

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Coleção de isotermas de CO₂ via simulação molecular em materiais carbonosos visando caracterização e captura

AUTORES:

Daniel Vasconcelos Gonçalves, Pedro Felipe Gadelha Silvino, Sebastião Mardônio Pereira de Lucena

INSTITUIÇÃO:

Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará – UFC, Campus do Pici, bloco 709, CEP 60455-760, Fortaleza-CE, Brasil

Coleção de isothermas de CO₂ via simulação molecular em materiais carbonosos visando caracterização e captura

Abstract

Recent data indicate that approximately 85% of energy consumed worldwide is supplied through the coal combustion, petroleum liquid derivatives and natural gas. CO₂ is already one of the main greenhouse gases. Today we produce 3,66 CO₂ tonnes a year per person compared to 1,1 at the beginning of the century. Studies of carbon dioxide adsorption into carbonaceous materials are important because these materials have high affinity for CO₂ and are candidates to capture especially in instances of coal bed methane-rich who have associated themselves to the coal deposits. With the aim of developing appropriate models for molecular simulation of carbonaceous materials applied Monte Carlo simulation in the grand canonical GCMC ensemble initially in slit pore models and later on new models of activated carbons with etched surface. Models of CO₂ molecule and the force field parameters were adjusted on a graphite surface from isotherms calibration. With the adjustments it was possible to develop a collection of CO₂ isotherms. The heterogeneity presence of type etched pores showed good potential to compose isotherms collections which result in a pore size distribution more realistic. Regularization parameters proved essential for obtaining stable solutions to the PSDs (Pore Size Distribution).

Keywords: adsorption, molecular simulation, carbon dioxide, activated carbon

Introdução

Nos últimos anos, os níveis de gás carbônico na atmosfera passaram de 260 a 380 ppm devido principalmente à queima de combustíveis fósseis associada ao aumento da população e à industrialização. Sabe-se ainda que a indústria do petróleo é tida como uma das maiores emissoras de gás carbônico do planeta. Os carbonos ativados são capazes de adsorver rapidamente quantidades substanciais de CO₂ à temperatura ambiente e à pressão atmosférica, portanto, são eficientes para sorção de dióxido de carbono. Pelas mesmas razões, a sorção de CO₂ à temperatura e à pressão ambiente é uma técnica bastante promissora para caracterização de nanoporosidade em materiais carbonosos, tais como carbono ativo. Nas simulações moleculares usando Monte Carlo Grande Canônico (GCMC), a temperatura, o volume e o potencial químico são especificados, enquanto o número de moléculas e a energia configuracional relacionada a elas podem flutuar. Dessa forma, as simulações com GCMC são capazes de gerar a quantidade adsorvida em um espaço confinado arbitrário em função da temperatura e pressão e, portanto, apresenta-se como uma ferramenta conveniente para a modelagem da adsorção em poros [1]. Sabe-se que a quantidade de gás carbônico nas reservas de petróleo e gás natural na camada do pré-sal é ainda maior que em outros campos petrolíferos. Estimativas apontam que somente nos campos de Tupi e Iara, onde há um acúmulo de até 12 bilhões de barris de óleo e gás – existem 3,1 bilhões de toneladas de CO₂. Uma das soluções mais viáveis para esse problema é injeção de dióxido de carbono nos poços de petróleo com a finalidade de pressurizá-lo e facilitar a extração. Neste contexto a adsorção é uma tecnologia viável para separação do CO₂ da corrente gasosa para permitir posterior re-injeção. Dessa forma, através da simulação molecular usando GCMC pode-se caracterizar um material carbonoso, determinando com exatidão a sua PSD (*Pore Size Distribution*) permitindo uma seleção/otimização da síntese de carbonos ativados adequados ao processo de separação de CO₂ oriunda da mistura gasosa extraída do poço de petróleo.

Metodologia

Para a realização das simulações, utilizou-se um código comercial da *Accelrys*, o *Materials Studio*. Uma simulação molecular típica segue, basicamente, os seguintes passos:

Construção e modelagem do adsorbato

Decidiu-se representar a molécula de CO₂ como um átomo unitário ou 1C-LJ (molécula de um centro de Lennard-Jones), pois com os parâmetros corretos, esse modelo é capaz de representar de forma fiel o comportamento real da molécula. Além do mais, essa representação facilita bastante na realização da simulação em si e na construção de um campo de força adequado. Dessa forma, obteve-se da literatura [2] os parâmetros para essa representação.

