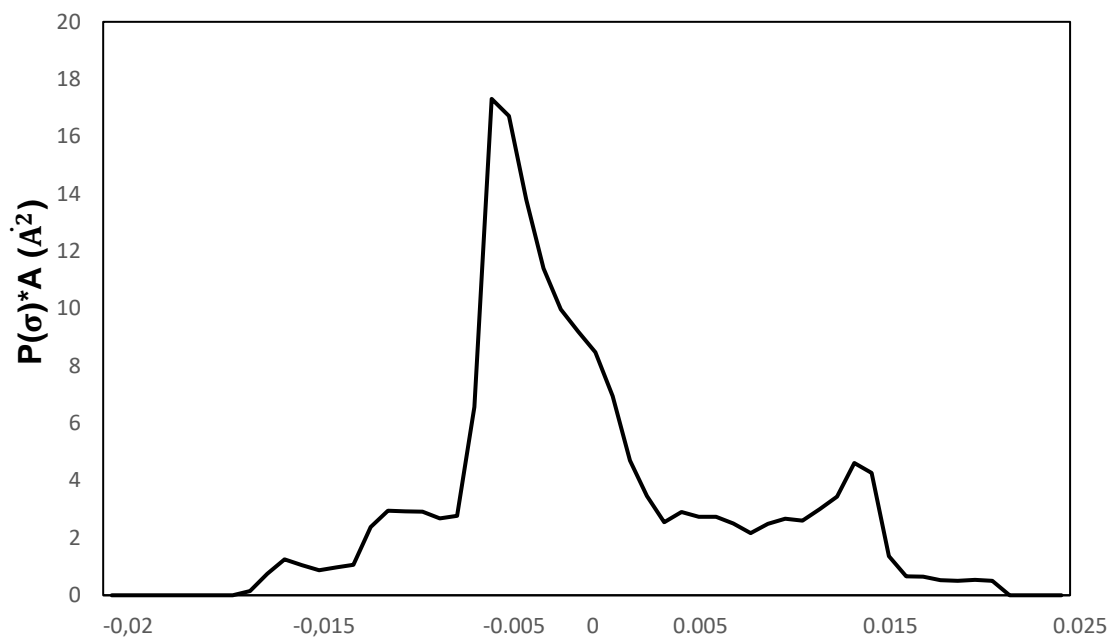
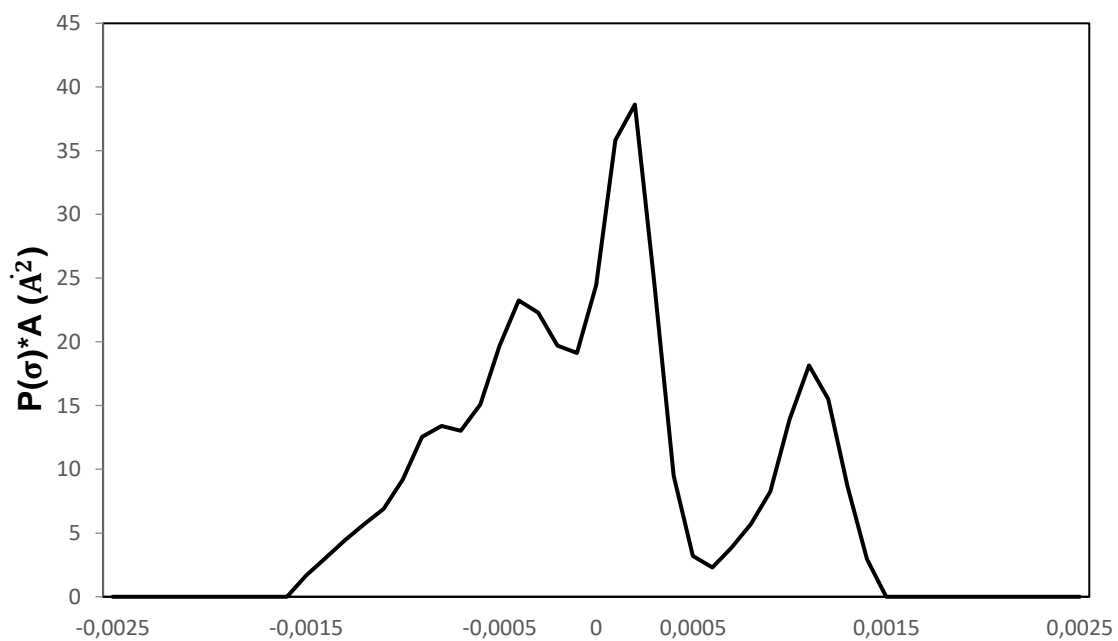
os 51 segmentos do perfil sigma de cada molécula para serem usados diretamente no modelo COSMO-SAC no simulador *Aspen Plus*. A figura 21 mostra a tela do executável gerado em FORTRAN para o líquido iônico 2-HEAA.



```
C:\COSMO\SIGMAF.exe
TYPE THE NAME OF THE FILE YOU WISH TO READ IN,
INCLUDING LOCATION (MAX 256 CHARACTERS), AND HIT ENTER
C:\COSMO\2HEAA.txt
TYPE IN THE NAME OF THE CHEMICAL (MAX 16 CHARACTERS), AND HIT ENTER
SIGMA PROFILE OUTPUT FILE WILL BE CREATED IN C:\PROFILES\
IF THIS DIRECTORY DOES NOT EXIST, PLEASE CREATE IT AT THIS TIME.
2HEAA
TYPE THE NUMBER OF SURFACE SEGMENTS, FROM THE COSMO OUTPUT, AND HIT ENTER
133
DO YOU WISH TO CALCULATE ANOTHER SIGMA PROFILE (Y or N)
N
```

Figura 21- Executável gerado pelo FORTRAN.

Após realizado este procedimento, um arquivo de texto com os dados de Perfil Sigma da molécula é gerado. Estes dados foram utilizados para desenhar gráficos bidimensionais que auxiliam na interpretação do Perfil Sigma de cada molécula. As figuras 22 e 23 mostram os gráficos dos líquidos iônicos 2-HEAA e [Bmin][TF2N] respectivamente.

Perfil Sigma 2-HEAA**Figura 22- Perfil Sigma do líquido iônico 2-HEAA.****Perfil Sigma [Bmin][TF2N]****Figura 23- Perfil Sigma do líquido iônico [Bmin][TF2N].**

Por fim, o volume COSMO (CSACVL) e o Perfil Sigma foram inseridos no *software Aspen Plus* para realizar a simulação do processo de absorção de CO₂. A figura abaixo mostra como o volume COSMO foi inserido no *software Aspen Plus*.

Pure component scalar parameters									
Parameters	Units	Data set	Component	Component	Component	Component	Component	Component	Component
			2-HEAA	P2228	N2	CO2	BMIN		
FREEZEPT	K	1	291						
TB	K	1	534,7						
PC	bar	1	38,2						
TC	K	1	727						
VC	cc/mol	1	397						
OMEGA		1	0,912776						
SG		1	1,01814						
DGFVK	kJ/mol	1	-365,21						
MW		1	121,14	322,47				419,2	
CSACVL		1	140,72	474,28	54,7567	47,27		429,16	

Figura 24- Dados de volume COSMO gerados no MOPAC inseridos no *Aspen Plus*.

4.1.4 Parametrização de dados do modelo CPA (*Cubic Plus Association*)

Para a utilização do modelo CPA no *software Aspen Plus* é necessário a inserção de parâmetros de associação do modelo. O modelo CPA possui cinco parâmetros de compostos puros: três para compostos não associados (a_0 , b_{CPA} , c_1) e dois parâmetros adicionais para compostos associados ($\epsilon^{A_i B_j}$, $\beta^{A_i B_j}$). Todos os parâmetros de compostos puros são tipicamente obtidos ajustando-se os dados experimentais de pressão de vapor e densidade do líquido saturado. Para compostos não associados, por exemplo, n-alcanos, os três parâmetros (a_0 , b_{CPA} , c_1) podem ser obtidos a partir de pressões de vapor e densidades de líquidos ou alternativamente com a metodologia convencional usando dados críticos e fatores acêntricos (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010). Para compostos com poucos dados críticos disponíveis na literatura, neste caso os líquidos iônicos, foi utilizado o método de estimativa de propriedades críticas (VALDERRAMA; ROBLES, 2007).

Abaixo é descrito o equacionamento para a determinação dos parâmetros do modelo CPA para serem inseridos no *software Aspen Plus* (KONTOGEOORGIS; FOLAS, 2010).

$$m_m = c_1 \sqrt{\frac{a_0 \Omega_B}{\Omega_A b_{CPA} R T_c}} \quad 4.1$$

$$\Omega_A = 0,42748 \quad 4.2$$

$$\Omega_B = 0,08664 \quad 4.3$$

$$T_{cm} = \frac{\left(\frac{1+c_1}{c_1}\right)^2}{\left(\frac{1+m_m}{m_m}\right)^2} T_c \quad 4.4$$

$$P_{cm} = \Omega_B \frac{R T_{cm}}{b_{CPA}} \quad 4.5$$

Os parâmetros para compostos não associados (a_0 , b_{CPA} , c_1) e os parâmetros adicionais para compostos associados ($\varepsilon^{A_i B_j}$, $\beta^{A_i B_j}$) estão descritos na tabela abaixo.

Tabela 4- Parâmetros para compostos associados do modelo CPA.

Componente	Esquema	T_c (K)	$\beta^{A_i B_j}$	$\varepsilon^{A_i B_j}/R$ (K)	a_0 (L ² bar/mol ²)	b (L/mol)	c_1
2-HEAA	2B	699,2209	0,01743	4326,2	27,3	0,1003	1,94
CO ₂	4C	304,2	0,0297	471,86	3,140399	0,0284	0,69
MEA	2B	588	0	3301,5	14,589	0,05534	0,62
N ₂	4C	126,2	0,0692	642,11	1,371	0,02605	0,49
([Bmin])[TF2N]	2B	1222,44	0,00346	757,1	148,0	0,27477	0,32

Fonte: SOUSA et al., 2021.

Para ser utilizado no *Aspen Plus*, são necessários os parâmetros CPATC, CPAPC e CPAM, referente ao T_{cm} , P_{cm} e m_m , respectivamente. Para o parâmetro referente ao esquema de associação é utilizado o parâmetro CPAAT. Os parâmetros de associação também são inseridos, os quais são CPAAU, energia de associação reduzida ($\varepsilon^{A_i B_j}$) e CPAAV o volume de associação ($\beta^{A_i B_j}$). Na figura abaixo é possível observar essa esquematização realizada no *Aspen Plus*.

Input		Information				
Pure component scalar parameters						
Parameters	Units	Data set	Component 2-HEAA	Component N2	Component CO2	
CSACVL		1	140,72	54,7567	47,27	
CPAM		1	1,8898	0,5028	0,6508	
CPAPC	bar	1	49,3212	35,2975	71,7708	
CPATC	C	1	686,761	127,651	282,968	
CPAAU	C	1	4326,2	642,112	471,855	
CPAAV		1	17,43	69,2	29,7	
CPAAT		1	2	4	4	

Figura 25- Parâmetros da equação CPA inseridos no *Aspen Plus*.

