

DETERMINAÇÃO DE PONTO DE BOLHA PARA CO₂ + ETANOL + MONOETANOLAMINA EM ALTAS PRESSÕES

R. F. GUIMARÃES¹, D. de B. GUERRA-NETO¹, L. FERREIRA-PINTO², W. M. GIUFRIDA²,
M. S. ZABALOY³, L. CARDOZO-FILHO² e O. CHIAVONE-FILHO¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química

² Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Engenharia Química

³ Universidad Nacional del Sur, PLAPIQUI-CONICET, Departamento de Engenharia Química

E-mail para contato: rodrigofernandesguimaraes@gmail.com

RESUMO – Sob altas pressões, foi medido o equilíbrio de fases em uma célula de volume variável usando o método sintético estático envolvendo dióxido de carbono (CO₂) + 0.25 Monoetanolamina + 0.75 Etanol. A faixa de temperatura selecionada foi 313-343 K, pressões até 14 MPa e frações molares de CO₂ entre 0.05 e 0.35. Transições líquido-vapor (ELV) do ponto de bolha (PB) são determinados para os três sistemas ternários em estudo.

1. INTRODUÇÃO

A preocupação com a redução de emissões ou até mesmo com a remoção de gases ácidos como CO₂, H₂S e COS a partir da queima de combustíveis fósseis está aumentando hoje em dia em virtude da importância da redução desses poluentes na atmosfera. De acordo com Guo *et al.* (2013), Álvares *et al.* (2008) e Álvares *et al.* (2010), a monoetanolamina (MEA) tem sido amplamente utilizada como solvente químico para os gases ácidos. Assim, os estudos sobre a solubilidade dos gases em alcanolaminas se tornaram de grande importância para uma melhor compreensão dos sistemas moleculares e interações entre eles, assim mostraram Henni e Mather (1995).

Alguns autores como Yang *et al.* (2013) e Ramachandram *et al.* (2006), têm-se centrado no estudo das propriedades cinéticas e de transporte da absorção de CO₂ em misturas aquosas de alcanolaminas. Álvares *et al.* (2008) e Álvares *et al.* (2010) foram estudos que relataram as propriedades físico-químicas, isto é, a tensão superficial, a densidade, a quantidade de excesso de compressibilidade isentrópica e velocidade do som para sistemas que contêm álcoois e aminas. No entanto, informações experimentais de sistemas ternários envolvendo alcanolaminas, álcoois e CO₂ ainda está exigindo novas contribuições. Dados de solubilidade destes tipos de sistemas são úteis não só para a absorção de gases, mas também para estudos de vários tipos de reações químicas, tais como a produção de reações de líquidos iônicos.

Neste contexto, o conhecimento dos diagramas de fases de sistemas (etanolamina + etanol) em CO₂ supercrítico surge como um passo fundamental a ser investigado antes de quaisquer passo de desenvolvimento ou otimização de processos envolvendo reações químicas ou absorção. Assim, o objetivo deste trabalho é a investigação experimental do comportamento de fase via determinação do ponto de bolha de sistemas ternários envolvendo etanolamina e etanol em dióxido de carbono pressurizado na faixa de temperatura 313-343 K.

Tabela 1 – Propriedades críticas e massa molar dos componentes em estudo.

Componente	T_c/K	p_c/MPa	$M_w/g.gmol^{-1}$
CO ₂	304.21	7.38	44.01
Monoetanolamina	678.2	7.12	61.08
Etanol	514	6.137	46.07

2. SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1. Materiais

Acetona foi fornecida pela empresa Sigma Aldrich (São Paulo/SP/Brasil); A monoetanolamina (99%) foi fornecida pela Química Moderna; O etanol (99.5%) foi fornecido pela empresa VETEC (São Paulo/SP/Brasil). As propriedades desses componentes estão presente na Tabela 1.

