

CÁLCULO DE PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE MISTURAS DE HIDROCARBONETOS VIA SIMULAÇÃO MOLECULAR

Thiago José P. dos Santos^{1*}, Filipe A. Furtado², Frederico W. Tavares³, Charles Rubber de A. Abreu³

1. Estudante de IC da Escola de Química da UFRJ

2. IT-UFRJ – Instituto de Tecnologia da UFRJ / Orientador

3. EQ-UFRJ – Escola de Química da UFRJ / Orientador

Resumo:

Os fenômenos de difusão e termodifusão são importantes em diversos processos na indústria petroquímica e no estudo de reservatórios de petróleo. Dentre as formas de obtenção dos coeficientes de transporte ocasionados por diferentes forças motrizes, a dinâmica molecular tem se mostrado bastante útil.

Este trabalho tem como objetivo determinar os coeficientes de difusão, auto-difusão e de Soret em misturas binárias de hidrocarbonetos em várias composições utilizando simulação molecular. Os sistemas estudados foram misturas de n-pentano/n-decano, n-pentano/n-dodecano e n-octano/n-dodecano.

Os coeficientes de difusão e auto-difusão foram determinados utilizando-se dinâmica molecular em equilíbrio com quatro campos de força. Com esses estudos, foi possível identificar o campo de força que fornece os resultados mais próximos de valores obtidos experimentalmente.

No que diz respeito ao coeficiente de Soret, um novo e promissor algoritmo de não equilíbrio para a imposição de gradientes térmicos foi empregado; aliado a isso, duas abordagens foram avaliadas para a determinação dos gradientes composicionais.

Palavras-chave:

Difusão; Termodifusão; Simulação Molecular.

Apoio financeiro: CNPq e CAPES.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFRJ

Introdução:

O fenômeno da difusão é entendido como o processo de transferência de massa numa mistura cuja força motriz tem suas origens em um gradiente de potencial químico⁽⁵⁾. Partindo do pressuposto de que mecanismos físicos similares estão ligados à transferência de calor e de massa por difusão, Fick propôs uma relação direta (Equação 1) entre o fluxo difusivo J_i de uma espécie e seu o gradiente de concentração num sistema binário, tendo como constante de proporcionalidade, D_{12} , denominado coeficiente de difusão ordinário⁽¹⁾.

$$J_1 = -\rho D_{12} \nabla w_1 \quad (\text{Eq. 1})$$

Outro relevante fenômeno no estudo das propriedades de transporte de sistemas multicomponentes é a chamada auto-difusão. Entende-se por auto-difusão a permeação natural de uma dada espécie química no próprio meio em que se encontra sem que haja um gradiente de potencial químico. Esse fenômeno é muitas vezes expresso em termos do coeficiente de auto-difusão ou traçador, que é função da natureza da espécie química, do meio, da temperatura e da pressão⁽⁴⁾.

Por outro lado, diferentemente dos fenômenos de difusão e auto-difusão, certos processos difusivos também podem ser induzidos por outras forças motrizes, tais como gradientes térmicos⁽²⁾.

Quando uma mistura com dois ou mais componentes é submetida a um gradiente de temperatura, são observados dois processos irreversíveis e simultâneos cujas forças motrizes geram fluxos tanto térmicos quanto mássicos, dando origem a um gradiente de concentração. O fenômeno descrito é denominado termodifusão ou efeito Ludwig-Soret⁽²⁾. No caso de sistemas binários, a termodifusão pode ser expressa da relação fenomenológica (Equação 2).

$$J_1 = -\rho [D_{12} \nabla w_1 + w_1(1 - w_1) D_T \nabla T] \quad (\text{Eq. 2})$$

Em que D_{12} é o coeficiente de difusão de Fick e D_T o coeficiente de termodifusão. Quando o estado estacionário é alcançado, o fluxo mássico resultante cessa ($J_1=0$) e a Equação 2 se reduz à Equação 3, em que S_T é o chamado coeficiente de Soret.

$$\frac{D_T}{D_{12}} \nabla T = -\frac{1}{w_1(1 - w_1)} \nabla w_1 \quad \therefore S_T \equiv \frac{D_T}{D_{12}} \quad (\text{Eq. 3})$$

No contexto de simulação molecular, um dos objetivos do presente trabalho é avaliar o melhor campo de força para a determinação computacional dos coeficientes de difusão e auto-difusão de misturas de hidrocarbonetos, permitindo um posterior estudo do comportamento desses coeficientes conforme variações de composição. Outros importantes objetivos deste trabalho são avaliar dois métodos de

determinação de gradiente composicional em caixas de simulação e validar um novo algoritmo de não equilíbrio empregado na imposição de gradientes térmicos para o cálculo do coeficiente de Soret.