Após a obtenção dos parâmetros para cada componente é possível gerar as simulações no *software Aspen Plus*.

4.2 Premissas adotadas e simulação do processo

Para realizar a simulação foi necessário adotar algumas premissas para as condições de processo. Como citado no capítulo 2, o objetivo do trabalho é analisar a viabilidade da utilização de líquidos iônicos na captura de CO₂ em coluna de absorção. Para isto foram adotadas as seguintes condições:

- Temperatura ambiente: 25°C (298,15 K);
- Pressão ambiente: 1,01325 bar;
- Vazão de alimentação de gás: 100 kmol/h;
- Coluna de absorção modelo *RADFRAC* com 10 estágios em condições adiabáticas (de acordo com Hospital-Benito *et al.* (2020) este modelo de coluna apresenta um dos métodos de cálculo de destilação mais rigorosos);
- Absorção de 90% de CO₂ do gás de alimentação;
- Condensador e *reboiler* foram desprezados na simulação.
- A fase vapor do sistema foi considerada como um gás ideal.

A figura abaixo demonstra a simulação do processo de captura de CO₂ realizada no *Aspen Plus*.

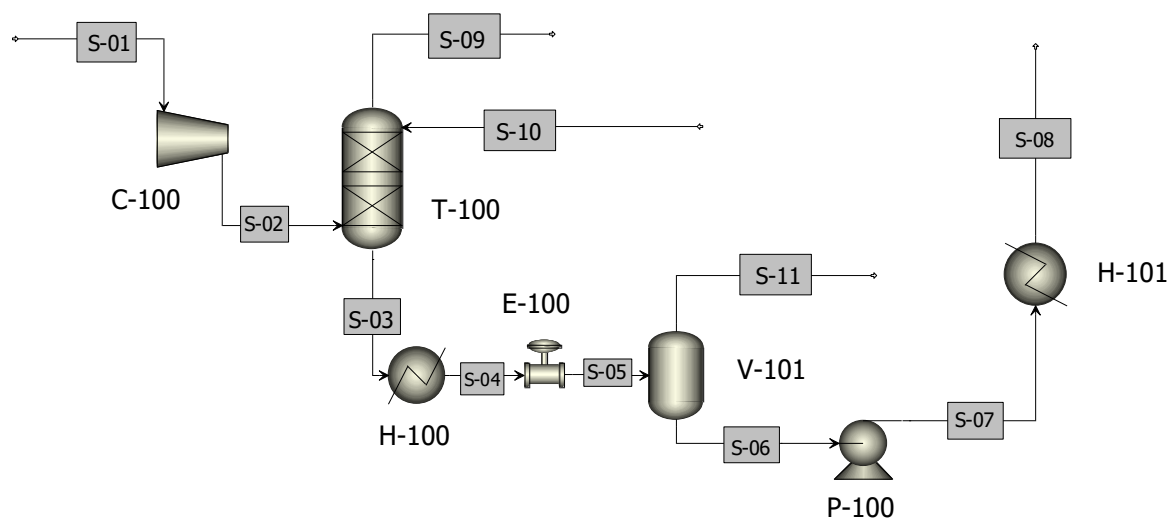


Figura 26- Simulação do processo de captura de CO₂ realizada no *Aspen Plus*.

4.3 Descritivo do processo

O gás de processo (S-01) é alimentado a uma vazão de 100kmol/h e atravessa um estágio de compressão (C-100) que elevará a pressão de 2 para 10 bar, em seguida o gás comprimido (S-02) é alimentado no fundo da coluna de absorção (T-100). O solvente (S-10) é admitido pelo topo da coluna em um processo de lavagem contracorrente com o gás, o solvente utilizado neste processo segue em um sistema fechado de recirculação. Após ser lavado com o solvente, o gás pobre em CO₂ (S-09) é direcionado ao topo da coluna. No fundo da coluna o solvente (S-03) contendo 90% de CO₂ do gás de alimentação é direcionado para um trocador de calor (H-100) que irá aumentar a temperatura de 40 para 120°C, esta etapa do processo tem como objetivo vaporizar os gases e facilitar a separação do CO₂ da corrente de fundo.

O solvente (S-04), corrente rica em CO₂, é direcionado para um processo de expansão através de uma válvula isentálpica e adiabática (E-100). Nesta etapa do processo ocorre uma redução de pressão de 10 para 1 bar. Este processo tem como principal objetivo aumentar a fração de vapor da corrente S-05. Após o processo de expansão, a mistura bifásica (S-05) é enviada para um vaso separador *Flash* (V-101). Nesta etapa, o gás CO₂ remanescente é retirado da corrente para manter a maior pureza possível de solvente recirculado. A bomba (P-100) tem como função manter a recirculação de solvente durante todo o processo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Modelagem Termodinâmica da Solubilidade de CO₂ + solventes

Para simular o processo de absorção de CO₂ utilizando líquidos iônicos é necessário conhecer dados experimentais de solubilidade deste gás no solvente. Estes dados possibilitam a realização de modelagens termodinâmicas para análises comparativas com os dados experimentais. De acordo com LIN; SANDLER (2002), o modelo COSMO-SAC utiliza cálculos de química quântica para avaliar os dados de equilíbrio de uma mistura, conseqüentemente, não depende da propriedade de equilíbrio k_{ij} para esta análise. Portanto, neste trabalho, foi realizada uma modelagem termodinâmica através do *software Aspen Plus* para analisar dados experimentais de um estudo correspondente. A modelagem foi realizada através de dois métodos. No primeiro método, o parâmetro de interação binária para os modelos SRK e CPA foi desprezado ($k_{ij}=0$). A modelagem seguiu da seguinte forma: primeiramente foram inseridos os componentes da mistura (APÊNDICE A). Em seguida foi selecionado o modelo termodinâmico (APÊNDICE B). Após esta etapa, são inseridos os dados de mistura binária (APÊNDICE C). Por fim, os parâmetros binários são gerados através do *Aspen Plus* (APÊNDICE D). No segundo método, o parâmetro de interação binária foi fornecido pelo *Aspen Plus* e a modelagem seguiu com estes dados ($k_{ij}\neq 0$).

Para gerar a modelagem foi utilizado um estudo realizado por YUAN et al. (2007). Neste experimento analisou-se a solubilidade de CO₂ em oito tipos diferentes de LIs variando as temperaturas e pressões entre 303 e 323K e 0 e 11MPa, respectivamente. De acordo com os autores, LIs têm sido amplamente utilizados em estudos de captura de CO₂ pelo fato de possuir propriedades mais sustentáveis quando comparado com outros solventes orgânicos convencionais. Os LIs estudados foram:

- a) 2-hidroxietilamônio formato (2-HEAF)
- b) 2-hidroxietilamônio acetato (2-HEAA)
- c) 2-hidroxietilamônio lactato (2-HEAL)
- d) 3-(2-hidroxietil)-amônio acetato (3-2-THEAA)
- e) 3-(2-hidroxietil)-amônio lactato (3-2-THEAL)
- f) 3-(2-hidroxietoxi)-amônio formato (2-2-HEAF)
- g) 2-(2-hidroxietoxi)-amônio acetato (2-2-HEAA)

Após o estudo, concluiu-se que a solubilidade de CO₂ nos LIs utilizados aumenta com o aumento da pressão e diminui com o aumento da temperatura. Os resultados foram disponibilizados conforme a sequência: 3-2-THEAL > 2-2-HEAA > 2-HEAA > 2-HEAF > 2-HEAL > 3-2-THEAA > 2-HEAL > 2-2-HEAF.

5.1.1 Modelagem da solubilidade de CO₂ + 2-HEAA

Os resultados de solubilidade do líquido iônico 2-HEAA obtidos serão utilizados posteriormente para serem confrontados com os dados gerados na simulação.

Abaixo pode-se observar os dados do líquido iônico 2-HEAA gerados no artigo através da tabela 5 e figura 27, respectivamente.

Tabela 5- Solubilidade de CO₂ no líquido iônico 2-HEAA (313K).

%CO ₂	P (kPa)
0,0565	900
0,1174	1980
0,1447	2640
0,2162	4360
0,2494	5870
0,2952	7810
0,3107	8920
0,3173	10030

Fonte: Produzida pelo autor. Dados experimentais (YUAN et al., 2007).

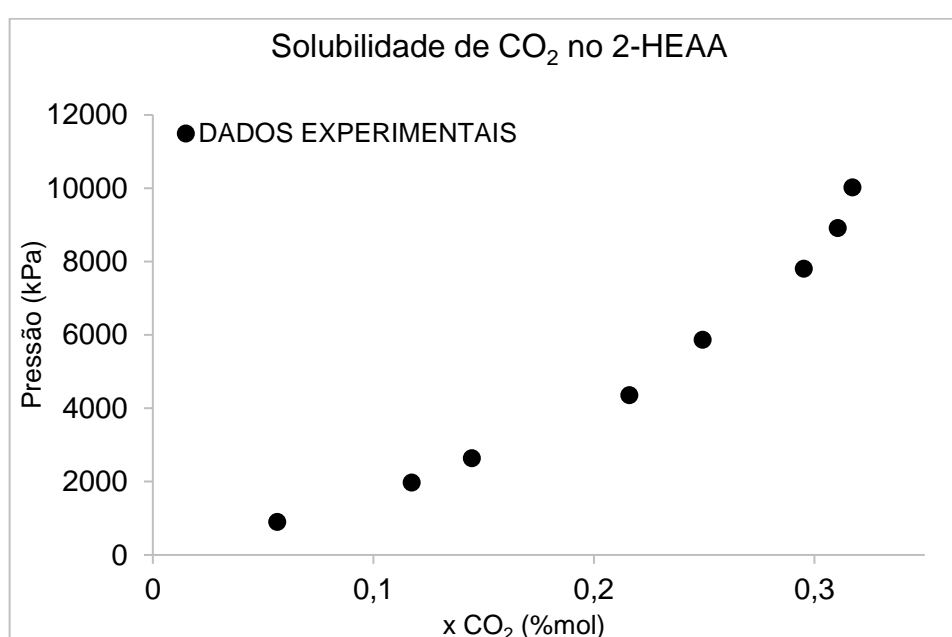


Figura 27- Dados de solubilidade de CO₂ no líquido iônico (T=313K).

Foi realizada uma modelagem no *software Aspen Plus* para obter dados comparativos frente aos dados experimentais de solubilidade do CO₂ no líquido iônico 2-HEAA. Foram utilizados os modelos COSMO-SAC, SRK e CPA.

Para avaliar o desempenho dos diferentes modelos utilizados, os desvios absolutos médios percentuais (%DAM) entre os dados termodinâmicos experimentais e o valor calculado dos modelos foram obtidos através da equação 5.1 (FOLLEGATTI-ROMERO; OLLER DO NASCIMENTO; LIANG, 2021).

$$\% DAM(\Omega) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{\Omega^{cal}}{\Omega^{exp}} - 1 \right| \times 100 \quad 5.1$$

Sendo Ω e n a propriedade correspondente e o número de pontos de dados experimentais, respectivamente.

