



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor (es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

USO DE SISTEMA DE ADSORÇÃO PARA H₂S DO GÁS NATURAL USANDO PALIGORSQUITA INTERCALADA COM ZINCO

*Gustavo H. A. B. Cachina¹, Valdelice R. da Silveira¹, Grace R. O. Silva¹ e Dulce M. A. Melo¹

* gustavo@materiais.ufrn.br – ¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Campus
Universitário - Av. Senador Salgado Filho, S/N, Natal-RN

O gás natural é uma fonte de energia limpa, encontrada no subsolo de rochas porosas, podendo estar associado ou não ao petróleo. Sua composição básica inclui metano, outros hidrocarbonetos e compostos tais como o dióxido de carbono, nitrogênio, ácido sulfídrico, água e impurezas mecânicas. A quantidade de H₂S encontrada varia de traços a 50% em volume. Os compostos sulfurados são indesejáveis, pois concorrem para aumentar a polaridade e a corrosividade do petróleo. Além disso, contaminam catalisadores, determinam a cor e o cheiro dos produtos finais. Neste trabalho, foi incorporado zinco à argila paligorskita através de mistura mecânica com objetivo de estudar a remoção, por adsorção, de compostos sulfurosos do gás natural.

Palavras-Chave: Gás natural, H₂S, paligorskitas.

The natural gas is a source of clean energy, found in the porous of underground rocks, associated or not to the petroleum. Its basic composition includes methane, another hydrocarbons and components such as carbon dioxide, nitrogen, sulfidric acid, water, and mechanical sludges. The amount of H₂S varies from traces to 50% in volume. The sulfurated compounds are undesirable, because they increase the polarity and the corrosivity of the petroleum. Besides, they contaminate catalysts e determine the color and the smell of the final products. In this work, was incorporated zinc to the paligorskite clay by mechanical mix with the objective to study the removal of sulfurous compounds, by adsorption means, in natural gas.

Keywords: Natural gas, H₂S, zinc, paligorskite.

1. Introdução

Visando atender as especificações de mercado, segurança, transporte ou processamento posterior, o teor de enxofre presente no gás natural deve ser totalmente ou parcialmente removido. Esta operação normalmente é realizada através de absorção, onde se usam aminas como solventes ou através de lavagem caustica, apresentando a desvantagem de necessitar de intensas quantidades de energia e de gerar gases que contribuem para o incremento do efeito estufa, além dos elevados custos de investimentos nestas plantas de processamento de gás [1]. Alguns processos de dessulfurização (Sulfinol® e Flexsorb®) requerem licença, pagamento de taxas e royalties para operação, até mesmo o atual processo de remoção de sulfurosos adotados pela UPGN de Guamaré, que usa sólidos porosos (Sulfatreat®), pelo seu valor comercial, são motivos mais que justificados para se desenvolver pesquisas com novos materiais que tornem a dessulfurização um processo mais rentável. A Unidade de processamento de gás natural de Guamaré possui uma nova unidade de remoção de H₂S por adsorção utilizando leitos fixos preenchidos com SULFATREAT®. Após a saturação da coluna, o sólido desativado é descartado. Com o uso das argilas o processo de descarte pode ser eliminado com a reativação das mesmas usando os métodos clássicos de ativação. Uma das vantagens das argilas é que grandes áreas superficiais podem ser conseguidas pelo processo de expansão das mesmas ou por tratamentos químicos e térmicos, usando análise para monitoramento da saturação.

2. Procedimento Experimental

Neste trabalho a argila paligorsquita foi moída em moinho de bolas revestido com alumina por 8 horas. Após a moagem a argila numa proporção de 3:1 foi por meio mecânico, misturada a nitrato de zinco em moinho planetário por 10 minutos numa velocidade de 240 rpm. As amostras foram caracterizadas por TG/DTG, DRX, IV e BET e testadas em um sistema de adsorção composto de um reator de aço inox (5mm x 30mm) com 0,125g de adsorvente. A figura 1 indica o esquema do sistema de adsorção.

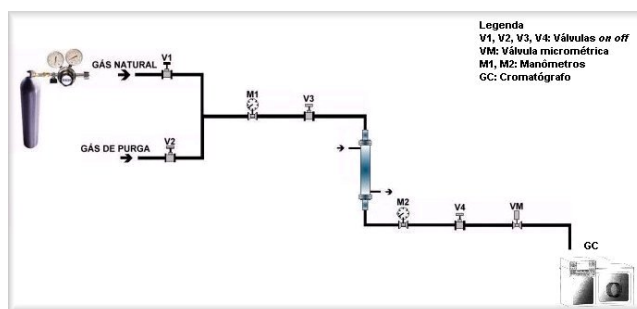


Figura 1. Sistema de adsorção

3. Resultados

A Figura 2 indica perdas de massa característica da paligorsquita com duas etapas de desidratação entre 50°-250°C, duas etapas de dehidroxilação entre 260°-615°C (para Fe e Al) e uma etapa entre 615°-675°C para dehidroxilação de Mg remanescente [2]. A Figuras 3 apresenta o espectro de infravermelho para a amostra natural, demonstrando estiramentos referentes a OSiO, SiO, OH (água), OH (Fe,Al,Mg) com vibração em torno de 528, 1030, 3396, 3542 cm⁻¹, respectivamente [3]. No espectro demonstrado na figura 4, além dos estiramentos normais atribuídos a paligorsquita, observa-se uma banda em 1387cm⁻¹ referente ao modo normal de estiramento vNO do nitrato.

