



ADSORÇÃO DE GASES PUROS E SUAS MISTURAS PRESENTES NO GÁS NATURAL POR ZEÓLITA TIPO LTA

R. E. Bazan¹; J. A. Araújo¹; C. G. Maciel¹; D. Carrijo²; W. Grava²; D. Cardoso¹

1-Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal de São Carlos
Rodovia Washington Luiz Km 35 – CEP: 13565-905 – São Carlos- SP – Brasil

Telefone: (16) 3351-8945 – Email: dilson@ufscar.br

2-Petrobras/Cenpes-Tecnologia de Processamento Primário.

Av. Horácio Macedo, 950 – CEP: 21941-915 – Rio de Janeiro-RJ – Brasil

RESUMO: O gás natural extraído de reservas do Pré-sal apresenta quantidades significativas de água e dióxido de carbono que se não removidos ou reduzidos pode ocasionar sérios problemas como a obstrução de dutos devido à formação de hidratos. Essa dificuldade tem sido o maior problema enfrentado pela indústria de gás natural em alto-mar. A secagem através de peneiras moleculares é um dos meios mais promissores principalmente para ultra secagem do gás. O objetivo deste trabalho foi avaliar duas zeólita, sintetizadas com duas fontes distintas de sílica, na adsorção dos principais componentes do gás natural (CO₂, CH₄ e N₂ e suas misturas) para determinação das capacidades de adsorção e seus comportamentos nas misturas. Os resultados mostraram a influência na capacidade de adsorção em relação ao tamanho de cristallitos e de partículas do material sintetizado.

PALAVRAS-CHAVE: Síntese; LTA; adsorção de gases

ABSTRACT: Natural gas extracted from the Pré-sal reserves contain significant amounts of water and carbon dioxide that is not removed or reduced can cause serious problems such as blockage of pipelines due to hydrate formation. This difficulty has been the biggest problem faced by natural gas industry on the Offshore. Water content reduction by molecular sieves is one of the most promising processes especially for ultra-dehydration. The main objective of this work was to evaluate zeolite A synthesized with two different types of silica source. They were tested for adsorption of the principal components of natural gas (CO₂, CH₄, and N₂ and their mixtures) for the determination of adsorption capacity and their behavior. The results show the effect on adsorption capacity relative to the crystallite and particle size of the synthesized material.

KEYWORDS: synthesis; LTA; Gas adsorption.

1. INTRODUÇÃO

Quantidades de impurezas e de água na forma líquida ou vapor normalmente estão presentes no gás natural durante sua extração (Rahimpour *et al.*, 2013; Mokhatab e Poe, 2012). A redução das impurezas e controle do teor de umidade são importantes para um processamento e transmissão de forma segura do gás natural, uma vez que a presença de grandes teores pode acarretar a formação de hidratos sólidos,

provocando entupimentos nas tubulações (Isa *et al.*, 2013). Além disso, a presença de gases ácidos (CO₂ e H₂S) pode provocar corrosão nos dutos.

Várias tecnologias vêm sendo adotadas na redução desses componentes, dentre elas destacam-se a absorção por soluções de glicóis e permeação por membranas. No entanto, do ponto de vista econômico e para reduções mais eficazes, sólidos adsorventes tem sido utilizados (Zou *et al.*, 2013). Um exemplo são as zeólitas que são conhecidas como excelentes adsorventes para a maioria das



moléculas pequenas devido ao seu grande volume poroso e alta capacidade de adsorção. Estas peneiras são utilizadas principalmente em processos de purificação de hidrocarbonetos (Meier, 1968) e separação de CO₂, N₂, H₂S, H₂O do gás natural e ou industrial (Meier, 1968; Ruthven, 2012; Ahmad e Hägg, 2013).

Em se tratando de zeólitas, as que apresentam dimensões nanométricas exibem canais intracristais mais curtos e área superficial externa maior que as zeólitas tradicionais, o que não somente resulta em menor comprimento do trajeto de difusão, que diminui a probabilidade de quebra, mas também fornece mais sítios ativos expostos para desempenhar o papel de catalisador ou de adsorvente (Covarrubias *et al.*, 2009; Hu *et al.*, 2009).