ϵ_{ff} , kcal/mol	0,4888
σ_{ff} , Å	3,6481

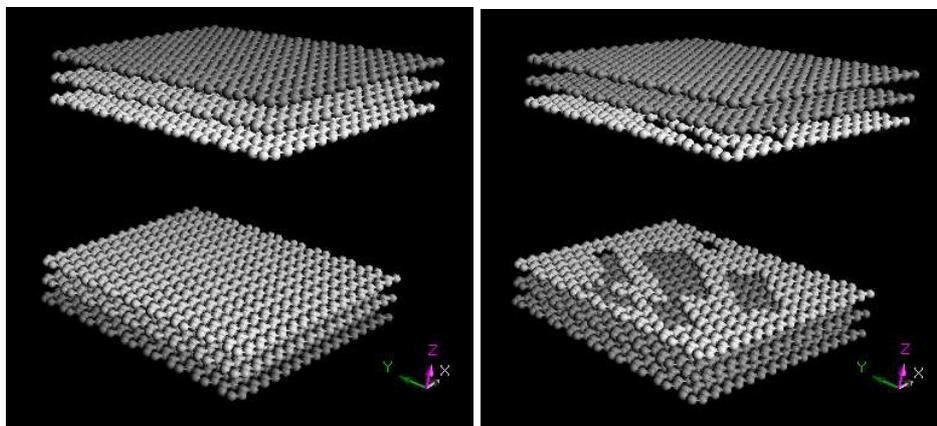
Tabela 1 – Parâmetros da molécula de CO₂

Construção e modelagem do adsorvente

Nesta etapa construiu-se células unitárias de forma a representar os poros existentes no carbono ativo. 24 poros de carvões ativos de diferentes tamanhos foram construídos. Os tamanhos desses 24 poros foram definidos de forma aleatória obedecendo a uma maior proporção de poros menores (microporos), entre 6 Å (medidos do centro à centro dos carbonos das placas), poro mínimo onde houve adsorção, e um poro máximo de 53 Å. Escolheu-se o modelo de placas paralelas de grafeno (*slit pores*) para a representação de cada poro da coleção. Construiu-se também células de carvões ativos de poros de 13,4 e 15 Å com folhas de grafeno atacadas, com ataques de 25%, 50% e 75% cada, de forma a inserir imperfeições na estruturas do poro e dessa maneira obter uma coleção de isotermas mais real. Os parâmetros do campo de força para o carvão ativo também foram calculados a partir de dados da literatura [2].

ϵ_{ss} , kcal/mol	0,0536
σ_{ss} , Å	3,2099

Tabela 2 – Parâmetros do carvão ativo



(a)

(b)

Fig. 1 – Estrutura molecular de um poro de CA com placas (a) perfeitas e (b) atacadas.

Ajuste do campo de força

Diversos campos de força são apresentados na literatura para levantamento das constantes físicas dos sistemas através da modelagem molecular. Esta etapa da metodologia consiste em definir qual combinação dos parâmetros geométricos e energéticos, respectivamente, σ e ϵ , do campo de força reproduz de maneira mais fiel o sistema real. Os parâmetros citados anteriormente [2] são referentes ao Potencial de Steele 10-4-3, que é menos preciso, e nas simulações realizadas pelo programa usa-se o Potencial de Lennard-Jones. Dessa maneira, como as representações das interações sólido-fluido são diferentes, tornou-se necessário um novo ajuste a partir de resultados experimentais da adsorção numa superfície de grafite. Para isso, realizou-se simulações-testes usando uma célula unitária de 70 Å que é usado para ajuste da adsorção em superfície, uma vez que a distância entre as placas é tão grande que torna a interferência entre elas praticamente nula.

Definição das configurações de simulação

Uma vez definidas as estruturas moleculares e o campo de força, utiliza-se o algoritmo de Monte Carlo aplicado ao ensemble Grande Canônico para gerar as amostras do sistema e calcular as propriedades macroscópicas. Dessa maneira, nessa etapa devemos definir alguns parâmetros para que a simulação seja realizada: dimensões da célula de simulação, valor de truncamento dos potenciais (*cutoff*), número de interações de produção e de equilíbrio e definição dos valores de pressão. Após a definição das estruturas moleculares e do campo de força, pode-se iniciar a construção das isotermas de adsorção. Para isso precisou-se definir alguns parâmetros para realização das simulações:

Valor de truncamento dos potenciais (*cutoff*): Da mesma forma que Neimark et al.(2) fizeram em seu trabalho, utilizou-se um *cutoff* equivalente a 5 vezes o valor de σ_{ff} .