2.2. Aparato

Tanto o aparato, quanto o procedimento experimental utilizado no presente trabalho já foi descrito mais detalhadamente nos trabalho de Mazzer *et al.* (2012), Prado *et al.* (2011), Gilfrida *et al.* (2011), Santos *et al.* (2012), Favareto *et al.* (2008) e Pinto *et al.* (2013). As medidas de transição de fase, foram avaliadas a partir do método sintético utilizando uma célula estática de volume variável com uma janela de safira. O arranjo experimental consiste de uma célula de volume variável, com duas janelas de safira para a observação visual, um transdutor de pressão absoluta (Smar, modelo LD 301), com uma precisão de $\pm 0,01$ MPa, para aquisição de dados de pressão e uma bomba de seringa (ISCO, modelo 260D). A célula de equilíbrio contém um êmbolo móvel que permita o controle da pressão no interior da célula. A célula é equipado com uma jaqueta de alumínio e controlador PID

(marca DIGI MEC, modelo SHM 112). O controlador de temperatura foi ligado a um termopar (tipo T, precisão 1,0 K), ao qual estava em contato direto com a mistura do fluido no interior da célula de equilíbrio. A temperatura desejada foi controlado com sucesso com uma gama de erro perto de 0,5K. Um volume de solução foi pesada numa balança de alta precisão (Marte, modelo AM220, incerteza: 0,0001 g) e colocado para dentro da célula. A inserção de uma quantidade conhecida de CO₂ foi realizada com o auxílio de uma bomba de seringa, onde a incerteza associada com a concentração total da mistura não foi superior a 0,002 de acordo com o método de cálculo de Rodriguez-Reartes (2009). Em seguida, o conteúdo da célula foi mantida sob agitação contínua com um agitador magnético e uma barra de agitação revestida de Teflon. Com base em três repetições de cada ponto experimental, os desvios padrões da pressão foram estimadas como sendo igual a uma faixa de 0,01-0,08 MPa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados de transição de líquido-vapor para o sistema {CO₂+Acetona} (ver Figura 1) foram obtidos para verificar a confiabilidade do aparato e da metodologia experimental. Os dados mostraram uma concordância substancial com os dados experimentais obtidos por Chiehming *et al.* (1998), Stievano e Elvassore (2005) e Chiu *et al.* (2008).

A partir de experiências preliminares que envolvem alcanolaminas e dióxido de carbono, realizadas numa faixa de temperaturas de 313-343 K, pressões de até 35 MPa e $0.1 < x_{\text{CO}_2} < 0.9$, observou-se um efeito de imiscibilidade significativa entre os compostos. No entanto, de acordo com os estudos relatados por Pinto *et al.* (2011), Pinto *et al.* (2012) e Araújo *et al.* (2012), verificou-se que a adição de um álcool, pode melhorar significativamente a miscibilidade dos compostos com diferença de polaridade. A partir desta informação, foi inserido para as misturas uma quantidade de etanol, numa proporção molar entre alcanolamina/etanol (1:3) [0.25 alcanolamina + 0.75 etanol], como um co-solvente. Porém, para $x_{\text{CO}_2} > 0.35$ os sistemas continuaram a mostrar imiscibilidade considerável, mesmo a pressões de até 35 MPa.

A coleta dos dados de transição de fase foi iniciado a partir do sistema {CO₂ (1) + monoetanolamina (2) + etanol (3)}. De acordo com a Figura 2, verificou-se que a pressão de transição para $x_{\text{CO}_2} = 0.05$, em todas as temperaturas, foram praticamente as mesmas. Ao longo da Figura 2, pode ser visto que as isotérmicas são mais distanciadas uma da outra, o que demonstra o efeito do CO₂. Para concentrações elevadas de CO₂, as elevadas pressões são necessárias para a solubilização do sistema. No entanto, para $x_{\text{CO}_2} > 0.25$, não foi possível medir a fase de transição devido ao limite de pressão de operação do aparelho, de 35 MPa.