Deste modo, o objetivo deste trabalho focou-se na análise da seletividade de adsorção de misturas dos principais componentes do gás natural (CO₂, CH₄ e N₂) em duas zeólitas A com tamanhos de partículas e de cristalito distintos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese da zeólita A foi baseada no trabalho de Thompson e Huber (1982) e verificada no compêndio Verified syntheses of zeolitic materials (Robson e Lillerud, 2001). A composição molar de síntese utilizada foi Al₂O₃:2SiO₂:3,2Na₂O:128H₂O e as fontes de sílica foram a sílica pirolisada (Aerosil 380) ou o metassilicato de sódio. A temperatura e tempo de cristalização foram 100 °C e 4 h respectivamente e os produtos denominados de “A1” e “M1” conforme fonte de sílica. Inicialmente a fonte de sílica e a de alumina são dissolvidas separadamente na solução de hidróxido de sódio, misturadas até homogeneização e acondicionadas em copos de Teflon. As misturas reacionais são envelhecidas em banho maria a 30 °C por 8h e levadas para a etapa de cristalização a 100 °C por 4 h. Após esse tempo o sólido obtido é lavado até pH 7,0 e seco por 24 h a 80 °C.

Os sólidos foram caracterizados por difratometria de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Utilizou-se a equação de Scherrer (Equação 1) na determinação do tamanho de cristalito médio. Para isso foram utilizados os planos de difração posicionados em 2θ =24,04; 27,18 e 30,13.

$$D_{Crist.} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (01)$$

Onde: D=diâmetro médio dos cristalitos

K=Constante de esfericidade (0,94)

λ= Comprimento de onda

θ=ângulo de difração

β=> β²=FWHM²-FWHM(Si)²

Sendo FWHM a largura a meia altura da amostra ou do padrão de Si.

As zeólitas também foram avaliadas na adsorção de gases puros (He, CO₂, CH₄, N₂) em um leito fixo por medições descontínua ou PSA (Pressure swing adsorption) e sob condições semelhantes ao que é empregado em planta industrial (Temperatura de 35 °C e pressão de até 70 bar). Para as medições das isotermas de equilíbrio de adsorção foi projetado e construído um aparelho utilizando o método volumétrico. As misturas gasosas foram analisadas com o auxílio de cromatografia gasosa.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O difratograma do material preparado com metassilicato de sódio (Figura 1a) exibiu picos de difração típicos da zeólita A, no entanto menos intensos que o habitual, sugerindo que com essa fonte de sílica os cristais sejam menores. Isso foi confirmado quando se empregou a equação de Scherrer (equação 01) em que se observou que o diâmetro médio dos cristalitos para a amostra M1 é 46 nm e para a amostra A1 53 nm.

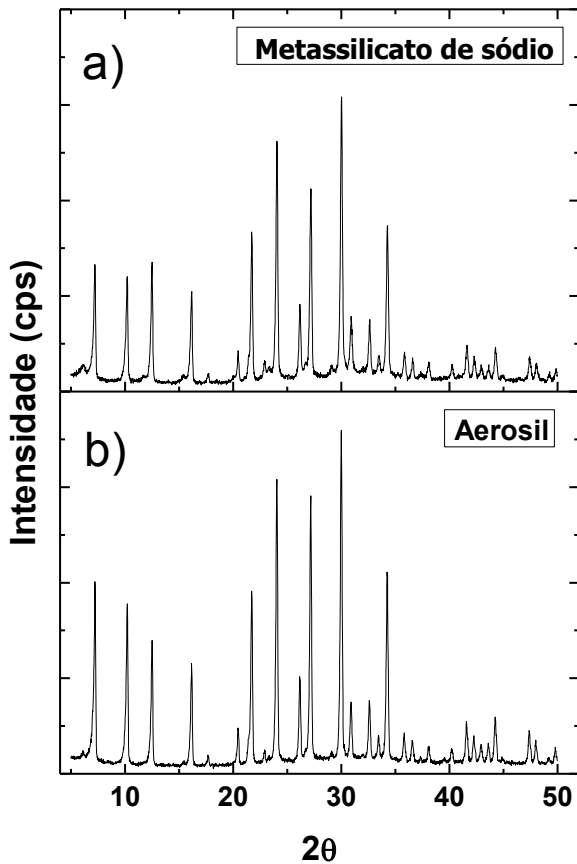


Figura 1. Difratomogramas das amostras “MI” e “AI” preparados com a) Metassilicato de sódio, b) sílica Aerosil.