Número de interações de produção e de equilíbrio: Para garantir a precisão das simulações usou-se elevados números de interações, 10^6 na fase de produção e 5×10^5 na fase de equilíbrio.

Pressão: Na construção da coleção de isotermas, precisa-se realizar simulações até a pressão de saturação nas temperaturas desejadas, neste caso 25° C, que é equivalente à 6447,89 kPa.

Nessas condições, realizou-se uma série de simulações a 25°C em cada um dos poros da coleção. Foram calculados 5 valores de adsorção entre cada valor de pressão de potencia de 10, desde 0,01 kPa até a pressão de saturação. Dessa forma, construiu-se duas coleções de isotermas, uma com 24 isotermas em placas paralelas sem ataques (kernel A) e outra com 6 isotermas adicionais em placas paralelas atacadas, gerando 30 isotermas (kernel B)

Resultados e Discussão

Ajuste do campo de força

A partir de uma isoterma experimental de CO₂ em uma superfície de grafite à 195,5 K [3], conseguiu-se um ótimo ajuste do campo de força com um aumento de 25% no valor de ϵ_{ss} obtido por Neimark et al.[2]:

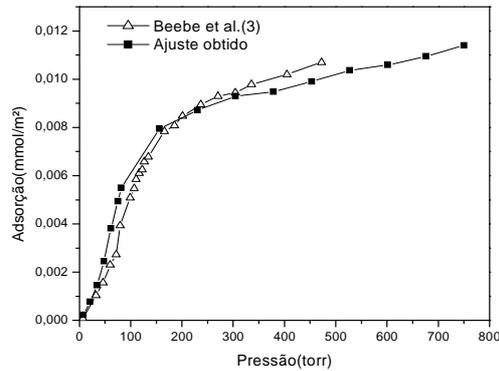


Fig. 2 – Resultado do ajuste dos parâmetros do campo de força a partir de uma isoterma experimental à 195,5 K [3]

Dessa maneira obteve-se:

ϵ_{ss} , kcal/mol	0,0669
σ_{ss} , Å	3,2099

Tabela 3 – Parâmetros do carvão ativo ajustados

Resultados da simulação

Construiu-se com êxito as duas coleções de isotermas à 298,15 K: kernel A, com 24 isotermas em placas paralelas perfeitas, e kernel B, com 6 isotermas adicionais em placas paralelas atacadas.

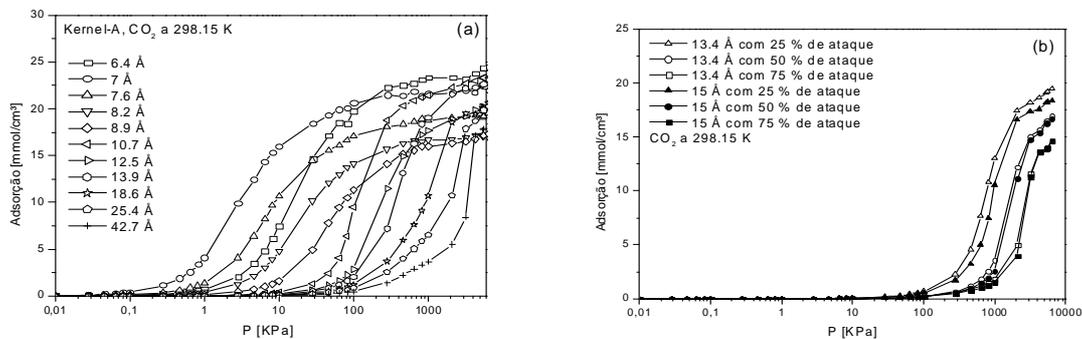


Fig. 3 – Coleções de isotermas de CO₂ a 298,15 K. (a) 11 isotermas do Kernel A. (b) Isotermas adicionais de poros atacados.

Observando o kernel A, notou-se que não há adsorção de dióxido de carbono em poros menores que 6 Å, uma vez que esse poro é inacessível à molécula devido ao seu tamanho. Entre 6 e 9 Å há formação de somente uma camada de CO₂. Observou-se ainda a formação de duas monocamadas a partir de cerca de 9 Å, isso explica o notável aumento na adsorção nesse poro. Neimark *et al.* [2] já havia previsto isso em seu trabalho. Em relação às isotermas atacadas, comprovou-se que o aumento na porcentagem de ataque influencia negativamente na adsorção, isso pode ser explicado pela redução de massa de carbono na placa e pelo aumento do volume efetivo do poro.

