

Cálculo de la solubilidad del dióxido de carbono en sistemas iónicos acuosos

Carbon dioxide solubility on ionic liquids

Monica Julieth Valencia Botero^{1*}, Ivonne Ximena Cerón Salazar^{2*}, Carlos Ariel Cardona Alzate^{3*}

¹ *Ingeniera Química. Estudiante de Maestría en Ingeniería - Ingeniería Química. Instituto de Biotecnología y Agroindustria. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Manizales, Caldas, Colombia. * mivalenciab@unal.edu.co*

² *Ingeniera Química, MSc en Ingeniería Química, estudiante de doctorado en Ingeniería, Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Manizales, Caldas, Colombia. * ixcerons@unal.edu.co*

³ *Ingeniero Químico, MSc en Ingeniería Química, PhD en Ingeniería Química. Profesor titular. Instituto de Biotecnología y Agroindustria. Departamento de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Colombia, Sede Manizales. Manizales, Caldas, Colombia. * ccardonaal@unal.edu.co*

*Autor de correspondencia: Tel: +57 6 8879300x50199; fax: +57 6 8879300x50452; e-mail: ccardonaal@unal.edu.co

Fecha de recepción del artículo: 08/03/2012 Fecha de aceptación del artículo: 30/08/2012

Resumen

En este trabajo, se utilizan dos modelos para el cálculo de la solubilidad de dióxido de carbono en sistemas salinos, con el fin de comparar su desempeño. El primer modelo, hace uso de los coeficientes de Setchenow, que dependen del gas y de la sal disuelta en el agua. El segundo modelo se basa en el ajuste de datos experimentales realizado por Duan y Sun, obtenido por medio del manejo de grandes cantidades de datos, provenientes de información experimental. Para el primer modelo, se evaluó la solubilidad de CO₂ en soluciones acuosas con presencia de NaCl y KCl, encontrándose que la solubilidad del gas disminuye por la presencia de estas sales. Para el segundo modelo, se utilizaron las sales MgCl₂ y Na₂SO₄. Con el empleo del segundo modelo, utilizando sales de mayor complejidad, se corroboran los resultados obtenidos con el primer modelo.

Palabras clave

Solubilidad, CO₂, termodinámica de las soluciones salinas, coeficientes de Setchenow, modelo de Duan-Sun.

Abstract

In this work, the carbon dioxide solubility on ionic liquids was calculated using two models:

The first model, which employs the Setchenow's coefficients, depends on gas and ions into water. The second model is based on Duan y Sun data fitting. Aqueous water containing NaCl and KCl was used to calculate the carbon dioxide solubility, via the first model. On the other hand, the carbon dioxide solubility into MgCl₂ and Na₂SO₄ solutions was calculated using the second model. The results indicated that the carbon dioxide solubility decreased when the salts concentration increased.

Key words

Solubility, CO₂, salts solution thermodynamics, Setchenow's coefficients, Duan-Sun model.

1. Introducción

Debido a la cantidad en aumento de emisiones de gases de efecto invernadero, particularmente de dióxido de carbono (CO₂), los procesos de mitigación y adaptabilidad han comenzado a investigarse exhaustivamente [1]. Distintos procedimientos físico-químicos, han sido estudiados con el fin de capturar el CO₂, ya sea para inyectarlo en formaciones geológicas o para obtener otros productos de valor agregado; por ejemplo, la absorción química es uno de los procesos más empleados con este fin [2-3].

La captura de CO_2 , con el fin de almacenarlo en océanos o formaciones geológicas vacías (en su mayoría provenientes de pozos petroleros agotados), se considera como una opción apropiada de disposición final de este contaminante, con el fin de reducir las emisiones a la atmósfera [4]. Actualmente, la aplicación más común de la captura y almacenamiento de CO_2 , es para la eliminación del mismo del gas natural; por ejemplo, el campo de Sleipner Vest en el Mar del Norte, en el campo Salah en Argelia y el campo de Snøhvit en el Mar de Barents [5]. En estos sitios, el CO_2 es eliminado a partir del gas natural con MDEA (metildietanolamina), comprimido y transportado en una tubería para la inyección a través de un pozo [3]. Las impurezas más comunes en el CO_2 , son el agua y CH_4 . Se han llevado a cabo estudios que aseguran que los modelos de almacenamiento de CO_2 , a largo plazo, en sistemas geológicos, se deben centrar en la movilidad del CO_2 disuelto en agua. Sin embargo, el secuestro de carbón requiere una evaluación promedio de la capacidad de solubilidad de CO_2 , en sistemas acuíferos salinos, en un amplio rango de temperatura, presión y concentración iónica, con el fin de lograr un buen diseño de equipos de separación en industrias químicas o de petróleo [6-7].