Metodologia:

Determinação da densidade

Inicialmente foi importante determinar a densidade de cada mistura binária em estudo, para cada uma das composições de interesse e empregando cada um dos campos de força em análise. A obtenção da densidade foi feita a partir de simulações nos ensembles NVT e NPT, com 1000 moléculas a 298.15 K e 1 atm.

Difusão e auto-difusão

A obtenção dos coeficientes de difusão e auto-difusão deu-se através de simulações moleculares em equilíbrio. Os sistemas estudados foram misturas binárias de n-octano/n-dodecano a 298.15 K e 1 atm, nas seguintes composições molares de n-dodecano: 0.1437, 0.4020, 0.7285 e 0.8588.

Cada sistema foi simulado em sextuplicata e empregando quatro campos de força: NERD, SKS, TraPPE e OPLS-UA. O campo de força que forneceu os melhores resultados foi simulado também em outras três composições para uma melhor comparação com os dados experimentais, sendo elas (em fração molar de n-dodecano): 0.0698, 0.5000 e 0.9900.

As simulações foram feitas com 700 moléculas no total, a 298.15 K e 1 atm. Os sistemas foram equilibrados por 5 ns no ensemble NVT e a produção foi realizada por 20 ns no ensemble NVE, através do registro das posições das moléculas ao longo do tempo.

O coeficiente de difusão foi obtido por meio dos chamados coeficientes de Onsager, que surgem do movimento das moléculas nas pequenas flutuações do equilíbrio⁽⁵⁾, conforme descrito na Equação 4.

$$\Lambda_{ij} = \frac{1}{6} \lim_{a \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \frac{1}{a\Delta t} \left\langle \left(\sum_{l=1}^{N_i} [r_{l,i}(t + a\Delta t) - r_{l,i}(t)] \right) \cdot \left(\sum_{k=1}^{N_j} [r_{k,j}(t + a\Delta t) - r_{k,j}(t)] \right) \right\rangle \quad (Eq. 4)$$

Em que N é o número de moléculas da simulação, t é o tempo, i e j são os componentes da mistura de interesse e os termos dentro dos somatórios são os deslocamentos quadráticos médios (MSD) dos componentes i e j.

Em seguida, uma vez tendo obtido os coeficientes de Onsager, é possível calcular a difusividade de Fick, que, para o caso de mis-

turas com apenas dois componentes, pode ser obtida através da Equação 5⁽⁵⁾.

$$D_{12} = \Gamma \left(\frac{x_2}{x_1} \Lambda_{11} + \frac{x_1}{x_2} \Lambda_{22} - 2\Lambda_{12} \right) \quad (Eq. 5)$$

Em que D_{12} é a difusividade binária de Fick e o termo Γ é o chamado fator termodinâmico, dado pela Equação 6. O cálculo do fator termodinâmico foi feito empregando o modelo de atividade UNIFAC⁽⁸⁾.

$$\Gamma = 1 + x_1 \left(\frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} \right) \quad (Eq. 6)$$

O coeficiente de auto-difusão foi obtido por meio do deslocamento quadrático médio (MSD) das moléculas, que é proporcional ao tempo de simulação no limite em que o tempo tende a infinito. A constante de proporcionalidade da relação é própria auto-difusividade, obtida através da Equação 7.

$$D_i^* = \frac{1}{2d} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [r_i(t_0 + t) - r_i(t_0)]^2 \rangle}{t} \quad (Eq. 7)$$

Em que D_i^* é o coeficiente de auto-difusão, d é a dimensão do sistema, t é o tempo de simulação e o termo $\langle [r_i(t_0 + t) - r_i(t_0)]^2 \rangle$ é o MSD do componente i.