Os dados contidos na tabela 5 foram inseridos no *Aspen Plus* e a modelagem da solubilidade de CO₂ foi realizada para os modelos SRK, COSMO-SAC e CPA.

Abaixo na figura pode-se observar os resultados obtidos na simulação para os modelos utilizados.

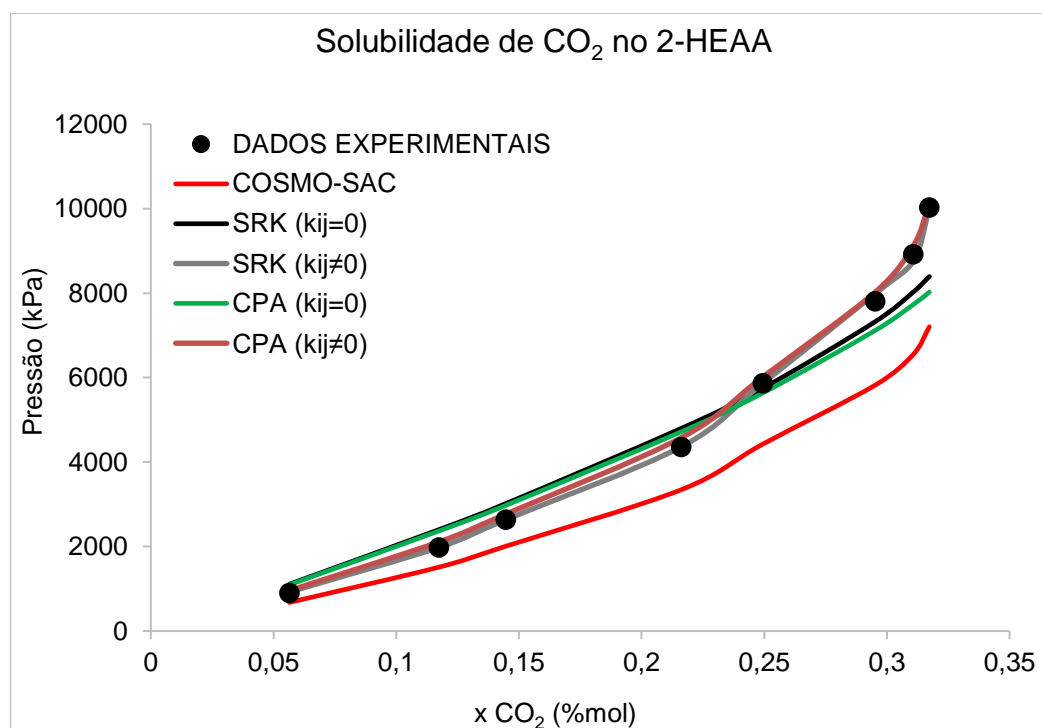


Figura 28- Dados de solubilidade do CO₂ no 2-HEAA.

Conforme ilustrado na figura acima, o modelo COSMO-SAC apresentou o maior desvio dentre os modelos empregados no estudo. Os resultados obtidos da modelagem são demonstrados na tabela 6. Considerando $k_{ij}=0$, os desvios associados aos modelos COSMO-SAC, SRK e CPA foram 25,05, 12,97 e 13,59%, respectivamente. Em seguida, procedeu-se à realização de uma análise de correlação dos dados experimentais empregando os modelos SRK e CPA, considerando o parâmetro de interação binária ($k_{ij}\neq 0$). Nesse contexto, os desvios apresentados foram de 0,92 e 3,84% para os modelos SRK e CPA, respectivamente. Nessa análise de dados, os valores de k_{ij} fornecidos pelo *Aspen Plus* foram especificados como -0,1478 para o modelo CPA e 0,0789504 para o modelo SRK.

Tabela 6- Desvio absoluto médio dos modelos para o 2-HEAA.

Modelo	COSMO-SAC	SRK ($k_{ij}=0$)	SRK ($k_{ij}\neq 0$)	CPA ($k_{ij}=0$)	CPA ($k_{ij}\neq 0$)
DAM (%)	25,05	12,97	0,92	13,59	3,84

Fonte: Produzida pelo autor.

A análise comparativa dos dados obtidos com os três modelos utilizados mostrou altos desvios para a modelagem preditiva ($k_{ij}=0$), enquanto a correlação dos modelos SRK e CPA ($k_{ij}\neq 0$) apresentaram baixos desvios dos dados experimentais.

O desvio da modelagem apresentada pode ser corroborado com outros estudos similares. O estudo realizado por LEE; LIN, 2015 revelou um desvio médio de 11,90% ao empregar o líquido iônico [Bmin][TF2N]. O trabalho adotou o modelo termodinâmico COSMO-SAC e explorou a solubilidade do CO₂ em 20 líquidos iônicos distintos, evidenciando um desvio mínimo de 7% (BminTF5P) e um desvio máximo de 62,50% (BminMeSo4) entre a modelagem e os resultados empíricos.

5.1.2 Modelagem da solubilidade de CO₂ no MEA

Foi utilizado um estudo cujo autores realizaram um experimento para obter dados de solubilidade de CO₂ no MEA. Os resultados obtidos neste artigo serão utilizados com a finalidade de realizar uma comparação entre os dados empíricos e os dados que foram gerados no simulador *Aspen Plus*.

O estudo realizado por GUO et al. (2022) baseia-se em utilizar o solvente MEA a uma temperatura de 313K para a remoção de CO₂. De acordo com os autores as

mudanças climáticas e os gases do efeito estufa são um tema de extrema importância para o futuro e para a tecnologia de fontes energéticas, portanto a captura de CO₂ deve ser abordada com urgência.

A tabela abaixo demonstra os dados experimentais do estudo de solubilidade do CO₂ no solvente MEA.

Tabela 7- Solubilidade de CO₂ no MEA (313K).

P (kPa)	%CO ₂
0,10	0,3280
0,32	0,3900
1,00	0,4510
3,16	0,5210
10,00	0,6000
31,60	0,6930
100,00	0,8130
316,00	0,9530

Fonte: Produzida pelo autor. Dados experimentais (GUO et al., 2022).

Em seguida os dados experimentais foram inseridos em um gráfico, como mostrado na figura abaixo.

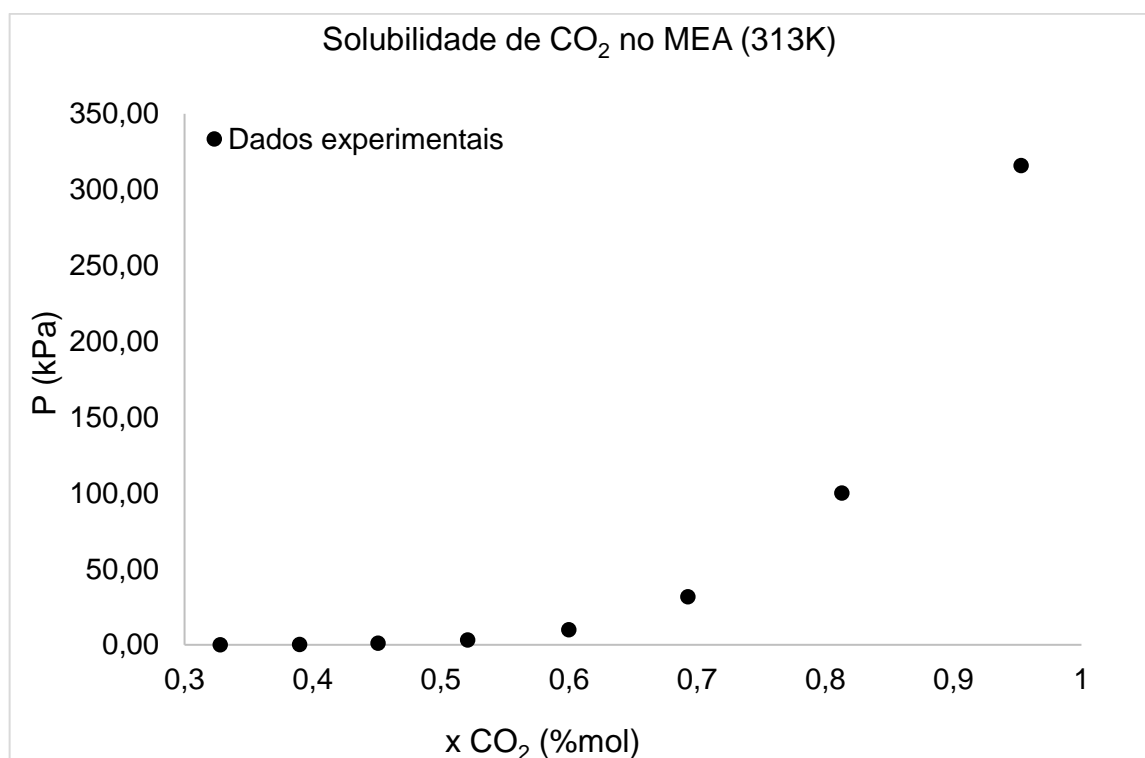


Figura 29- Dados de solubilidade de CO₂ no MEA.

Após a obtenção dos dados de solubilidade de CO₂ no solvente MEA, foi realizada uma modelagem através dos dados experimentais utilizando os modelos SRK, COSMO-SAC e CPA. Esta etapa do trabalho acompanhou os mesmos métodos utilizados para a modelagem do líquido iônico 2-HEAA. A figura 30 exemplifica a modelagem realizada no *software Aspen Plus*.

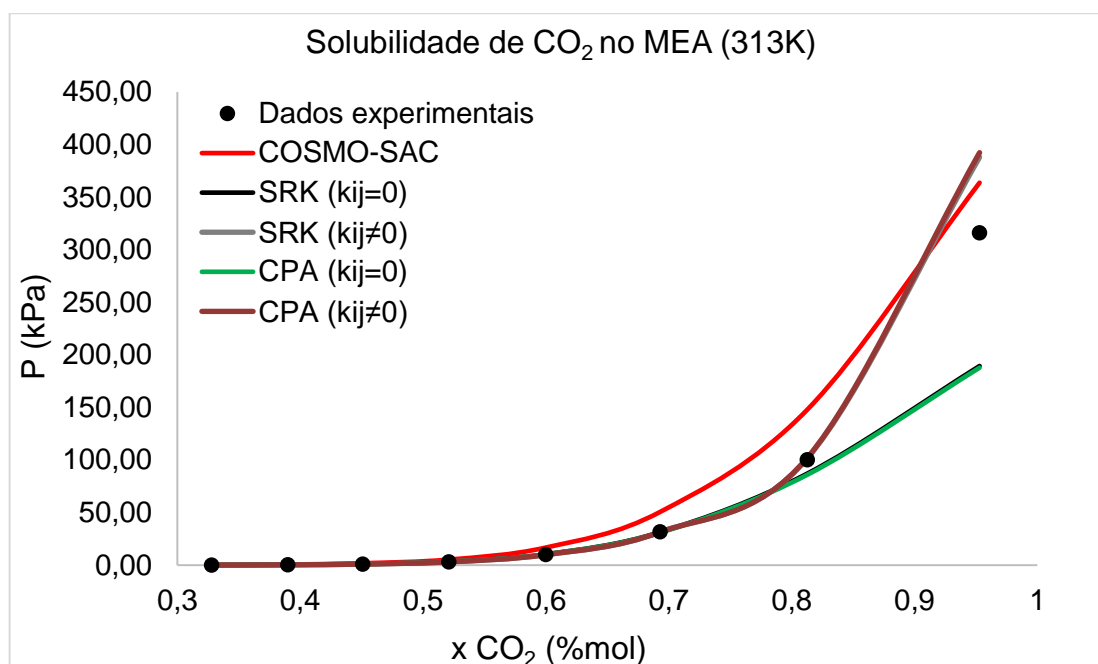


Figura 30- Solubilidade de CO₂ no MEA.