La capacidad de calcular con precisión las propiedades de ambos, CO_2 puro y en mezclas de CO_2 , es de vital importancia para el diseño y operación de una amplia gama de tecnologías de captura. El estudio de la termodinámica de soluciones acuosas y su interacción con una fase gaseosa, implica un inconveniente adicional con respecto a un equilibrio líquido-gas, y es la necesidad de expresar matemáticamente el efecto de la disociación de las sales en la capacidad de absorción del agua. Dado que los mecanismos que intervienen en este fenómeno son de naturaleza compleja (interacciones intermoleculares que cambian el valor de las propiedades e incluso, las rutas para predecirlas), y de difícil cuantificación, se recurre al ajuste de ecuaciones empíricas y semiempíricas, basadas en datos reales. De los múltiples modelos reportados en la literatura, en el presente documento se utilizan dos enfoques, a

saber: el uso de los coeficientes de Setchenow, y las ecuaciones de Duan-Shu para el cálculo de la solubilidad del dióxido de carbono en soluciones acuosas salinas.

2. Modelo matemático para el cálculo de la solubilidad de CO_2 en líquidos iónicos, utilizando el método de los coeficientes de Setchenow

El primer paso para el cálculo de la solubilidad, implica recurrir a la relación de equilibrio de fases.

$$(1) \quad \bar{f}_i^L(T, P, x) = \bar{f}_i^V(T, P, y) \quad i = 1, 2, \dots$$

Utilizando la regla de Lewis-Randall para la fase de gas, y la definición del coeficiente de actividad, la ecuación (1) se reduce a:

$$(2) \quad x_i y_i(T, P, x) = \bar{f}_i^L(T, P, x) = y_i P \left(\frac{f}{P} \right)_i$$

Si la temperatura de la mezcla es mayor que la temperatura crítica de uno de los componentes, se dice que el componente 1 ($T > T_{c,1}$), existe solamente como gas en el estado de componente puro. Evaluar las propiedades de la fase líquida para esta especie $\bar{f}_i^L(T, P)$ y $\gamma_i(T, P, x)$, no es sencillo. Si la temperatura de la mezcla es solamente un poco mayor que la temperatura crítica de la especie gaseosa (soluto), la fugacidad del componente puro (hipotéticamente) en la fase líquida, puede ser calculada utilizando una ecuación de estado.

Sin embargo, cuando existen sales en soluciones acuosas, la solubilidad del gas cambia, usualmente decrece. Empíricamente, este cambio se describe por la siguiente relación:

$$(3) \quad \log \frac{S_i(M_s)}{S_i(M_s=0)} = \log \frac{S_i(M_s)}{S_{i,0}} = -K_{s,i} M_s$$

Donde S_i y $S_{i,0}$ son la solubilidad del gas en la solución acuosa con sal y la solubilidad del gas sin la adición de la sal, respectivamente. M_s es la concentración molal de la sal y $K_{s,i}$ se refiere al coeficiente de Setchenow, el cual depende del gas y de la sal. Algunos valores del coeficiente se dan en la tabla 1 [8].

Tabla 1. Coeficientes de Setchenow.

<i>s/i</i>	$K_{s,i} (M^{-1})$			
	O_2	CO_2	<i>Benceno</i>	<i>Naftaleno</i>
NaCl	0.14	0.101	0.2	0.22
KCl	0.13	0.073	0.17	0.19
$NaC_6H_5SO_3$			-0.19	-0.15

En el caso de existir una mezcla de sales, los efectos de la solubilidad se asumen como aditivos, convirtiéndose la ecuación tres en:

$$(4) \log \frac{S_i (M_s)}{S_{i,0}} = \sum_{sal,s} K_{s,i} M_s$$

Si el coeficiente de Setchenow es negativo para algunas sustancias, como por ejemplo para el bencilsulfato de sodio, indica que la solubilidad incrementa con la concentración de la sal.