As micrografias (Figura 2) apresentam partículas com hábito cristalino predominantemente cúbico, típico desse tipo de zeólita. A partir dessas imagens, constatou-se que a fonte de sílica empregada na síntese também influenciou no tamanho das partículas formadas. Conforme mostra a Figura 3, em que a amostra MI tende a uma menor distribuição de tamanho de partícula do que a amostra AI. Apresentaram média de tamanho de partículas iguais a 270 nm e 375 nm respectivamente.

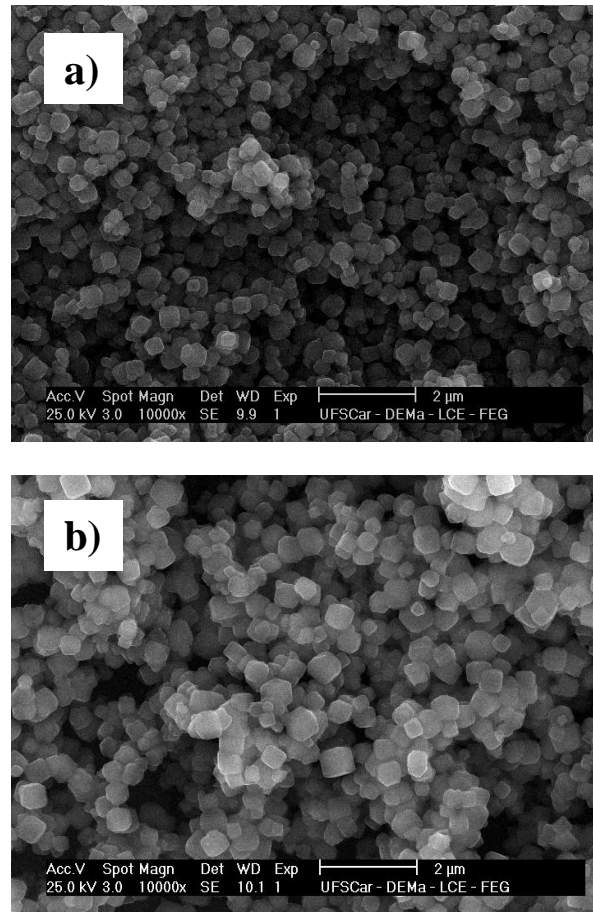


Figura 2. Micrografias das amostras a) “MI” e b) “AI”.

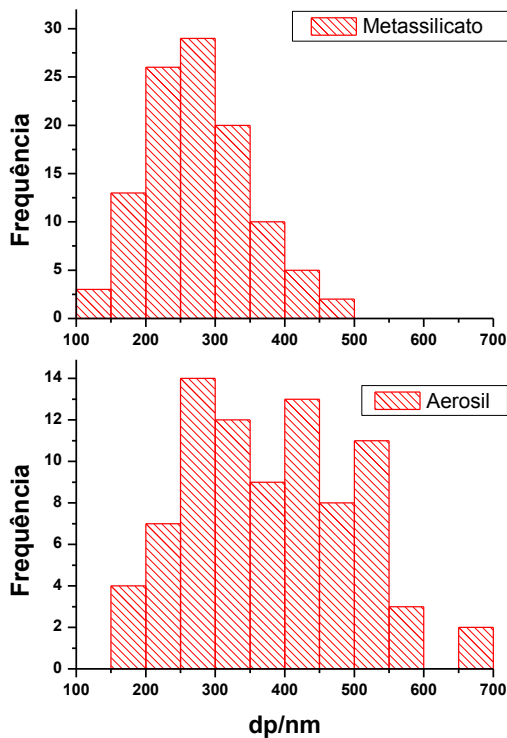


Figura 3. Distribuição de diâmetro de partículas das amostras “MI” e “A1”.

Nas seguintes figuras são apresentadas as isotermas de adsorção em três amostras de zeólitas do tipo LTA: a Z4-04, fabricada pela Zeochem, Alemanha e duas zeólitas sintetizadas com fontes distintas de sílica e que foram denominadas amostras MI e A1. A amostra MI foi analisada com CO₂, CH₄ e N₂ (Fig. 4) mostrando que ela é altamente seletiva para o CO₂. A Figura 5 apresenta as isotermas de adsorção do CH₄ na amostra A1 a distintas temperaturas. Na Figura 6 são apresentadas as isotermas de adsorção de CH₄ nas três amostras estudadas, mostrando a maior capacidade de adsorção da amostra MI comparadas com as outras duas amostras. A Figura 5 mostra que há uma diminuição da capacidade de adsorção de CH₄ ao aumentar-se a temperatura para 45°C e que a diferentes temperaturas a amostra MI continua tendo maior capacidade de adsorção que a amostra A1 (Fig.5 e 6).