A figura acima demonstra o desvio dos dados gerados utilizando os modelos SRK, COSMO-SAC e CPA frente aos dados empíricos. A tabela 8 apresenta os desvios médios absolutos entre os modelos utilizados.

Tabela 8- Desvio absoluto médio dos modelos para o MEA.

Modelo	COSMO-SAC	SRK ($k_{ij}=0$)	SRK ($k_{ij}\neq 0$)	CPA ($k_{ij}=0$)	CPA ($k_{ij}\neq 0$)
DAM (%)	70,08	10,01	3,63	11,01	3,97

Fonte: Produzida pelo autor.

Considerando $k_{ij}=0$, os desvios para os modelos COSMO-SAC, SRK e CPA foram 70,08, 10,01 e 11,01%, respectivamente. Em seguida, foi realizada uma análise de correlação dos dados experimentais para os modelos SRK e CPA, considerando o parâmetro de interação binária ($k_{ij}\neq 0$). Neste caso, os desvios apresentados foram de 3,63 e 3,97% para os modelos SRK e CPA, respectivamente. Nessa análise de dados,

os valores de k_{ij} fornecidos pelo *Aspen Plus* foram especificados como -2,74615 para o modelo CPA e -2,74615 para o modelo SRK. Estes valores de k_{ij} podem ser validados por outros trabalhos correspondentes. O estudo realizado por Soleimani (2017), encontrou valores de k_{ij} entre 1,89 e 8,27 para o modelo SRK.

5.2 Simulação do processo de Absorção de CO₂ + LIs

Para efetuar as simulações e a geração de resultados do trabalho, foi necessário validar as simulações. Portanto, foi realizado um estudo comparativo com um artigo publicado sobre o tema de captura de CO₂ utilizando líquidos iônicos como solventes. Neste artigo, o modelo termodinâmico utilizado pelos autores foi o modelo COSMO-SAC.

O estudo realizado por MA et al. (2018a) baseia-se em um estudo comparativo entre a utilização de MEA e o líquido iônico ([Bmin][TF2N]) na captura de CO₂ utilizando o modelo COSMO-SAC e o *Software Aspen Plus* versão 8.4. A versão do *Software Aspen Plus* utilizada para replicar o estudo comparativo foi a versão 8.8.

A figura 31 demonstra a simulação do artigo realizada no *Aspen Plus* versão 8.8.

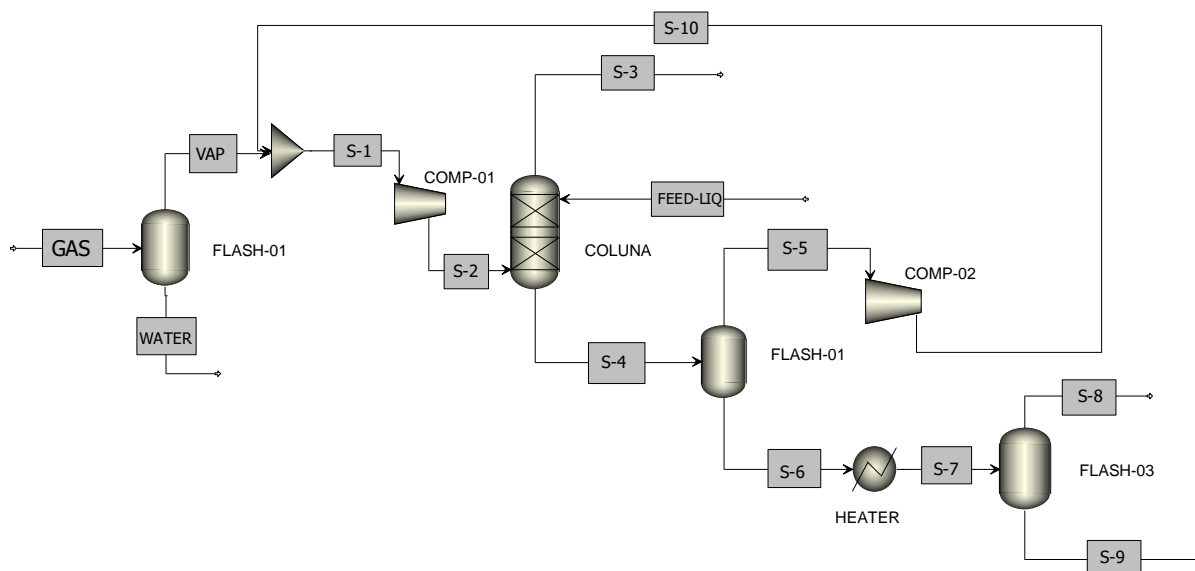


Figura 31- Análise do artigo Ionic liquid-based CO₂ capture in power plants for low carbon emissions (MA et al., 2018a).

Neste estudo foram analisadas e comparadas as frações mássicas de CO₂ nas correntes S-3, S-8 e S-9. Para realizar este estudo comparativo foram utilizados os

mesmos parâmetros de pressão e temperatura, assim como a vazão de 500 kg/h gás de alimentação (GAS). Abaixo na tabela 9 é possível observar os resultados obtidos nas simulações e os seus respectivos desvios.

Tabela 9- Comparações de frações mássicas de CO₂ entre o artigo e o estudo replicado.

Corrente	Artigo (%massa)	Simulação (%massa)	Desvio (%)
S-3	0,020	0,028	28,57
S-8	94,60	87,83	7,71
S-9	0,054	0,043	25,58

Fonte: Produzida pelo autor. Dados obtidos em MA et al. (2018a) e *Aspen Plus*.

O estudo comparativo realizado apresentou resultados com baixo desvio, portanto, indicando uma boa correspondência entre a modelagem e o artigo.

5.3 Análise da absorção de CO₂ em LIs

Esta etapa do trabalho tem como principal objetivo analisar de forma individual cada modelo em cada etapa do processo de absorção de CO₂. Como mencionado anteriormente, a vazão do gás de alimentação é de 100 kmol/h e as concentrações molares estão dispostas na tabela 10.

Tabela 10- Composição molar do gás de alimentação.

Componente	% molar
N ₂ (nitrogênio)	0,74
CO ₂ (dióxido de carbono)	0,14
CO (monóxido de carbono)	0,12

Fonte: Produzida pelo autor.

5.3.1 Análise de captura de CO₂ na coluna de absorção utilizando os LI's 2-HEAA e [Bmin][TF2N]

A simulação teve como objetivo analisar a eficiência de captura de CO₂ dos líquidos iônicos utilizados. Foram realizadas simulações para verificar as

concentrações de CO_2 nas correntes S-09 e S-03 na coluna de absorção utilizando os LIs 2-HEAA e [Bmin][TF2N].

A figura 32 demonstra o volume de controle na coluna de absorção (T-100).

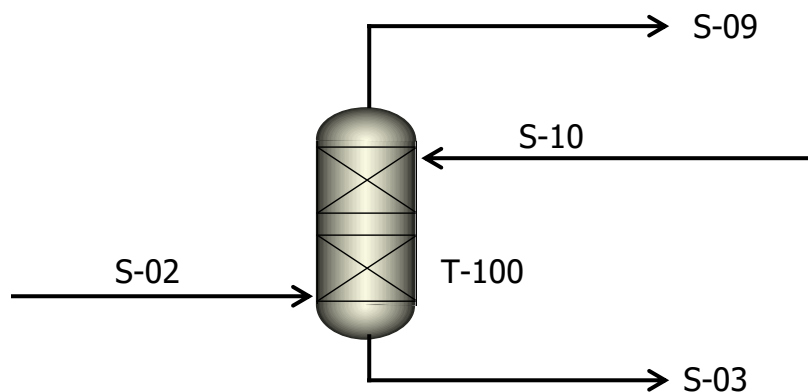


Figura 32- Volume de controle no processo de absorção na coluna.

A alimentação de CO_2 na coluna (S-02) possui uma vazão molar de 14 kmol/h, portanto para recuperar 90% de CO_2 é necessária uma vazão molar de 1,4 kmol/h na corrente S-09 (topo da coluna).

Foi realizada uma análise de sensibilidade no software *Aspen Plus* para a obtenção dos resultados de CO_2 no topo da coluna. A análise consistiu na geração de 30 pontos dentro de um intervalo de vazão de solvente entre 10000 e 32000 kg/h. A análise de sensibilidade possibilita a geração de dados de forma mais rápida e eficiente.

Após a realização das simulações, foi observado que o líquido iônico 2-HEAA apresentou um melhor desempenho em comparação ao líquido iônico [Bmin][TF2N].

Este resultado é importante para a continuidade do estudo, uma vez que permite identificar o melhor líquido iônico para o processo de absorção de CO_2 em colunas. A figura 33 demonstra estes resultados na corrente S-09.

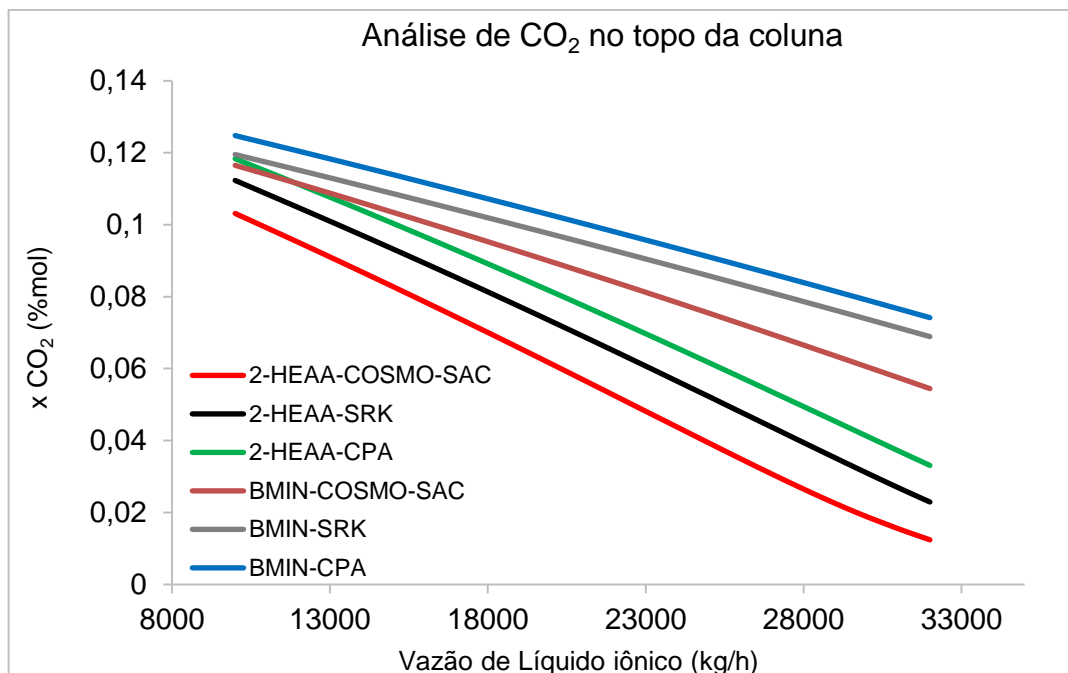


Figura 33- Análise de CO₂ na corrente de topo da coluna T-100.