3. Modelo Duan - Sun

A diferencia del modelo de los coeficientes de Setchenow, el cual parte de una base conceptual y teórica, las ecuaciones de Duan-Sun son completamente empíricas, y resultan del ajuste de un conjunto apreciable de datos experimentales, en un amplio rango de presión y temperatura. El modelo consta de siete ecuaciones, con 13 parámetros ajustados para distintos rangos de presión. El modelo completo puede consultarse en [6, 9].

4. Metodología

4.1 Cálculo de la solubilidad de los sistema CO_2 - Agua - Sales (NaCl y KCl) con el modelo de los coeficientes de Setchenow

Para calcular la solubilidad del CO_2 en los sistemas salinos, fue necesario considerar el equilibrio de fases para poder predecir el comportamiento de la solubilidad en un sistema. El tratamiento matemático comprende el cálculo de equilibrio de fases a presión constante, teniendo en cuenta que la fase del gas se encuentra como componente puro,

el CO_2 y la fase líquida se encuentran en equilibrio a la misma temperatura y presión, cumpliéndose la ecuación (1). El coeficiente de actividad se calculó utilizando UNIFAC y la fugacidad del gas fue obtenida a partir de la ecuación de Peng-Robinson. El cálculo de la solubilidad se llevó a cabo utilizando el lenguaje de programación Matlab.

4.2 Cálculo de la solubilidad de los sistemas CO_2 - Agua - Sales ($MgCl_2$ - Na_2SO_4), utilizando el modelo de Duan - Sun

Las ecuaciones dadas en [6], fueron utilizadas para el cálculo de la solubilidad, empleando el software Matlab.

5. Resultados y discusión

La Figura 1 presenta la solubilidad del CO_2 en soluciones de NaCl y KCl, comparando con la solubilidad en agua pura. Estos resultados indican que la solubilidad del CO_2 decrece con la presencia de la sal, pero que la disminución es mayor en el caso del NaCl.

En las Figuras 2 y 3 se observa el cambio en la solubilidad a distintas temperaturas y concentraciones de CO_2 . En ambos casos, la solubilidad, las mayores solubilidades se obtienen a temperaturas bajas y es mayor cuando la sal considerada es KCl.

Para el caso de las sales diatómicas, los resultados presentan el mismo comportamiento, como puede observarse en las Figuras 4 y 5:

- La relación entre solubilidad y temperatura a presión constante, depende del valor de la presión. A presiones bajas, la solubilidad disminuye con el aumento de temperatura. A elevadas presiones, la solubilidad decrece con la temperatura a bajas temperaturas, pero el comportamiento se invierte a temperaturas moderadas.
- El aumento de presión aumenta la solubilidad.
- Los rangos más elevados de solubilidad son a temperaturas y presiones altas.