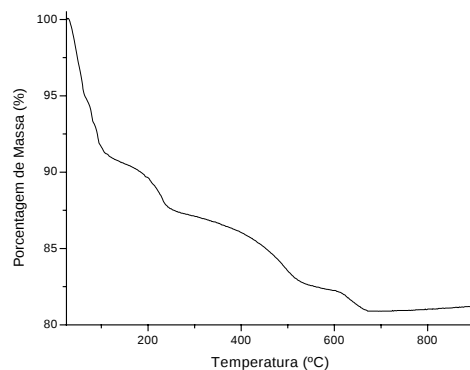


Figura 2. Curva termogravimétrica da paligorsquita natural

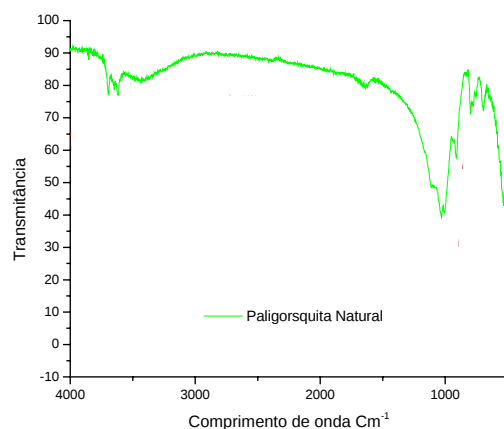


Figura 3. Espectro de IV da paligorsquita natural

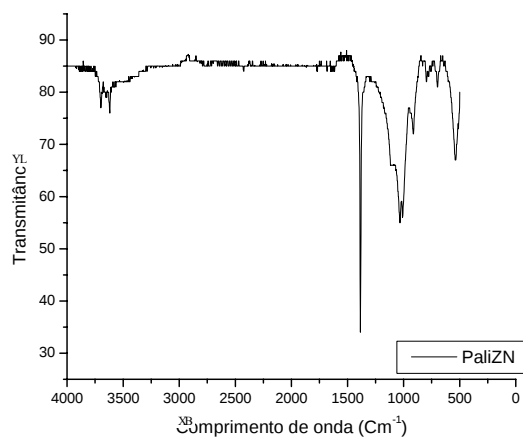


Figura 4. Espectro IV da paligorsquita intercalada com Zn

A Figura 5 apresenta os difratogramas para a amostra natural e intercalada com zinco. Observa-se um pico $2\theta = 8.5^\circ$ com distância interplanar de $10.28\text{\AA}$ que corresponde ao espaçamento basal característico da estrutura da paligorsquita [4], os outros picos encontram-se em $2\theta = 13.9^\circ$, 16.5° , e 20.9° que representam camadas cristalinas de Si-O-Si, $2\theta = 12.4^\circ$ para os óxidos hidratados de cátions de Na e Mg presentes entre as camadas e $2\theta = 26.7^\circ$ para impurezas de quartzo [3]. O difratograma da amostra intercalada apresenta picos $2\theta = 9.7^\circ$, 13.8° e 17.8° correspondentes ao nitrato de zinco presente na estrutura.

A Tabela 1 apresenta medidas de adsorção de nitrogênio para amostras de paligorsquita natural e intercalada. Acredita-se que neste caso a pilarização do material ocorreu em menor grau, isto se justifica também pela pequena diferença no espaçamento basal entre a amostra natural e intercalada [5].

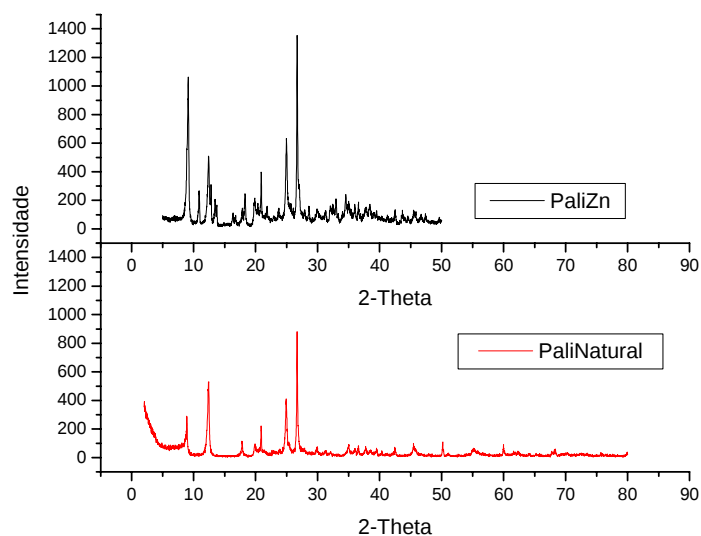


Figura 5. DRX da paligorsquita natural e tratada com Zn

Tabela 1. Área superficial específica (BET) para as amostras de paligorsquita natural e intercalada com zinco.