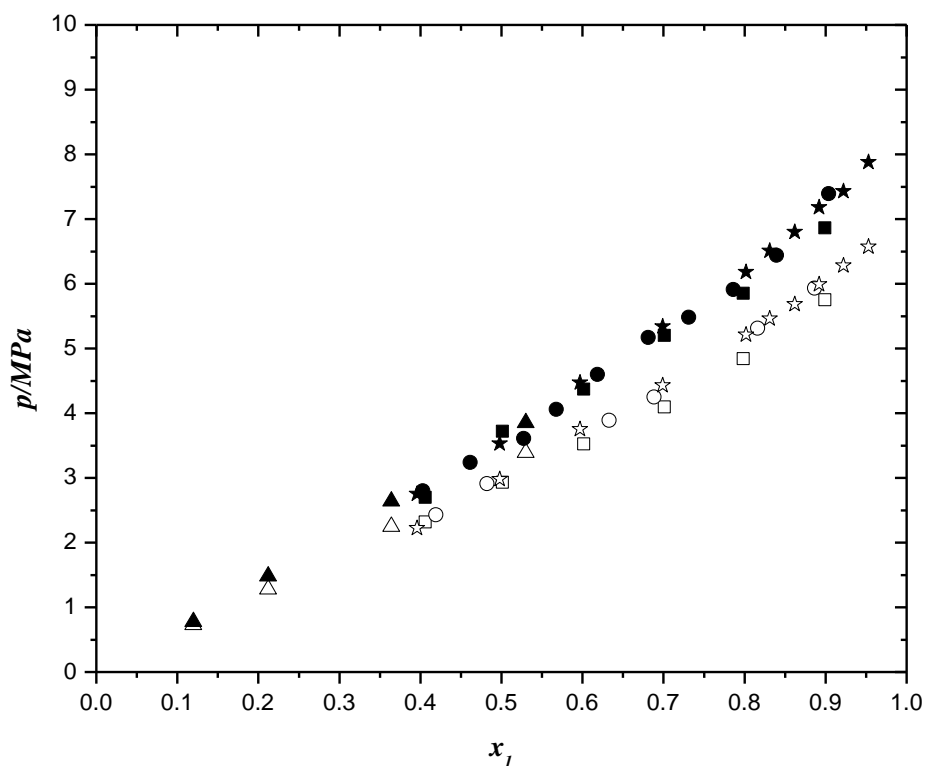


Figura 1 - Diagrama experimental pressão-composição para o sistema {CO₂(1) + acetone(2)} sob condições de VLE a 303 K (VLE-BP) (□, este trabalho; ○, Chiehming et al.; △, Stievano et al.; ☆, Chiu et al.) e 313 K (■, este trabalho; ●, Chiehming et al.; ▲, Stievano et al.; ★, Chiu et al.).