Termodifusão

A obtenção dos coeficientes de Soret foi feita através de simulações moleculares em não equilíbrio. Os sistemas estudados foram misturas equimolares de n-pentano/n-decano e n-pentano/n-dodecano.

As simulações foram feitas com 1400 moléculas no total, a 298.15 K, 1 atm e numa caixa de simulação com proporções 1:1:3 (x,y,z). Os sistemas foram equilibrados por 8 ns no ensemble NVT, e a produção de dados foi feita por 80 ns no ensemble NVE. O campo de força empregado foi o NERD United Atoms.

Duas formas de imposição de gradientes térmicos na caixa de simulação foram testadas: o novo algoritmo NEMD⁽³⁾ e o algoritmo de Müller-Plathe⁽⁷⁾. Em ambos os casos, a caixa de simulação é dividida em 20 camadas (slabs) de igual espessura ao longo do eixo z e o gradiente térmico é conseguido através de trocas de vetores momento linear entre átomos de diferentes slabs. No novo algoritmo NEMD, porém, são realizadas trocas suaves e controladas, sem causar grandes aumentos ou diminuições de energia na simulação (drifts).

Além disso, para calcular o gradiente de concentração devido à termodifusão, foram avaliadas duas metodologias: a primeira se baseia no centro de massa das moléculas como critério para sua localização nos slabs da caixa; já a segunda estratégia considera que

diferentes frações das moléculas podem ocupar diferentes *slabs* da caixa de simulação.

Tendo determinado os gradientes de concentração e de temperatura, que devem ter comportamento linear, é possível calcular o coeficiente de Soret a partir da Equação 8.

$$S_T = -\frac{1}{x_1(1-x_1)} \left(\frac{\partial x_1}{\partial z}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^{-1} \quad (\text{Eq. 8})$$

Em que S_T é o coeficiente de Soret, x_1 é a fração molar do componente 1 e as derivadas são os gradientes de concentração e de temperatura, respectivamente, ao longo da direção z da caixa de simulação.

Resultados e Discussão:

Determinação da densidade

Os resultados de densidade dos sistemas estudados, para cada composição e campo de força, encontram-se nas Tabelas I e II.

Tabela I. Resultados de densidade (kg/m^3) para as misturas de nC8-nC12, a 298.15 K e 1 atm.

x(nC12)	Campo de força			
	NERD	SKS	TraPPE	OPLS
0,0698	693,06	----	----	----
0,1437	698,14	712,35	713,57	747,90
0,4020	714,21	728,02	728,13	766,64
0,5000	719,32	----	----	----
0,7285	730,59	744,25	743,30	785,38
0,8588	736,29	749,98	748,37	791,91
0,9900	741,42	----	----	----

Tabela II. Resultados de densidade (kg/m^3) para as misturas equimolares, a 298.15 K e 1 atm.

Misturas	Densidade
nC5-nC10	676,94
nC5-nC12	695,32

Difusão e auto-difusão

Os resultados dos coeficientes de auto-difusão do n-octano e do n-dodecano nas misturas binárias estudadas e para cada campo de força testado encontram-se nas Figuras I e II, respectivamente. Os dados experimentais tomados como referência nessa análise são de Van Geet (1963)⁽⁴⁾.

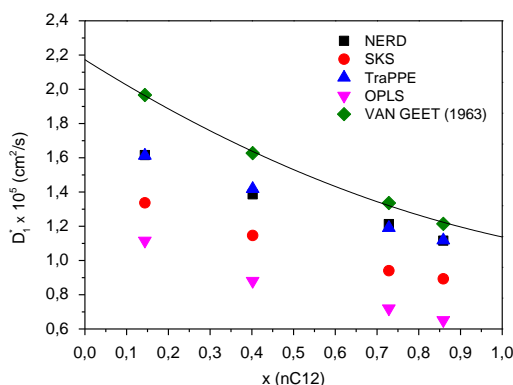


Figura I. Coeficientes de auto-difusão do nC8.