Para uma vazão de 1,4 kmol/h de CO₂ no topo da coluna, foi necessária uma vazão de alimentação de 31241,4 kg/h de 2-HEAA na coluna, porém em comparação com o líquido iônico [Bmin][TF2N], a vazão para se obter a quantidade ideal de CO₂ foi de 48995,6 kg/h, portanto, uma vazão 56% maior em relação ao 2-HEAA.

A estrutura da molécula de líquido iônico 2-HEAA possui o cátion no átomo de nitrogênio e o ânion no átomo de oxigênio (figura 18), diferentemente da molécula de [Bmin][TF2N] (figura 19), que possui o ânion e o cátion em átomos de nitrogênio. Esta diferença nas estruturas moleculares resultou em um melhor rendimento para o 2-HEAA, desta forma apresentando uma melhor absorção de CO₂ para as condições adotadas (OSTONEN et al., 2015).

Logo após o processo de absorção, a corrente de líquido iônico rica em CO₂ é direcionada para um processo de aquecimento e redução de pressão (expansão), este processo tem como objetivo aumentar a fração de gases na mistura bifásica para manter a pureza do líquido iônico recirculado.

A tabela 11 demonstra o comparativo entre a corrente à montante (S-4) e à jusante (S-5) da válvula redutora de pressão (E-100) utilizando o modelo COSMO-SAC.

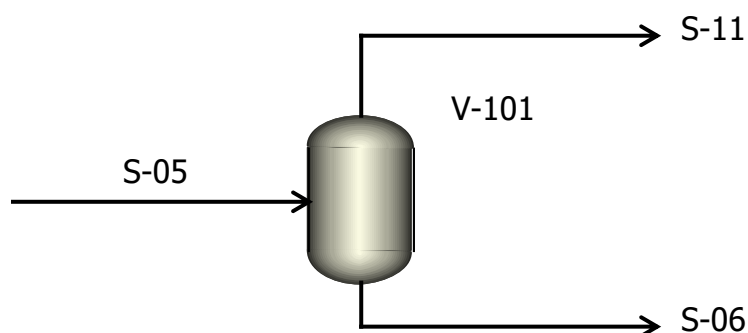
Tabela 11- Frações de líquido e vapor na válvula redutora de pressão.

% massa	Montante	Jusante
Vapor	0,01694	0,02995
Líquido	0,98306	0,97044

Fonte: Produzida pelo autor. Dados obtidos nos resultados da simulação.

O processo de expansão na válvula resultou em um aumento de 76,80% na quantidade de vapor na corrente S-05.

A quantidade de CO₂ remanescente no processo é retirada no vaso V-101 através de uma separação bifásica líquido/gás. Esta etapa do processo reduz a quantidade de CO₂ na corrente, portanto mantendo a pureza do líquido iônico que apresenta um sistema de recirculação fechado. A figura 34 mostra o volume de controle para o vaso V-101.

**Figura 34- Volume de controle no processo do vaso Flash (V-101).**

Após o processo de separação bifásica, a corrente de líquido iônico (S-06) apresentou uma pureza de 99,969%, a tabela 12 demonstra os componentes das correntes do volume de controle do processo de separação no vaso V-101.

Tabela 12- Concentrações das correntes do volume de controle no vaso V-101

%massa	S-05	S-06	S-11
Líquido iônico	0,991625	0,999691	0,144835
N ₂	0,001127	0,000010	0,090614
CO	0,000347	0,000005	0,027739
CO ₂	0,006902	0,000292	0,736812

Fonte: Produzida pelo autor. Dados obtidos nos resultados da simulação.

A fase de separação bifásica no equipamento V-101 tem um papel importante para manter a pureza de líquido iônico recirculado durante o processo de absorção de CO₂. Porém, como pode ser observado na corrente S-11, o líquido iônico apresentou um valor mássico significativamente alto. Este valor demonstra que os modelos termodinâmicos ainda possuem desafios para representar a simulação. Para este caso, a quantidade de líquido iônico para reposição seria muito grande e, portanto, acarretaria altos custos para o processo de captura de CO₂.

5.3.2 Análise do consumo de energia térmica entre os LI's 2-HEAA e [Bmin][TF2N]

O consumo de energia em uma planta de processos é um fator extremamente importante. Atualmente empresas buscam maneiras mais eficientes para o consumo e geração de energia. Estas melhorias podem ser feitas através de otimizações energéticas, por exemplo, através de um sistema de integrações de correntes buscando um melhor aproveitamento do calor disponível na planta, também conhecido como *Pinch* ou através de correntes de vapor para a geração de energia através de turbinas (RAVAGNANI; DA SILVA; ANDRADE, 2003).

No processo de captura de CO₂ utilizando líquidos iônicos como solventes, o consumo de energia deve ser analisado para verificar a viabilidade da utilização destes produtos. Lis possuem na maioria dos casos altos valores de densidade e viscosidade, sendo assim gerando um alto consumo de energia para processos de bombeamento e de troca térmica (DE LOS RIOS; FERNANDEZ, 2014).

Para analisar o consumo de energia térmica no processo de captura de CO₂ foi simulado um trocador de calor considerando uma variação de temperatura de 80°C. A figura abaixo mostra o volume de controle no trocador H-100.

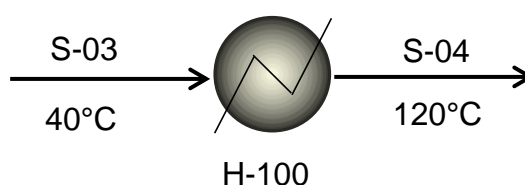


Figura 35- Volume de controle no trocador de calor H-100

Após realizadas as simulações foi observado que o líquido iônico 2-HEAA obteve um menor consumo de energia para a mesma vazão e variação de temperatura. Considerando o modelo COSMO-SAC e uma vazão de 31240 kg/h o consumo de energia do líquido iônico [Bmin][TF2N] foi de 1021,14 kW, enquanto o consumo energético do líquido iônico 2-HEAA foi de 734,43 kW. Portanto, o líquido iônico Bmin apresentou um consumo energético de aproximadamente 40% maior em relação ao líquido iônico 2-HEAA.

A figura 36 demonstra a variação da temperatura entre os modelos no trocador de calor H-100.

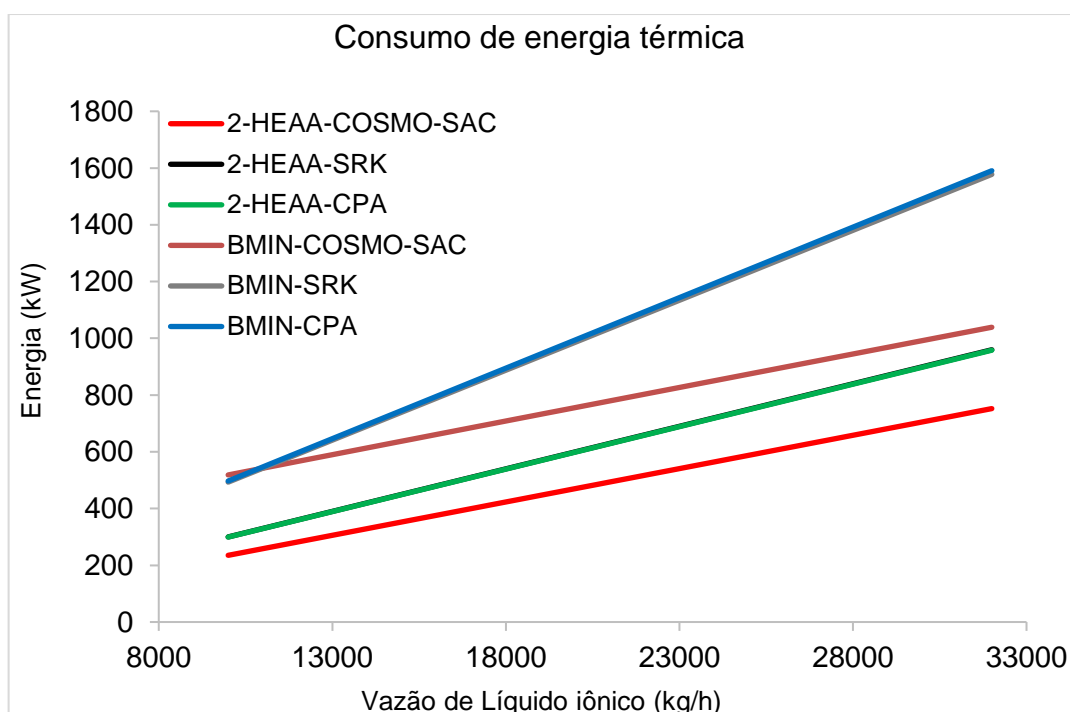


Figura 36- Análise do consumo de energia térmica no trocador H-100.

Esta diferença deve-se ao fato do líquido iônico 2-HEAA possuir a propriedade calor específico menor em relação ao líquido iônico [Bmin][TF2N]. A equação 5.2 mostra a dependência do calor específico de acordo com (SANDLER, 2017).

$$\dot{Q} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T$$

5.2

Sendo \dot{Q} o fluxo de calor (kW), \dot{m} a vazão mássica (kg/h), c_p o calor específico (kJ/kg.K) e T a temperatura (K). As propriedades físicas foram obtidas através do

Software Aspen Plus em condições ambientes ($T = 298,15 \text{ K}$ e $P = 1,01325 \text{ bar}$). A tabela 13 demonstra as propriedades físicas utilizadas nas simulações.

Tabela 13- Propriedades físicas dos Lis.

Propriedade física	2-HEAA	[Bmin][TF2N]
Densidade (kg/m^3)	950	840
Calor específico (kJ/kg.K)	1,04	1,421
Viscosidade dinâmica (cP)	5,87e34	3,88e35

Fonte: Produzida pelo autor. Dados obtidos em *Aspen Plus* versão 8.8.