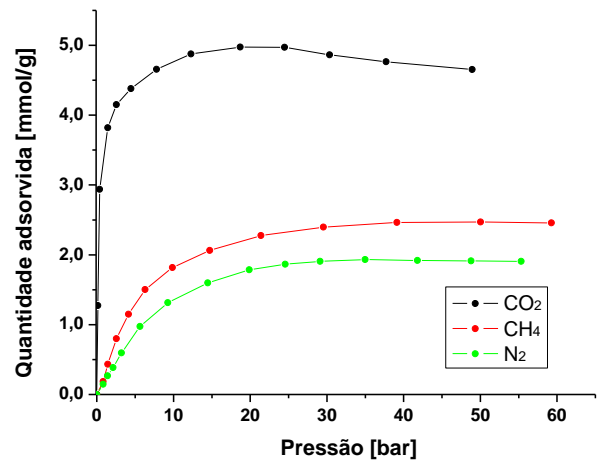


Figura 4. Adsorção de CO₂, CH₄ e N₂ na amostra MI a 35°C.

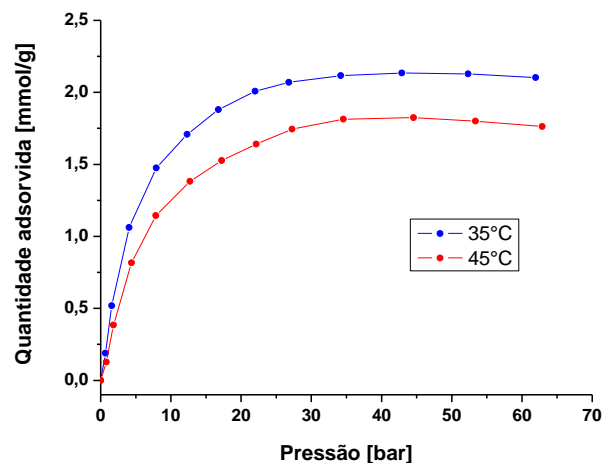


Figura 5. Adsorção de CH₄ na amostra A1.

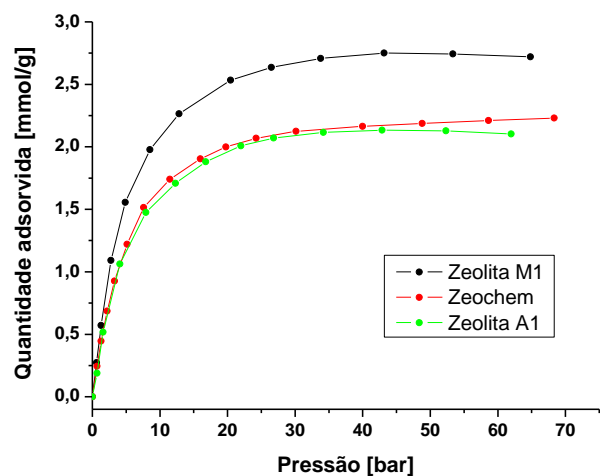


Figura 6. Comparação da adsorção do CH₄ em diferentes zeólitas a 35°C.



As Figuras 7 e 8 apresentam as curvas de seletividade das misturas CO_2/CH_4 e N_2/CH_4 analisadas a diferentes concentrações para amostra *MI* a uma temperatura de 35°C e pressão de 8 bar.