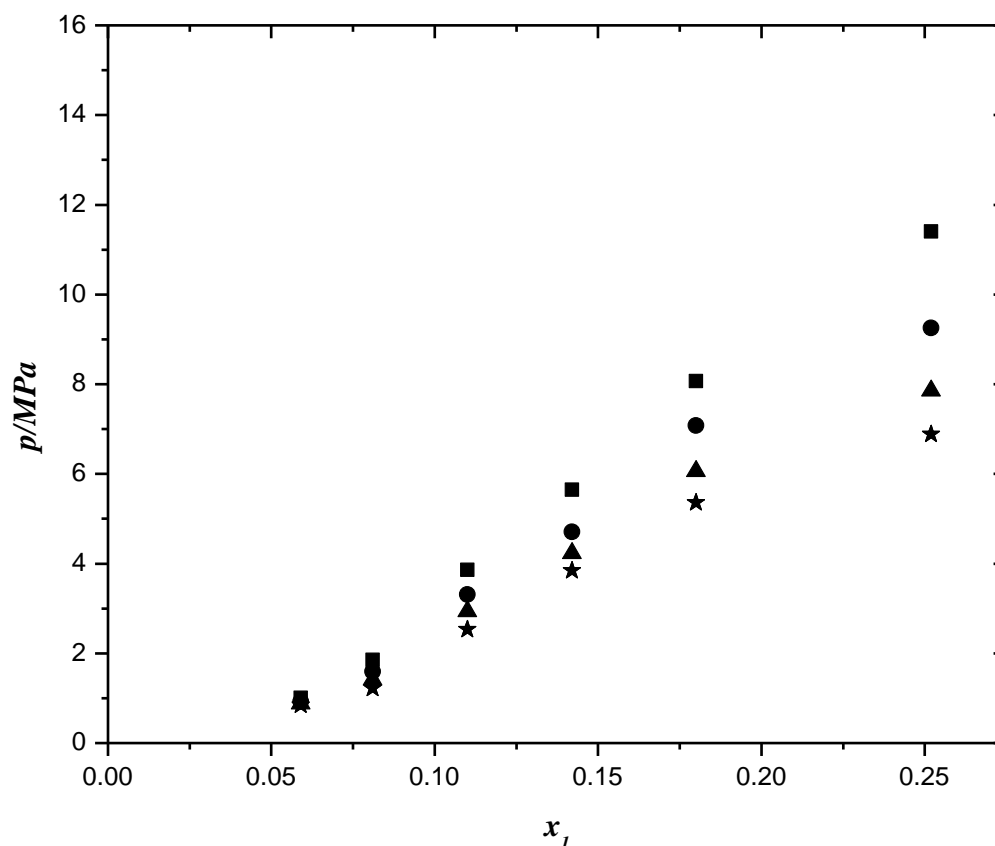


Figura 2 - Diagrama pressão-composição para o sistema {CO₂(1) + [0.25 monoetanolamina(2) + 0.75 etanol(3)]} a T = 313 K (■, VLE); 323 K (●, VLE); 333 K (▲, VLE); 343 K (★, VLE).

4. CONCLUSÕES

Este estudo investigou a solubilidade dos sistemas de CO₂ (1) + etanolamina (2) + etanol (3), a temperaturas de 313-343 K e pressões de até 35 MPa. Verificou-se que a adição de etanol permitiu determinar a pressão de transição destes sistemas. No entanto, mesmo com a adição de etanol, não foi possível obter os dados de transição de fase para as frações molares $x_{\text{CO}_2} > 0.35$. Portanto, é ainda necessário um trabalho experimental e uma modelagem da solubilidade destes sistemas para pressões superiores a 35 MPa e sistemas com frações mais elevadas de etanol. No entanto, os dados obtidos neste trabalho tornam-se altamente relevante para determinar regiões ótimas de processos envolvendo reação química e absorção de gás.

5. REFERÊNCIAS

ÁLVAREZ, E.; CERDEIRA, F.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J.M. Density, Speed of Sound, Isentropic Compressibility, and Excess Volume of Binary Mixtures of 1-Amino-2-propanol or 3-Amino-1-propanol with 2-Amino-2-methyl-1-propanol, Diethanolamine, or Triethanolamine from (293.15 to 323.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v.1, p. 2567-2575, 2010.

ÁLVAREZ, E.; CERDEIRA, F.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; NAVAZA, J.M. Density, Speed of Sound, Isentropic Compressibility, and Excess Volume of (Monoethanolamine + 2-Amino-2-methyl-1-propanol), (Monoethanolamine+Triethanolamine), and (Monoethanolamine+N-Methyldiethanolamine) at Temperatures from (293.15 to 323.15) K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 55, p. 994-999, 2010.

ÁLVAREZ, E.; GÓMEZ-DÍAZ, D.; RUBIA, M.D.L; NAVAZA, J.M. Surface Tension of Binary Mixtures of N-Methyldiethanolamine and Triethanolamine with Ethanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 53, p. 874-876, 2008.

ARAÚJO, O.A.S.; NDIAYE, P.M.; RAMOS, L.P.; CORAZZA, M.L. Phase behavior measurement for the system CO₂+glycerol+ethanol at high pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 62, p. 41-46, 2012.

CAMACHO, F.; PACHECO, R.; SA, A.; RUBIA, M.D.L Thermal Effects of CO₂ Absorption in Aqueous Solutions of 2-Amino-2-methyl-1-propanol. *AIChE Journal*, v.51, p. 2769-2777, 2005.

CHIEHMING, C.J.; KOU-LUNGA, C.; CHANG-YIH, D. A new apparatus for the determination of P-x-y diagrams and Henry's constants in high pressure alcohols with critical carbon dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 12, p. 223-237, 1998.

CHIU, H.-Y.; LEE, M.-J.; LIN, H.-M. Vapor-Liquid Phase Boundaries of Binary Mixtures of Carbon Dioxide with Ethanol and Acetone. *Journal of Chemical & Engineering Data*, p. 2393-2402, 2008.

DIPPR 801, Evaluated Process Design Data, Public Release in, American Institute of Chemical Engineers, Design Institute for Physical Property Data, BYU-DIPPR, Thermophysical Properties Laboratory: Provo, UT, 2003.

FAVARETO, R.; FREGADOLLI, P.H.; CABRAL, V. F.; ANTUNES, O. a. C.; CARDOZO-FILHO, L. Phase Equilibria of Acrylonitrile and p -Bromobenzaldehyde in Carbon Dioxide. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 53, p. 1080-1084, 2008.