5.3.3 Estudo comparativo entre MEA e 2-HEAA

Após os resultados direcionarem para uma melhor performance do líquido iônico 2-HEAA frente ao líquido iônico [Bmin][TF2N], foi realizado um estudo comparativo entre o 2-HEAA e o solvente MEA utilizando os modelos SRK, COSMO-SAC e CPA. Foram adotadas as condições iniciais de processo com a recuperação de 90% do componente CO_2 do gás de alimentação. A vazão do gás de entrada é de 100 kmol/h e as composições estão disponíveis na tabela 9.

Como mencionado anteriormente, o solvente monoetanolamina é amplamente utilizado na indústria até os dias atuais. O custo do solvente e os dados de propriedades físicas disponíveis na literatura contribuem para o uso deste. Porém vale ressaltar que este solvente possui propriedades corrosivas e alto consumo energético para o processo de recirculação.

5.3.4 Análise do consumo energia térmica entre o líquido iônico 2-HEAA e o solvente MEA

Para analisar o consumo de energia térmica entre o solvente MEA e o líquido iônico 2-HEAA foi realizada uma simulação utilizando um trocador de calor considerando uma variação de temperatura de 80°C . Abaixo na figura 37 é demonstrado o volume de controle no trocador de calor H-100.

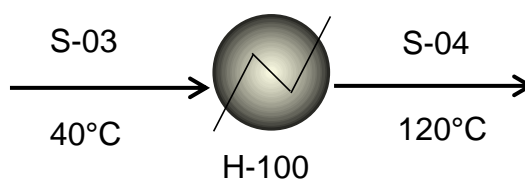


Figura 37- Análise do consumo energético do MEA.

Neste equipamento foi realizada uma variação de temperatura de 40 para 120°C, esta etapa do processo tem como objetivo aumentar a quantidade de gases na mistura, assim facilitando o processo de separação bifásica.

Foram realizadas simulações variando a vazão de MEA e em seguida os dados foram confrontados com os dados do líquido iônico 2-HEAA.

A figura 38 mostra os dados de consumo energético no trocador de calor H-100.

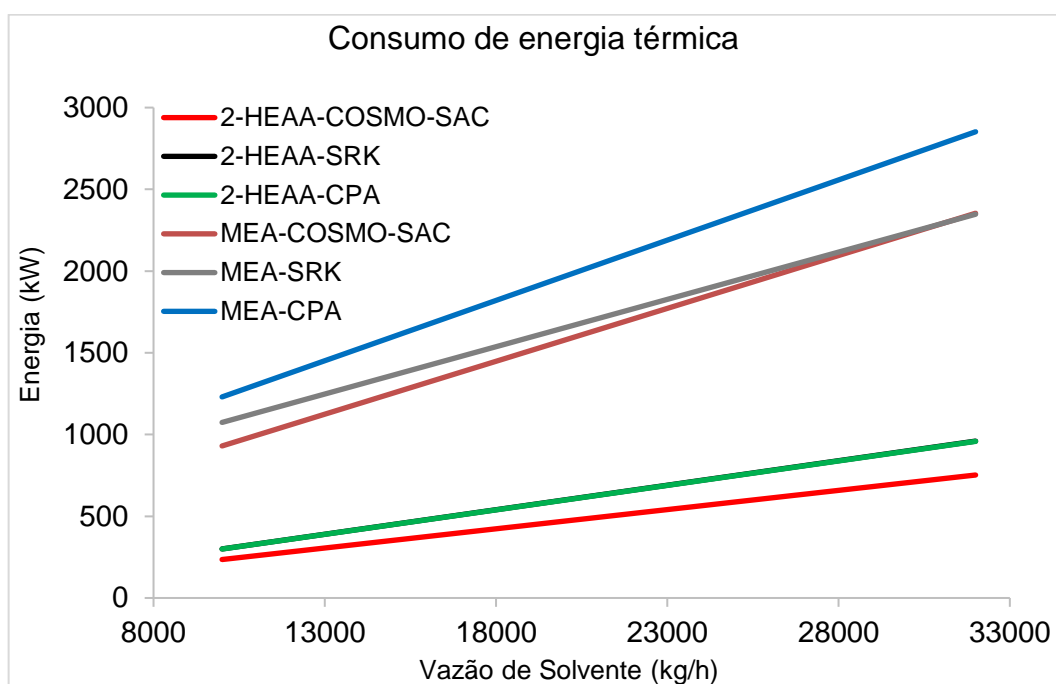


Figura 38- Análise de consumo energético entre MEA e 2-HEAA.

O MEA apresentou um consumo energético maior em relação ao líquido iônico 2-HEAA para a mesma vazão utilizada. Utilizando modelo COSMO-SAC como referência, para uma vazão de 31240 kg/h de 2-HEAA, o consumo de energia térmica do líquido iônico foi de 734,43 kW, porém para esta mesma vazão de MEA o consumo de energia térmica foi de 2304,64 kW.

Na tabela 14 é possível observar a propriedade calor específico do solvente MEA possui um valor maior se comparado ao do líquido iônico 2-HEAA, sendo assim resulta em um maior consumo energético.

Tabela 14- Propriedades físicas dos solventes.

Propriedade física	2-HEAA	MEA
Densidade (kg/m ³)	950	1020
Calor específico (kJ/kg.K)	1,08	3,243

Fonte: Produzida pelo autor. Dados obtidos em *Aspen Plus* versão 8.8.

Este resultado corrobora os artigos citados neste trabalho que mostram que o solvente MEA possui um alto consumo energético, portanto aumentando de forma significativa o custo do processo de captura de CO₂. Além disso sendo extremamente nocivo ao meio ambiente.

5.3.5 Análise de captura de CO₂ na coluna de absorção utilizando líquido iônico 2-HEAA e o solvente MEA

Foi realizado um estudo comparativo entre o líquido iônico 2-HEAA e o solvente MEA na captura de CO₂ na coluna de absorção. Esta etapa do trabalho tem a finalidade de analisar as concentrações de CO₂ no topo da coluna utilizando esses solventes. A figura 39 exemplifica o volume de controle na coluna de absorção.

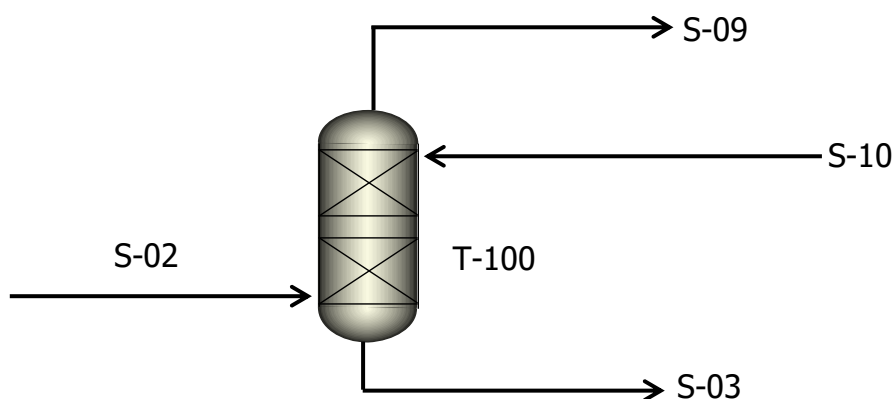


Figura 39- Coluna de absorção T-100.

Após realizadas as simulações foi possível observar um melhor desempenho do líquido iônico 2-HEAA frente ao solvente MEA. Para obter a vazão ideal de CO₂ no topo da coluna, a vazão de 2-HEAA foi de 31241,4 kg/h, mas para esta mesma vazão do solvente MEA a absorção de CO₂ foi de 7,34 kmol/h, o que representa 52,44% da alimentação de CO₂ na coluna. Portanto, o solvente MEA necessita de uma vazão maior para satisfazer a premissa de 90% de absorção de CO₂.

A figura 40 exemplifica os resultados gerados nas simulações.

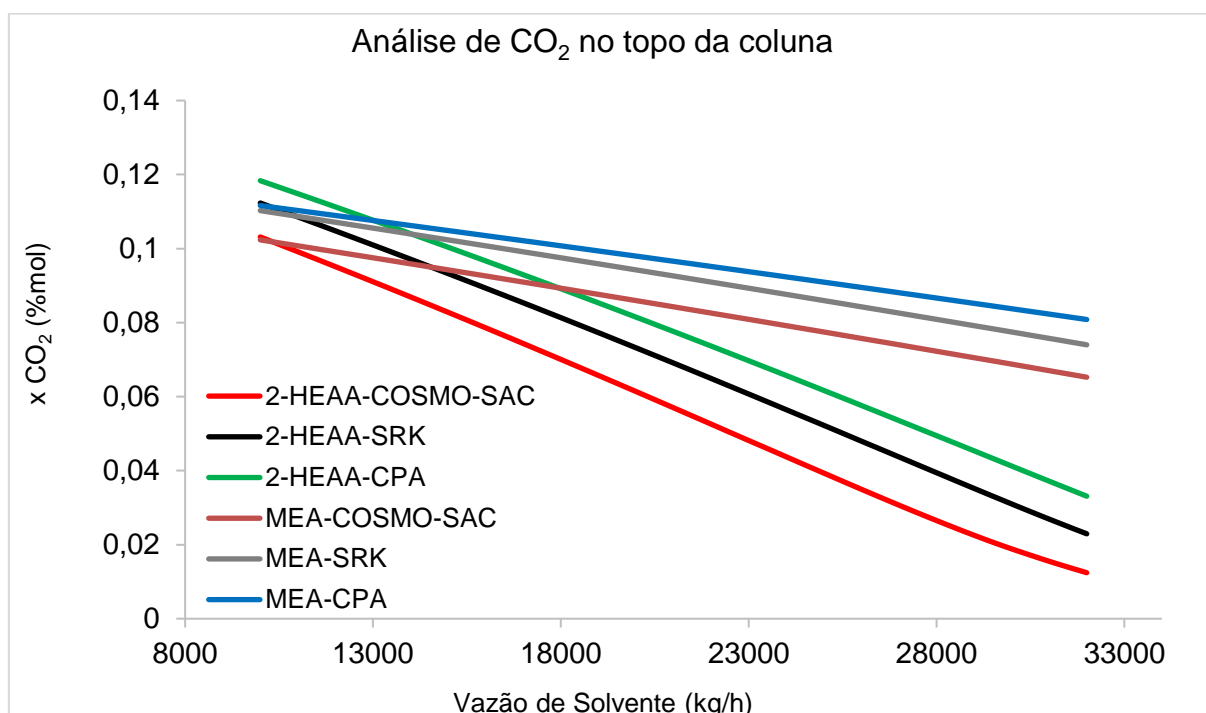


Figura 40- Análise de captura de CO₂ entre MEA e 2-HEAA.

Os resultados obtidos neste trabalho demonstraram uma melhor performance do líquido iônico 2-HEAA frente aos solventes utilizados na captura de CO₂.

Esses resultados reforçam a importância da busca por soluções mais eficientes e sustentáveis no combate às emissões de CO₂. À medida que as preocupações ambientais se intensificam, é de extrema importância que processos inovadores e sustentáveis sejam cada vez mais explorados pelas indústrias.