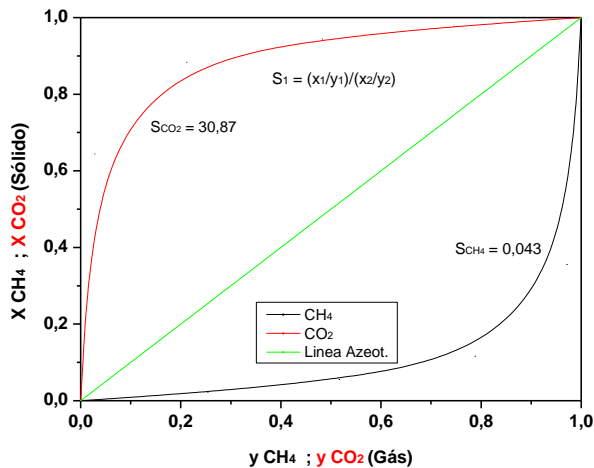


Fig. 7. Seletividade da mistura CO_2/CH_4 para $P = 8$ bar

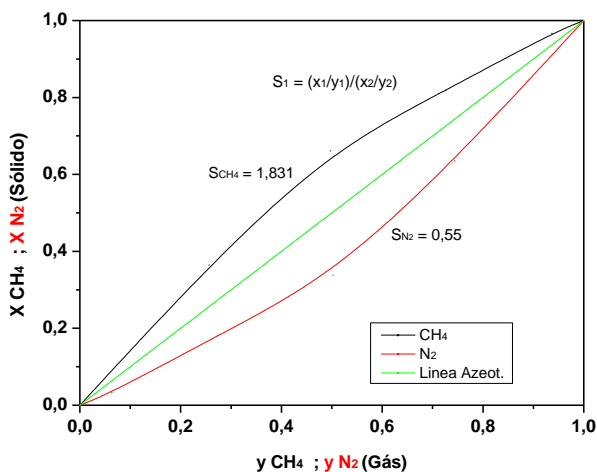


Fig. 8. Seletividade da mistura N_2/CH_4 para $P = 8$ bar

Da análise dessas misturas gasosas podemos concluir um elevado grau de seletividade do CO_2 , maior que 30, em comparação com os outros dois componentes (CH_4 e N_2). Já a seletividade do CH_4 é ligeiramente superior ao N_2 .

A partir das isotermas de adsorção e dos diagramas de seletividade deduzimos que a zeólita sintetizada *MI* é mais apropriada para a separação de componentes, que foram analisados neste

trabalho, em comparação com a zeólita *AI* (Aerosil como fonte de sílica) e a zeólita comercial *Z4-04*.

4. CONCLUSÃO

A síntese dos adsorventes mostrou que a fonte de sílica utilizada tem uma grande influência na formação de cristais com diferentes tamanhos. Esta evidência está diretamente relacionada à capacidade de adsorção do material onde a amostra *MI* apresenta uma capacidade de adsorção de CH_4 , CO_2 e N_2 melhor do que a amostra *AI* e a amostra comercial *Z4-04* da Zeochem.

Posteriormente serão realizados testes de adsorção de água e misturas úmidas utilizando a zeólita *MI* e comparando seus resultados com dados obtidos de zeólitas comerciais.

5. REFERÊNCIAS

AHMAD, J.; HÄGG, M. J. *Membrane Science*. v.427. p.73-84, 2013.

COVARRUBIAS, C.; QUIJADA, R.; ROJAS, R. Synthesis of nanosized ZSM-2 zeolite with potential acid catalytic properties. *Micr. and Mesop. Materials* v.117 p.118-125, 2009.

HU, Y.; LIU, C.; ZHANG, Y., REN, N., TANG, Y. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size. *Micr. and Mesop. Materials*. v. 119: p. 306-314, 2009.

ISA, M. A.; ELDEMERDASH, U.; NASRIFAR, K. Evaluation of potassium formate as a potential modifier of TEG for high performance natural gas dehydration process. *Chem. Eng. Res and Design*. v.91, p. 1731-1738, 2013.

MEIER, W.M. *Molecular Sieves*, Soc. Chem. Ind., Londres, 1968.

MOKHATAB, S.; POE, W. A. *Handbook of Natural gas transmission and processing*. Waltham-EUA: Gulf Professional Publishing, 2012.



RAHIMPOUR, M.R.; SAIDI, M.; SEIFI, M. Improvement of natural gas dehydration performance by optimization of operating conditions: A case study in Sarkhun gas processing plant. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* v. 15 p. 118-126, 2013.

REH, L.; RHODES, M.; KUNII, D. A new method of solving fluidization problems. *J. Chem. Eng. Japan*, v. 10, p. 200-205, 1977.

ROBSON, H.; LILLERUD, K. P. Verified syntheses of zeolitic materials. v. 2, Elsevier Science, 2001.

RUTHVEN, D. M. Microporous and Mesoporous Materials. v. 162. p.69-79, 2012.

THOMPSON, R.W., HUBER, M.J., *J. Cryst. Gr.* v.56, p.711-722, 1982.

ZOU, C.; ZHAO, P.; WANG, M.; LIU, D.; WANG, H.; WEN, Z. Failure analysis and faults diagnosis of molecular sieve in natural gas dehydration. *Eng. Fail. Analysis.* v. 34, p. 115-120, 2013.