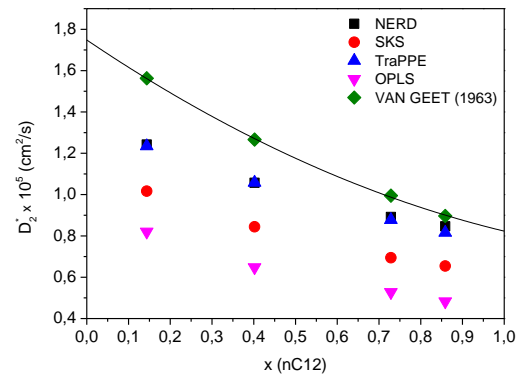


Figura II. Coeficientes de auto-difusão do nC12.

A análise dos resultados evidencia que os campos de força NERD e TraPPE fornecem valores de coeficiente de auto-difusão mais próximos aos dados experimentais.

Os resultados dos coeficientes de difusão nas misturas estudadas, para cada campo de força testado, encontram-se na Figura III. Com base nesses resultados, nota-se que, de um modo geral e com algumas exceções pontuais, o campo de força NERD forneceu os resultados mais satisfatórios. Deste modo, as simulações nas demais composições foram realizadas empregando o campo de força NERD, visando determinar os desvios em relação aos dados experimentais de Van Geet (1963)⁽⁴⁾ (resultados na Tabela III).

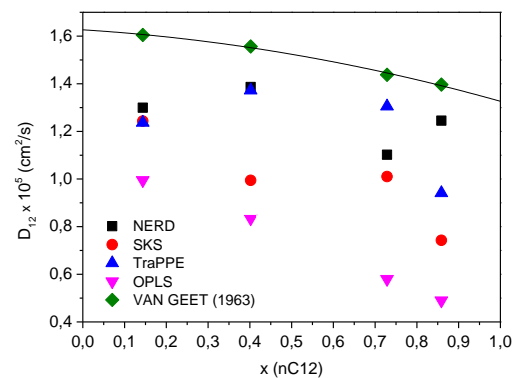


Figura III. Coeficientes de difusão do sistema nC8-nC12.

Tabela III. Coeficientes de difusão e auto-difusão para as misturas de nC8-nC12 com o campo de força NERD

x (nC12)	Coeficientes ($10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)					
	D_1^* (nC8)	Desv. (%)	D_2^* (nC12)	Desv. (%)	D_{12}	Desv. (%)
0,0698	1,70	-21,9%	1,27	-22,5%	1,31	-21,4%
0,1437	1,62	-17,4%	1,25	-19,9%	1,30	-19,0%
0,4020	1,40	-14,0%	1,06	-16,1%	1,39	-10,9%
0,5000	1,32	-12,9%	1,00	-13,6%	1,25	-16,9%
0,7285	1,20	-9,9%	0,90	-10,0%	1,10	-23,3%
0,8588	1,12	-7,5%	0,84	-5,8%	1,25	-10,8%
0,9900	1,01	-11,1%	0,79	-3,0%	1,02	-22,7%

Termodifusão

Na tabela IV estão dispostos os resultados dos coeficientes de Soret obtidos para

os sistemas equimolares em estudo, a 298.15 K e 1 atm, empregando tanto o algoritmo de Müller-Plathe quanto o NEMD para a imposição do gradiente térmico, além dos critérios de centro de massa (CM) e de contribuição por átomo (CA) para a avaliação do gradiente de concentração.

Tabela IV. Resultados dos coeficientes de Soret.

Sistemas		$S_T/10^{-3} \text{ (K}^{-1}\text{)}$		Desv.(%)
		CM	CA	
nC5-	Müller-Plathe	2,15	2,14	- 30,0%
	NEMD	2,73	2,72	- 11,3%
nC10	Mezquia ⁽⁶⁾	3,07		-----
nC5-	Müller-Plathe	2,18	2,19	- 44,6%
	NEMD	3,05	3,04	- 22,7%
nC12	Mezquia ⁽⁶⁾	3,94		-----

De forma geral, notou-se que as simulações realizadas com o algoritmo NEMD forneceram resultados com menor desvio percentual em relação aos dados experimentais. Esse fato pode estar atrelado às vantagens proporcionadas pelo algoritmo de Furtado *et al.* (2015)⁽³⁾, que consistem na redução do aumento de energia não-física (*drift* de energia) quando comparado com algoritmos como o de Müller-Plathe. O gradiente de temperatura fornecido pelo algoritmo NEMD foi similar ao fornecido pelo algoritmo de Müller-Plathe, conforme mostrado na Figura IV.