Os resultados obtidos neste trabalho fornecem dados importantes para a continuação do estudo de líquidos iônicos como uma possível alternativa aos solventes convencionais na captura de CO₂.

6. CONCLUSÕES

- Pôde-se concluir que a performance dos modelos SRK e CPA foram melhoradas com o uso de um parâmetro de interação binária ($k_{ij} \neq 0$) para os sistemas binários formados por $\text{CO}_2 + 2\text{-HEAA/MEA}$.
- Em decorrência de seu arranjo molecular, o líquido iônico 2-HEAA obteve um melhor resultado frente ao líquido iônico [Bmin][TF2N] na captura de CO_2 durante o processo de absorção química. Para obter uma vazão de 1,4 kmol/h de CO_2 no topo da coluna, a vazão de alimentação do líquido iônico 2-HEAA foi de 31241,4 kg/h, porém em comparação com o líquido iônico [Bmin][TF2N], a vazão para se obter a quantidade ideal de CO_2 foi de 48995,6, portanto, uma vazão 56% maior em relação ao 2-HEAA.
- O líquido iônico 2-HEAA obteve um menor consumo de energia térmica quando comparado ao líquido iônico [Bmin][TF2N] no trocador de calor (H-100). Para uma vazão de 31241,4 kg/h o consumo de energia do líquido iônico [Bmin][TF2N] foi de 1021,14 kW enquanto o consumo energético do líquido iônico 2-HEAA foi de 734,43 kW. Portanto, o líquido iônico [Bmin][TF2N] apresentou um consumo energético de aproximadamente 40% maior em relação ao líquido iônico 2-HEAA.
- O solvente MEA apresentou um consumo energético significativamente maior em relação ao líquido iônico 2-HEAA. Para realizar um delta de aquecimento de 80°C e uma vazão de 31241,4 kg/h de 2-HEAA, o consumo de energia térmica do líquido iônico foi de 734,43 kW, porém para esta mesma vazão de MEA o consumo de energia térmica foi de 2304,64 kW, portanto um consumo de 214% maior em relação ao 2-HEAA.
- Após a realização das simulações, foi constatado que o líquido iônico 2-HEAA apresentou uma performance superior em relação ao solvente MEA. Para atingir a porcentagem ideal de captura de CO_2 na coluna de absorção, a vazão de 2-HEAA foi de 31241,4 kg/h. No entanto, ao empregar essa mesma vazão para o solvente MEA, a absorção de CO_2 foi de 7,34 kmol/h, representando apenas 52,44% da porcentagem

de alimentação de CO₂ na coluna. Portanto, não atendendo as condições iniciais de processo.

- Finalmente, pôde-se concluir que simulações confiáveis podem ser obtidas quando o modelo representa dados experimentais de equilíbrio. Na ausência de um modelo específico para líquido iônicos, um modelo termodinâmico clássico (SRK) pode ser utilizado na simulação de um processo de absorção de CO₂.
- A quantidade de líquido iônico vaporizada após o processo de separação, apresentou um valor significativamente alto (14% m/m). Sendo assim, a reposição do sistema de recirculação seria inviabilizada pelo alto custo financeiro. Os modelos termodinâmicos atuais possuem dificuldades para representar a fase binária no processo de captura de CO₂.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar simulações de captura de CO₂ utilizando outros líquidos iônicos do tipo sais quaternários de amônio ou base fosfato, por exemplo [P₂₂₂₈][CNPyrr].
- Realizar uma análise termo-econômica da planta de captura de CO₂ e estudar a viabilidade financeira da instalação do processo.
- Realizar simulações com diferentes tamanhos de colunas de absorção para analisar a eficiência de captura de CO₂.
- Realizar simulações com a utilização de co-solventes para reduzir a viscosidade dos líquidos iônicos, conseqüentemente, minimizando o consumo elétrico em bombeamentos centrífugos.
- Realizar as simulações de captura de CO₂ com gases úmidos na alimentação da coluna e obter dados do comportamento da água na mistura de líquidos iônicos e CO₂.

8. REFERÊNCIAS

AVELAR BONILLA, G. M.; MORALES-COLLAZO, O.; BRENNECKE, J. F. Solubility of Water in Aprotic Heterocyclic Anion (AHA) Ionic Liquids. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 64, n. 11, p. 4875–4881, 14 nov. 2019.

AVLUND, A. S.; KONTOGEORGIS, G. M.; MICHELSEN, M. L. Modeling systems containing alkanolamines with the CPA equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 19, p. 7441–7446, 1 out. 2008.

BELTRÃO, R. L. C.; Sombra, C L; Lage, A C V M; Netto, J R Fagundes; Henriques, C C D. **Challenges and New Technologies for the Development of the Pre-Salt Cluster, Santos Basin, Brazil**. Houston, Texas: [s.n.]. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/254519864>>. Acesso em: 16 out. 2022b

DA SILVA, R. C. et al. Carbon steel corrosion controlled by vegetable polyol phosphate, in medium containing chloride and glyoxal: influence of phosphate content and CO₂. **Heliyon**, v. 5, n. 5, 1 maio 2019.

DE LOS RIOS, A. P.; FERNANDEZ, F. J. H. **Ionic liquids in separation technology**. [s.l: s.n.].

DE RIVA, J. et al. Ionic liquids for post-combustion CO₂ capture by physical absorption: Thermodynamic, kinetic and process analysis. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 61, p. 61–70, 2017.

DE RIVA, J. et al. Aspen Plus supported analysis of the post-combustion CO₂ capture by chemical absorption using the [P2228][CNPyr] and [P66614][CNPyr]AHA Ionic Liquids. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 78, p. 94–102, 1 nov. 2018.

FOLLEGATTI-ROMERO, L. A.; OLLER DO NASCIMENTO, C. A.; LIANG, X. Modelling acid gas mixtures of polar aprotic solvents and CO₂ with the Cubic Plus Association equation of state. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 167, 1 jan. 2021.

GERBER, R. P.; SOARES, R. D. P. Prediction of infinite-dilution activity coefficients using UNIFAC and COSMO-SAC variants. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 16, p. 7488–7496, 18 ago. 2010.

Global Carbon Atlas. Disponível em: <<http://www.globalcarbonatlas.org/en/CO2-emissions>>. Acesso em: 5 out. 2022.

GUO, L. et al. A simplified semi-empirical model for modeling of CO₂ solubilities in aqueous MDEA and MEA solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 555, 1 abr. 2022.

HEEDE, R. **Carbon Majors Accounting for carbon and methane emissions 1854--2010 Methods & Results Report**. [s.l: s.n.].

HONG, B. et al. Simultaneous Process and Material Design for Aprotic N-Heterocyclic Anion Ionic Liquids in Postcombustion CO₂ Capture. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 30, p. 8432–8449, 3 ago. 2016a.

HOSPITAL-BENITO, D. et al. Process analysis overview of ionic liquids on CO₂ chemical capture. **Chemical Engineering Journal**, v. 390, 15 jun. 2020.

KLAMT, A. **Conductor-like Screening Model for Real Solvents: A New Approach to the Quantitative Calculation of Solvation Phenomena Starting from the question of why dielectric continuum models give a fairly good description of molecules**. **J. Phys. Chem.** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.

KONTOGEORGIS, G. M. et al. An Equation of State for Associating Fluids. **Ind. Eng. Chem. Res.**1996,35,4310-4318, 1996.

KONTOGEORGIS, G. M.; FOLAS, G. K. **Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories**. [s.l: s.n.].

KURNIA, K. A. et al. Thermodynamic properties of CO₂ absorption in hydroxyl ammonium ionic liquids at pressures of (100-1600) kPa. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 41, n. 10, p. 1069–1073, out. 2009.

LEE, B. S.; LIN, S. T. Screening of ionic liquids for CO₂ capture using the COSMO-SAC model. **Chemical Engineering Science**, v. 121, p. 157–168, 6 jan. 2015.

LIN, S. T.; SANDLER, S. I. A priori phase equilibrium prediction from a segment contribution solvation model. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 41, n. 5, p. 899–913, 6 mar. 2002.

LIU, Q. et al. Computer-aided reaction solvent design based on transition state theory and COSMO-SAC. **Chemical Engineering Science**, v. 202, p. 300–317, 20 jul. 2019.

MA, Y. et al. Ionic liquid-based CO₂ capture in power plants for low carbon emissions. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 75, p. 134–139, 1 ago. 2018a.

MAC DOWELL, N. et al. **The role of CO₂ capture and utilization in mitigating climate change**. **Nature Climate Change** Nature Publishing Group, , 1 abr. 2017.

MULLINS, E. et al. Sigma-profile database for using COSMO-based thermodynamic methods. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 12, p. 4389–4415, 7 jun. 2006a.

MULLINS, E. et al. Sigma profile database for predicting solid solubility in pure and mixed solvent mixtures for organic pharmacological compounds with COSMO-based thermodynamic methods. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 47, n. 5, p. 1707–1725, 5 mar. 2008.

OSTONEN, A. et al. A comprehensive study of CO₂ solubility in aqueous 2-HEAA and MEA+2-HEAA solutions - Measurements and modeling. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 42, p. 296–306, 1 nov. 2015.

RAFAT, A.; ATILHAN, M.; KAHRAMAN, R. Corrosion Behavior of Carbon Steel in CO₂ Saturated Amine and Imidazolium-, Ammonium-, and Phosphonium-Based Ionic Liquid Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 2, p. 446–454, 20 jan. 2016.

RAVAGNANI, M. A. S. S.; DA SILVA, A. P.; ANDRADE, A. L. Detailed equipment design in heat exchanger networks synthesis and optimisation. **Applied Thermal Engineering** **23**, 2003.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4th. ed. [s.l: s.n.].

RUIZ, E. et al. Evaluation of ionic liquids as absorbents for ammonia absorption refrigeration cycles using COSMO-based process simulations. **Applied Energy**, v. 123, p. 281–291, 15 jun. 2014.

SANDLER, S. I. **CHEMICAL, BIOCHEMICAL, AND ENGINEERING THERMODYNAMICS**. FIFTH EDITION ed. [s.l: s.n.].

SOAVE, G. **Equilibrium constants from a modified Redkh-Kwong equation of state****Chemical Engineering Science**. [s.l.] Pergamon Press, 1972.

SOLEIMANI, Reza; DEHAGHANI, Amir Hossein Saeedi; BAHADORI, Alireza. A new decision tree based algorithm for prediction of hydrogen sulfide solubility in various ionic liquids. **Journal of Molecular Liquids**, v. 242, p. 701-713, 2017.

SOLTANI PANAHI, H. Modeling H₂S and CO₂ solubility in ionic liquids using the CPA equation of state through a new approach. **Fluid Phase Equilibria**, v. 437, p. 155–165, 15 abr. 2017.

SOUSA, J. M. M. V. et al. Solubility of H₂S in ammonium-based ionic liquids. **Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 154, 1 mar. 2021.

VALDERRAMA, J. O.; ROBLES, P. A. Critical properties, normal boiling temperatures, and acentric factors of fifty ionic liquids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 4, p. 1338–1344, 14 fev. 2007.