GIUFRIDA, W.M.; RODRIGUEZ-REARTES, S.B.; ALONSO, C.G.; ZABALOY, M.S.; CABRAL, V.F.; TAVARES, F.W.; CARDOZO-FILHO, L. High-Pressure Experimental Data of

CO₂ + Mitotane and CO₂ + Ethanol + Mitotane Mixtures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 56, p. 4333-4341, 2011.

GUO, C.; CHEN, S.; ZHANG, Y. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous 2-(2-Aminoethylamine) ethanol (AEEA) Solution and Its Mixtures with N-Methyldiethanolamine/2-Amino-2-methyl-1-propanol. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 58, p.460-466, 2013.

HENNI, A.; MATHER, A.E. Methanol + Water Solubility of Carbon Dioxide in Methyldiethanolamine + Methanol + Water. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 40, p. 493-495, 1995.

MAZZER, H.R.; SANTOS, J.C.O.; CABRAL, V.F.; DARIVA, C.; KUNITA, M.H.; RUBIRA, A.F.; AZNAR, M.; CARDOZO-FILHO, L. Phase Behavior at High Pressure of the Ternary System: CO₂, Ionic Liquid and Disperse Dye. *Journal of Thermodynamics*, p. 1-6, 2012.

PINTO, L.F.; NDIAYE, P.M.; RAMOS, L.P.; CORAZZA, M.L. Phase equilibrium data of the system CO₂+glycerol+methanol at high pressures. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 59, p. 1-7, 2011.

PINTO, L.F.; RODRIGUEZ-REARTES, S.B.; CORAZZA, M.L.; CABRAL, V.F.; ARAÚJO, P.H.H.; MADUREIRA, E.H.; ZABALOY, M.S.; CARDOZO-FILHO, L. Phase behavior of carbon dioxide + medroxyprogesterone acetate system at high pressures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 349, p. 1-11, 2013.

PINTO, L.F.; SILVA, D.I.S.; ROSA, S.F.; RAMOS, L.; NDIAYE, P.; CORAZZA, M. Phase equilibrium data and thermodynamic modeling of the system (CO₂ + biodiesel + methanol) at high pressures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v.44, p. 57-67, 2012.

PRADO, I.M.; GIUFRIDA, W.M.; ALVAREZ, V.H.; CABRAL, V.F.; QUISPE-CONDORI, S.; SALDAÑA, M.D.A.; CARDOZO-FILHO, L. Phase Equilibrium Measurements of Sacha Inchi Oil (*Plukenetia volubilis*) and CO₂ at High Pressures. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 88, p. 1263-1269, 2011.

RAMACHANDRAN, N.; ABOUDHEIR, A.; IDEM, R.; TONTIWACHWUTHIKUL, P. Kinetics of the Absorption of CO₂ into Mixed Aqueous Loaded Solutions of Monoethanolamine and Methyldiethanolamine. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 45, p. 2608-2616, 2006.

RODRIGUEZ-REARTES, S.B.; CISMONTI, M.; FRANCESCHI, E.; CORAZZA, M. L.; OLIVEIRA, J. V.; ZABALOY, M.S. High-pressure phase equilibria of systems carbon dioxide + n-eicosane and propane + n-eicosane. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 50, p. 193-202, 2009.

SANTOS, J.C.; MAZZER, H.R.; MACHADO, G.D.; ANDREAUS, J.; CABRAL, V.F.; ZABALOY, M.S.; CARDOZO-FILHO, L. High-pressure phase behaviour of the system (CO₂ + C.I. Disperse Orange 30 dye). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, v. 48, p. 284-290, 2012.

STIEVANO, M.; ELVASSORE, N. High-pressure density and vapor-liquid equilibrium for the binary systems carbon dioxide-ethanol, carbon dioxide-acetone and carbon dioxide-dichloromethane. *The Journal of Supercritical Fluids*, v. 33, p. 7-14, 2005.

YANG, F.; WANG, X.; WANG, W.; LIU, Z. Densities and Excess Properties of Primary Amines in Alcoholic Solutions. *Journal of Chemical and Engineering Data*, v. 58, p. 785-791, 2013.