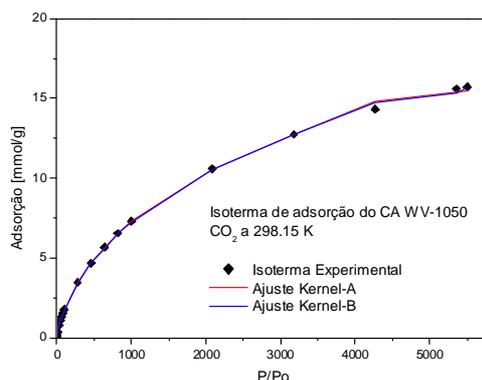


Fig. 4 – Ajustes às isotermas experimentais de CO₂ obtidas para os kernels A e B.

Foi realizado um ajuste em uma isoterma experimental de CO₂ numa amostra de carvão comercial da Westvaco, o WV-1050. Comprovou-se uma excelente representação da isoterma experimental pelos dois bancos de isotermas. Uma vez que o ajuste com o kernel A já foi bastante satisfatório, não houve uma grande diferenciação com a aplicação do kernel B. Porém estudos com N₂ comprovam uma melhoria na representação de isotermas experimentais usando coleções de isotermas com esse tipo de imperfeição nas placas[4].

Conclusões

Construiu-se uma série de isotermas de adsorção de dióxido de carbono em poros individuais em forma de placas de grafeno a 25° C e pressões inferiores à 6447,89 kPa. Nas simulações, a molécula de CO₂ foi representada como um átomo unitário de forma que seus valores de ϵ e σ reproduzissem suas propriedades termodinâmicas. O campo de força utilizado foi ajustado utilizando uma isoterma de adsorção experimental de CO₂ numa superfície de carbono a 195,5 K [3], temperatura de ebulição do gás carbônico. Realizou-se simulações em dois tipos de placas paralelas, perfeitas e atacadas. Concluiu-se que a inserção de ataques influenciou negativamente na adsorção. Por outro lado a adição dessas isotermas na coleção demonstrou um bom potencial para compor, juntamente com a coleção de isotermas perfeitas, uma coleção de isotermas que resultam em distribuição de tamanho de poros e representação das isotermas experimentais mais precisas. Desta maneira, os modelos desenvolvidos neste trabalho podem ser utilizados para predição da adsorção de dióxido de carbono e para uma caracterização da nanoporosidade (PSD) de materiais carbonosos, incluindo carvões ativados.

Agradecimentos

Os autores deste trabalho agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (PRH 31 - ANP) pelo apoio financeiro

Referências Bibliográficas

- [1] GUSEV, V.Y.; O'BRIEN, J.A.; SEATON, N.A. A self-consistent method for characterization of activated carbons using supercritical adsorption and grand canonical Monte Carlo simulations. *Langmuir*, v. 13, 2815-2821, 1997.
- [2] NEIMARK, A.V.; RAVIKOVITCH, P.I.; VISHNYAKOV, A. Molecular Level Models for CO₂ Sorption in Nanopores. *Langmuir* 1999, v.15, 8736-8742, 1999.
- [3] BEEBE, R.A.; KISELEV, A.V.; KOVALEVA, N. V.; TYSON, R. F. S.; HOLMES, J. M. *Russ. J. Phys. Chem. (Transl. of Zh. Fiz. Khim.)*, v.38, 372, 1964.
- [4] LUCENA, S.M.P; PAIVA, C.A.S; SILVINO, P.F.G; AZEVEDO, D.C.S; CAVALCANTE JR, C.L. The effect of heterogeneity in the randomly etched graphite model for carbon pore size characterization. *Carbon* , v. 48, 2554–2565, 2010.
- [5] DO, D.D.; DO, H.D. Effects of potential models on the adsorption of carbon dioxide on graphitized thermal carbon black: GCMC computer simulations. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 277 , 239–248, 2006.
- [6] LUCENA, S.M.P; FRUTUOSO, L.F.A; SILVINO, P.F.G; AZEVEDO, D.C.S; TOSO,J.P; ZGRABLICH, G.; CAVALCANTE JR, C.L. Molecular simulation of collection of methane isotherms in carbon material using all-atom and united atom models. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 357, 53–60, 2010.
- [7] RAVIKOVITCH, P.I.; VISHNYAKOV, A.; RUSSO, R.; NEIMARK, A.V. Unified Approach to Pore Size Characterization of Microporous Carbonaceous Materials from N₂ , Ar, and CO₂ Adsorption Isotherms. *Langmuir*, v.16, 2311-2320, 2000.