WANG, S. et al. Use of GAMESS/COSMO program in support of COSMO-SAC model applications in phase equilibrium prediction calculations. **Fluid Phase Equilibria**, v. 276, n. 1, p. 37–45, 15 fev. 2009.

WANG, S.; SANDLER, S. I.; CHEN, C. C. Refinement of COSMO-SAC and the applications. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 22, p. 7275–7288, 24 out. 2007.

WASSERSCHIED, P.; WELTON, T. **Ionic Liquids in Synthesis**. [s.l: s.n.]. v. 2 edition

YUAN, X. et al. Solubilities of CO₂ in hydroxyl ammonium ionic liquids at elevated pressures. **Fluid Phase Equilibria**, v. 257, n. 2, p. 195–200, 25 ago. 2007.

APÊNDICE A – Seleção dos componentes da mistura

The screenshot shows the Aspen Plus V8.8 software interface. The title bar indicates the file is 'simulação coluna.apwz - Aspen Plus V8.8 - aspenONE'. The main window is titled 'Components - Specifications' and contains a 'Select components' dialog box. The dialog box has a table with the following data:

Component ID	Type	Component name	Alias
2-HEAA	Pseudocomponent		
CO2	Conventional	CARBON-DIOXIDE	CO2

Below the table are buttons for 'Find', 'Elec Wizard', 'User Defined', 'Reorder', and 'Review'. The left-hand navigation pane shows a tree view with 'Components' expanded, and 'Specifications' selected. The bottom status bar shows 'Results Available' and a 'Check Status' button.

APÊNDICE B – Seleção do modelo termodinâmico

simulação coluna.apwz - Aspen Plus V8.8 - a

The screenshot displays the Aspen Plus V8.8 interface for configuring thermodynamic methods. The main window is titled "Methods - Specifications" and is divided into several sections:

- Property methods & options:**
 - Method filter: ALL
 - Base method: CPA
 - Henry components: (empty)
- Petroleum calculation options:**
 - Free-water method: STEAM-TA
 - Water solubility: 3
- Electrolyte calculation options:**
 - Chemistry ID: (empty)
 - Use true components
- Method name:** CPA
- Modify section:**
 - Modify
 - EOS: ESCPA
 - Data set: 1
 - Liquid gamma: (empty)
 - Data set: (empty)
 - Liquid molar enthalpy: HLMXCPA
 - Liquid molar volume: VLMXCPA
 - Heat of mixing
 - Poynting correction
 - Use liquid reference state enthalpy

The left sidebar shows the "Properties" pane with a tree view including "Setup", "Components", "Molecular Structure", "Petro Characterization", "Pseudocomponents", "Component Attributes", "Henry Comps", "UNIFAC Groups", "Polymers", "Methods", "Specifications", "Selected Methods", and "Parameters". The "Methods" folder is expanded, and "Specifications" is selected. The bottom status bar indicates "Results Available" and "Check Status".

APÊNDICE C – Seleção dos parâmetros da mistura binária

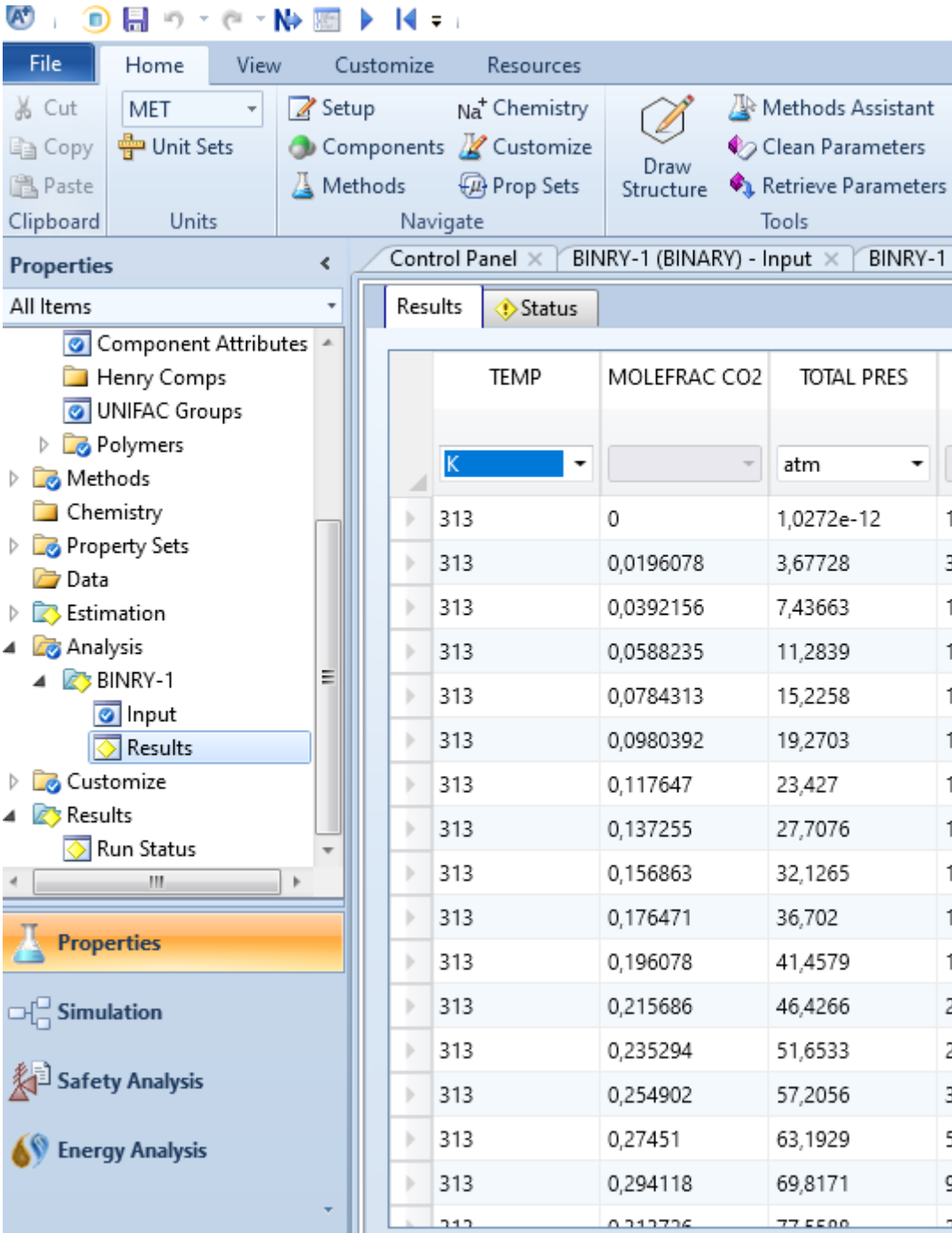
simulação coluna.apwz - Aspen Plus V8.8 - aspenONE

The screenshot displays the Aspen Plus V8.8 software interface for a binary analysis simulation. The main window is titled "BINRY-1 (BINARY) - Input". The interface is organized into several sections:

- Menu Bar:** File, Home, View, Customize, Resources.
- Toolbar:** Includes icons for Cut, Copy, Paste, Setup, Components, Methods, Draw Structure, Methods Assistant, Clean Parameters, Retrieve Parameters, NIST, DECHEMA, Analysis, Estimation, Regression, Next, Run, Reset, and Control Panel.
- Properties Panel (Left):** Shows a tree view of simulation components:
 - UNIFAC Groups
 - Polymers
 - Methods
 - Chemistry
 - Property Sets
 - Data
 - Estimation
 - Input
 - Results
 - Analysis
 - BINRY-1
 - Input
 - Results
 - Customize
 - Results
 - Run Status
- Simulation
- Safety Analysis
- Energy Analysis

- Main Control Panel:**
- Analysis type:** Pxy
- Components:** Component 1: 2-HEAA, Component 2: CO2
- Flash options:**
 - Valid phases: Vapor-Liquid
 - Maximum iterations: 30
 - Error tolerance: 0,0001
 - Flash convergence algorithm: (empty)
 - Use flash retention
- Temperature:**
 - Units: K
 - List of values: 313
 - Overall range
 - Lower limit: (empty), Upper limit: (empty)
 - No. of points: (empty), Increments: (empty)
- Property options:**
 - Property method: CPA
 - Henry components: (empty)
 - Chemistry ID: (empty)
 - Calculation approach: True components
- Compositions:**
 - Basis: Mole fraction
 - Vary: CO2
 - List of values
 - Overall range:
 - Lower limit: 0
 - Upper limit: 1
 - Number of points: 51
 - Increments: (empty)
- Buttons:** Run Analysis

APÊNDICE D – Parâmetros binários gerados através do *Aspen Plus*



The screenshot shows the Aspen Plus software interface. The main window displays the 'Results' tab for a simulation named 'BINRY-1 (BINARY) - Input'. The 'Properties' pane on the left shows the simulation setup, including 'Component Attributes', 'UNIFAC Groups', 'Methods', 'Property Sets', 'Data', 'Estimation', 'Analysis', 'BINRY-1', 'Input', and 'Results'. The 'Results' table shows the following data:

	TEMP	MOLEFRAC CO2	TOTAL PRES	
	K		atm	
▶	313	0	1,0272e-12	1
▶	313	0,0196078	3,67728	3
▶	313	0,0392156	7,43663	1
▶	313	0,0588235	11,2839	1
▶	313	0,0784313	15,2258	1
▶	313	0,0980392	19,2703	1
▶	313	0,117647	23,427	1
▶	313	0,137255	27,7076	1
▶	313	0,156863	32,1265	1
▶	313	0,176471	36,702	1
▶	313	0,196078	41,4579	1
▶	313	0,215686	46,4266	2
▶	313	0,235294	51,6533	2
▶	313	0,254902	57,2056	3
▶	313	0,27451	63,1929	5
▶	313	0,294118	69,8171	9
▶	313	0,313726	77,5500	5

APÊNDICE F - Dados do Perfil Sigma do líquido iônico 2-HEAA

-0,02	0
	0
	0
	0
	0
	0
	0
	0
	0
	0,15250222
	0,74901066
	1,25101602
-0,015	1,05121878
	0,86872857
	0,97758865
	1,06583392
	2,38512548
	2,95008787
	2,92428931
	2,91554125
	2,68263307
	2,7658744
	6,56407426
-0.005	17,3116529
	16,71117788
	13,80150742
	11,39883831
	9,96876235
	9,2040342
0	8,47358231
	6,94307049
	4,70474428

	3,46437275
	2,5431738
0.005	2,90360296
	2,73785806
	2,73793543
	2,49778799
	2,16828723
	2,48781609
	2,66567397
	2,60103977
	3,007876
	3,43713626
	4,60861766
0.015	4,26249996
	1,36080174
	0,66407803
	0,6451742
	0,52536885
	0,50890163
	0,54226845
	0,50284498
	0
	0
	0
0.025	0

APÊNDICE G - Simulação do processo de captura de CO₂ utilizando o Software Aspen Plus versão 8.8