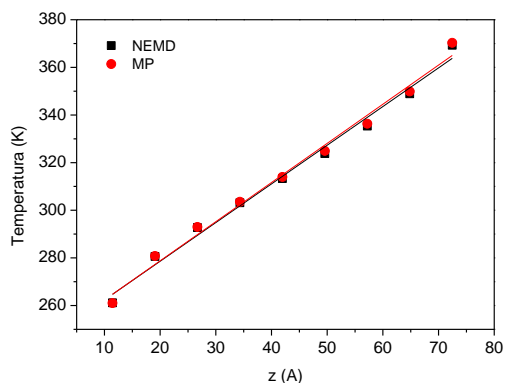


Figura IV. Gradientes térmicos do sistema nC5-nC10.

Já em relação ao gradiente de concentração (Figura V), observou-se uma maior linearidade quando o algoritmo NEMD foi utilizado, sendo este um provável fator para a qualidade superior destes dados em comparação aos valores obtidos com o algoritmo de Müller-Plathe. No que diz respeito ao critério para a determinação do gradiente de concentração, notou-se que o coeficiente de determinação do ajuste linear é ligeiramente maior quando se emprega o critério de contribuição por átomo.

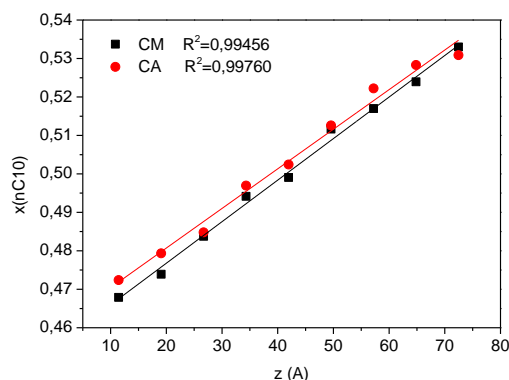


Figura V. Gradientes de concentração do sistema nC5-nC10 com o algoritmo NEMD, via CM e CA.

Conclusões:

No que se refere à determinação dos coeficientes de difusão e auto-difusão, conclui-se que para os sistemas de hidrocarbonetos estudados o campo de força que fornece os resultados mais próximos aos experimentais é o NEMD United Atoms, com um desvio máximo observado de -23% e mínimo de -3%, se comparado aos dados de Van Geet (1963)⁽⁴⁾.

No que diz respeito à termodifusão, é possível concluir que o algoritmo proposto (NEMD) apresenta resultados promissores para o cálculo do coeficiente de Soret, com resultados mais próximos aos valores experimentais do que o algoritmo de Müller-Plathe e com uma diminuição no *drift* de energia. Conclui-se ainda que, no que se refere ao gradiente de concentração, a abordagem de contribuição por átomo (CA) é ligeiramente mais satisfatória do que a abordagem por centro de massa (CM).

Referências bibliográficas

- Adamson, A. W.; Geet, A. L. V., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57(7), 62-66 (1965).
- De Groot, D.; Mazur P. *Non-Equilibrium Thermodynamics*. Dover Publications, New York (1962).
- Furtado, F. A.; Abreu, C. R. A.; Tavares, F. W., *AIChE Journal*, 61, 2881 (2015).
- Geet, A. L. V.; Adamson, A. W., *J. Phys. Chem.*, 68(2), 238-246 (1963).
- Liu, X.; Calvo, A. M.; MCGarrity, E.; Schnell, S. K.; Calero, S.; Simon, J.; Bedeaux, D.; Kjelstrup, S.; Bardow, A.; Vlugt, T. J., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51 (30), 10247–10258 (2012).
- Mezquia, D. A.; Bou-Ali, M. M.; Madariaga, J. A.; Santamaria, C., *J. Chem. Phys.*, 140, 084503 (2014).
- Müller-Plathe, F., J.; Reith, D., *Chem. Phys.*, 106, 6082 (1997).
- Prausnitz, J. M.; Fredenslund, A.; Jones, R. L., *AIChE Journal*, 21(6), 1086 (1975).