

Modelagem do Equilíbrio de Fases do Pentano e da Mistura de Pentano e CO₂

Patrícia Braga Gusmão (PG)¹, Leonardo Baptista (PQ)², Márcio Paredes (PQ)¹

¹Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Rio de Janeiro - RJ

²Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia, Resende - RJ
¹pbgusmao@gmail.com

Palavras Chave: Equilíbrio líquido-vapor, propriedades de equilíbrio de misturas, Método Monte Carlo.

INTRODUÇÃO

A descrição precisa do comportamento de fases da mistura de hidrocarbonetos e dióxido de carbono não é apenas um problema acadêmico, mas também é fundamental em muitos campos industriais e tecnológicos, tais como a concepção de equipamentos de separação nas indústrias química e de energia, recuperação avançada de petróleo, e sistemas geotérmicos avançados com presença de CO₂.

O sistema tem recebido maior atenção devido ao crescente interesse na captura e armazenamento geológico do dióxido de carbono. O equilíbrio de fases da mistura em questão desempenha um papel importante na avaliação do comportamento em longo prazo do dióxido de carbono em reservatórios subterrâneos profundos.

Este trabalho tem como objetivo investigar o equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e da mistura de hidrocarbonetos e dióxido de carbono através de simulação molecular utilizando o método de Monte Carlo.

MÉTODOS

O método de Monte Carlo (MC) foi utilizado para simular o equilíbrio de fases do pentano puro e da mistura binária de pentano e dióxido de carbono. As simulações foram realizadas nas temperaturas 343k, 350k, 400k, 410k, 420k, 430k, 440k e 450k, considerando um total de 1000 moléculas no sistema. Aplicou-se o campo de força Trappe em conjunto ao ensemble de Gibbs NVT. O programa utilizado foi o MCCCSTowhee¹.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos por simulação foram comparados com os valores estimados por

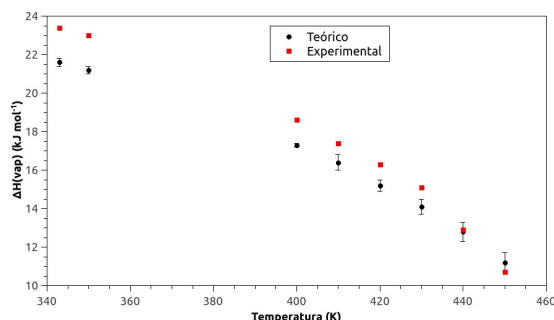
interpolação nas curvas experimentais encontradas na literatura.^{2,3}

Para as simulações com o pentano puro, o modelo demonstrou ser representativo na predição da entalpia de vaporização. Pode se observar que a curva simulada se aproxima da curva experimental à medida que a temperatura se aproxima da temperatura crítica do pentano, 469K. O maior desvio encontrado foi na temperatura de 343k, que apresentou um erro próximo a 8%; e o menor desvio encontrado foi na temperatura de 440k, que apresentou um erro de 0,8%. Os dados podem ser observados na Tabela e Figura 1. Os dados estimados por interpolação na curva experimental estão em vermelho. É possível observar pelos gráficos que o acordo entre os dados teóricos e experimentais aumenta a medida que a temperatura aumenta.

Tabela 1: Dados teóricos e experimentais de $\Delta H(\text{vap})$ do pentano. Resultados teóricos obtidos com o campo de força Trappe. Valores em kJ mol⁻¹.

Entalpia de vaporização			
Temperatura	Dados simulados		
	Experimental	Teórico	Desvio padrão
310	25,5	-	-
343	23,4	21,6	0,215
350	23	21,2	0,222
390	19,7	-	-
400	18,6	17,3	0,176
410	17,4	16,4	0,344
420	16,3	15,2	0,315
430	15,1	14,1	0,391
440	12,9	12,8	0,468
450	10,7	11,2	0,564
460	8,5	-	-

Figura 1: Comparação entre dados teóricos e dados experimentais.



Os valores teóricos para a densidade da fase líquida apresentam um bom acordo com os dados experimentais para o pentano puro, porém os desvios dos valores teóricos foram elevados, indicando que a simulação necessita ser refinada.

Todas as simulações anteriores negligenciaram o termo eletrostático do campo de força, visto que a molécula é apolar e não apresenta carga. Foi realizada uma simulação a 343K contabilizando o termo eletrostático, porém o mesmo não se mostrou vantajoso. O valor de entalpia de vaporização obtido foi similar ao calculado sem a contribuição eletrostática e com um desvio padrão menor, porém o tempo de simulação praticamente dobrou.

Outros campos de força também foram testados, entre eles o SKS. O equilíbrio de fases do pentano puro foi modelado também a 343K utilizando o campo de força SKS nas mesmas condições anteriores. O erro relativo observado neste campo de força foi de aproximadamente 9%, próximo ao erro indicado pelo campo de força Trappe, que ficou em torno de 8%. Os desvios observados foram baixos em ambos os campos de força. Outras temperaturas precisam ser avaliadas para uma melhor análise. Os dados mencionados podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Comparação entre dados teóricos. Valores em kJ mol^{-1} .

$\Delta H(\text{vap}) - 343\text{K}$						
Modelo						Experimental
Trappe com termo eletrostático	Desvio pad.	Trappe sem termo eletrostático	Desvio pad.	SKS	Desvio pad.	
21,5	0,08	21,6	0,2	25,5	0,5	23,4

Para as simulações com a mistura pentano e dióxido de carbono, o modelo demonstrou ser representativo na predição da fração molar dos

componentes na fase vapor. Foram encontrados dados experimentais para fração molar em função da temperatura e pressão nas temperaturas de 408,15K e 438,15K. Estes dados foram comparados com os dados teóricos obtidos a 410K e 440K, assumindo que a diferença entre estes valores de temperaturas pode ser negligenciada. Pode-se observar uma boa aproximação entre os valores interpolados a partir dos dados experimentais e os valores obtidos por simulação. O erro em ambas as temperaturas foi menor que 2,5%. Estes dados podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3. Dados experimentais e dados simulados da fração molar de CO_2 . Os dados em vermelho foram obtidos por extrapolação dos dados experimentais.

Fração Molar 408.15k			Fração Molar 438.15k		
P kPa	Exp.	Simulação	P kPa	Exp.	Simulação
1400	0.114	-	-	-	-
1779	0.264	-	2206	0.113	-
1908	0.299	0.305	2800	0.19	0.186
2413	0.439	-	2820	0.193	-

CONCLUSÃO

Os sistemas estudados via método de Monte Carlo no ensemble de Gibbs NVT demonstraram boa confiabilidade na predição das entalpias de vaporização do pentano e das frações molares na fase vapor da mistura de pentano e dióxido de carbono. Entretanto o modelo e a metodologia aplicada ainda precisam ser melhorados e aplicados a outros hidrocarbonetos e suas misturas com CO_2 , assim como o cálculo de outras propriedades termodinâmicas do sistema em equilíbrio, como densidade e pressão. A próxima etapa é simular o equilíbrio de fases para hidrocarbonetos de maior ordem e suas misturas com CO_2 .

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq e FAPERJ.

¹ <http://towhee.sourceforge.net>

² Leu, A. D.; Robinson, D. B. J. Chem. Eng. Data 1987, 32, 447-450.

³ <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C109660&Mask=4#Thermo-Phase>.