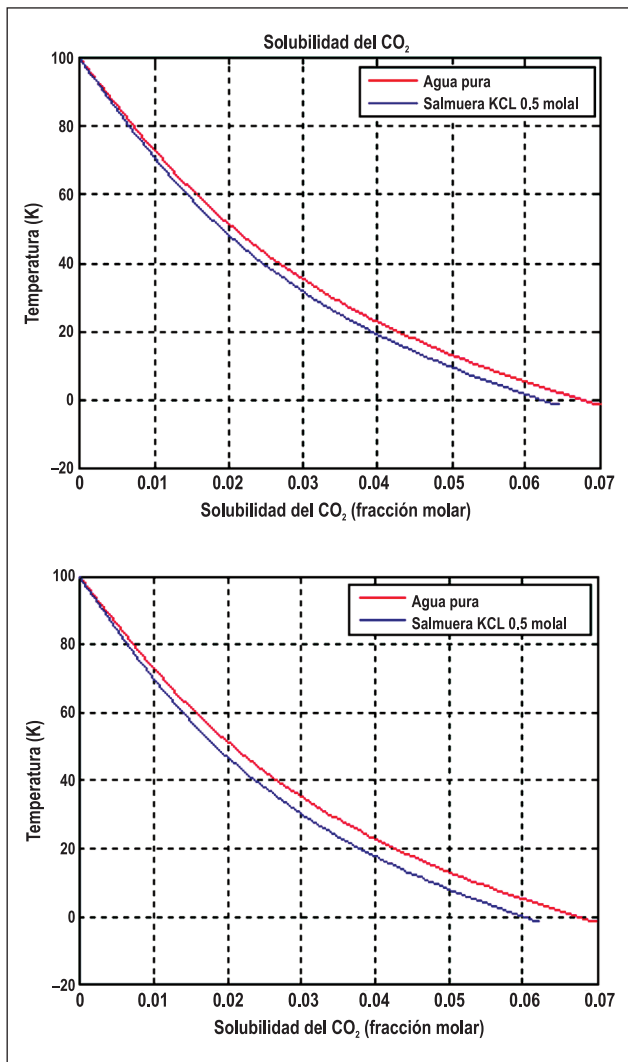


Figura 1. Solubilidad de CO₂ en agua pura y en salmuera a una concentración 0.5 molal

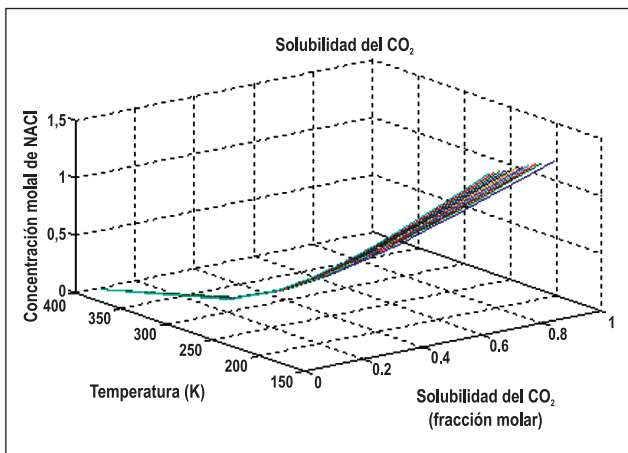


Figura 2. Solubilidad de CO₂ de una solución acuosa, disuelta a diferentes concentraciones de NaCl

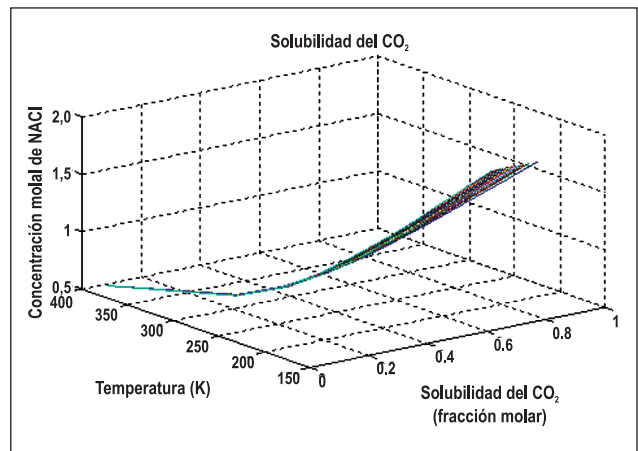


Figura 3. Solubilidad de CO₂ de una solución acuosa disuelta a diferentes concentraciones de KCl.

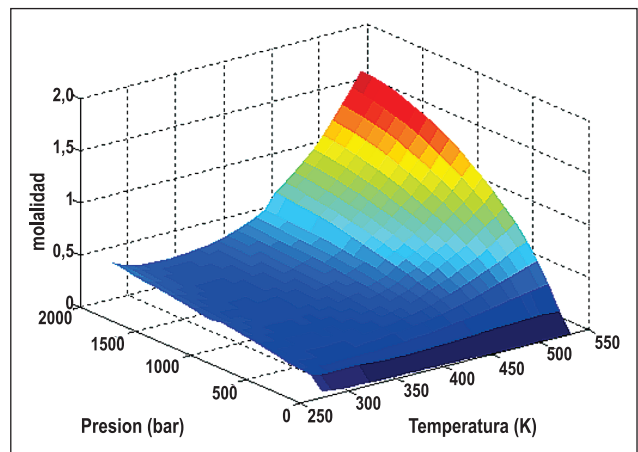


Figura 4. Cambio en la solubilidad del CO₂ por cambios en presión y temperatura a una concentración 0.5 MgCl₂ - 0.5 Na₂SO₄.

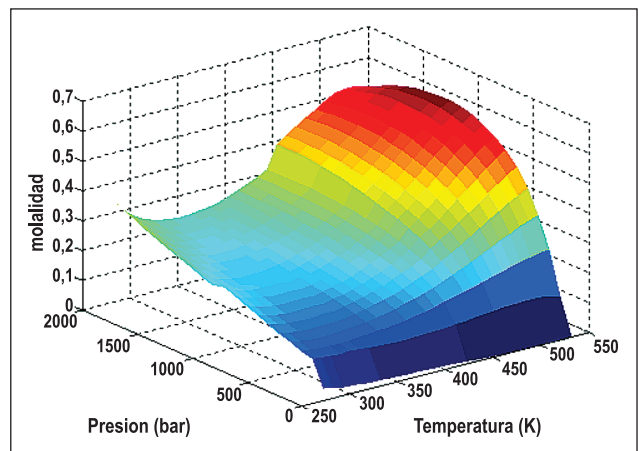


Figura 5. Cambio en la solubilidad del CO₂ por cambios en presión y temperatura a una concentración 1 MgCl₂ - 1 Na₂SO₄.

- El aumento en la concentración de las sales hace que la solubilidad decrezca.

6. Conclusiones

En distintos sistemas, el cálculo de la solubilidad de dióxido de carbono es una aplicación de la termodinámica, la cual ha tomado fuerza en los últimos tiempos. En el presente documento, se lleva a cabo un análisis de la solubilidad de dióxido de carbono en distintas soluciones salinas, comunes en los sistemas oceánicos. Los resultados indican que la solubilidad, a condiciones de presión atmosférica, es menor en las soluciones salinas que en el agua pura; pero a condiciones de presión y temperatura elevada incrementa. Estos resultados muestran que este tipo de sistemas no parecen ser adecuados para los procesos químicos convencionales, pero sí para el almacenamiento y captura propicias de las grandes profundidades oceánicas.

Referencias

1. Ürge-Vorsatz, D. and A. Novikova, *Potentials and costs of carbon dioxide mitigation in the world's buildings*. Energy Policy, 2008. 36(2): p. 642-661.
2. Markusson, N., et al., *A socio-technical framework for assessing the viability of carbon capture and storage technology*. Technological Forecasting and Social Change, (0).
3. Mergler, Y., et al., *Solvents for CO₂ capture. Structure-activity relationships combined with vapour-liquid-equilibrium measurements*. Energy Procedia, 2011. 4: p. 259-266.
4. Qanbari, F., et al., *Storage of CO₂ as hydrate beneath the ocean floor*. Energy Procedia, 2011. 4(0): p. 3997-4004.
5. Darwish, N.A. and N. Hilal, *A simple model for the prediction of CO₂ solubility in H₂O-NaCl system at geological sequestration conditions*. Desalination, 2010. 260(1-3): p. 114-118.
6. Duan, Z., et al., *An improved model for the calculation of CO₂ solubility in aqueous solutions containing Na⁺, K⁺, Ca₂⁺, Mg₂⁺, Cl⁻, and SO₄²⁻*. Marine Chemistry, 2006. 98(2-4): p. 131-139.
7. Austegard, A., et al., *Thermodynamic Models for Calculating Mutual Solubilities in H₂O-CO₂-CH₄ Mixtures*. Chemical Engineering Research and Design, 2006. 84(9): p. 781-794.
8. Sandler, S.I., *Chemical, Biochemical and Engineering Thermodynamics*. Forth Edition ed. 2006: John Wiley & Sonc.
9. Duan, Z. and R. Sun, *An improved model calculating CO₂ solubility in pure water and aqueous NaCl solutions from 273 to 533 K and from 0 to 2000 bar*. Chemical Geology, 2003. 193(3-4): p. 257-271.