Amostra	Area Específica (m ² /g)
Natural	67,95
Intercalada Zn	78,98

Na figura 6 é mostrada a curva de ruptura para paligorsquita natural. Observa-se que no intervalo (10 - 60min) a paligorsquita sem nenhum tratamento já possui um poder de adsorção mais muito baixo comparado com a tratada com zinco. A figura 7 apresenta a curva de ruptura para a amostra tratada. A curva permanece constante nos 50 primeiros minutos, o que significa uma redução de H₂S de 96,6 ppm a zero. Os instantes seguintes caracterizam-se por um aumento da concentração de H₂S na saída do leito até atingir a completa saturação do adsorvente em aproximadamente 250 minutos ($C/C_0 = 1$). A isoterma de adsorção apresentado na figura 8 é do tipo I segundo a classificação IUPAC, esta isoterma é característica de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, os quais, uma vez cheios de adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.

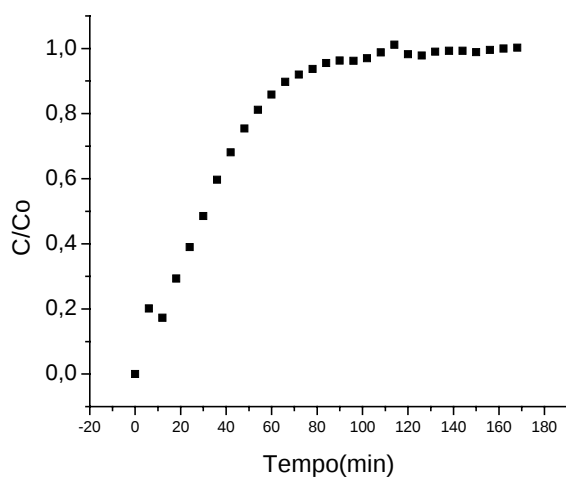


Figura 6. Curva de ruptura para paligorsquita natural

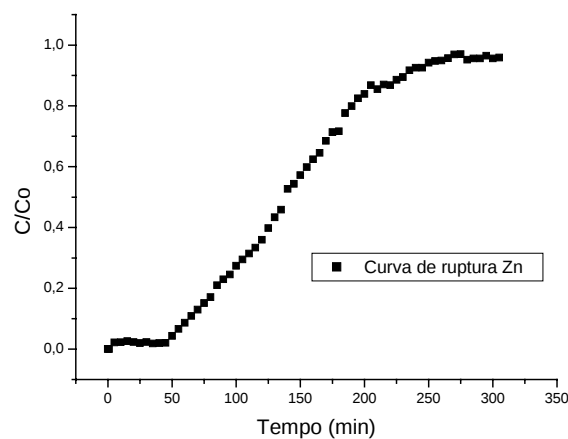


Figura 7. Curva de ruptura para paligorsquita intercalada

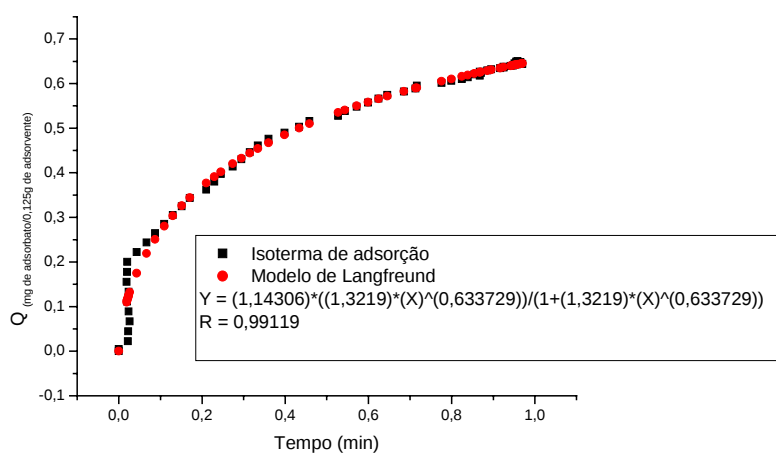


Figura 8. Isoterma de adsorção – Modelo de Freundlich

O modelo de Freundlich representou muito bem os pontos experimentais por apresentar elevado coeficiente de correlação como é mostrado na tabela 2. A capacidade de adsorção e o tempo de saturação da PaliZn é aproximadamente 0,7 mg de adsorbato/0,125g de adsorvente.

Tabela 2. Parâmetros de correlação

Parâmetros	Lagmuir	Freundlich	Langnuir- Freundlich	Toth
A	0,757618	-	1,143058	60,70354
B	5,170578	0,39602	1,321901	2,71E+02
C	-	0,666522	0,633729	0,1
R	0,98722	0,989662697	0,9927	0,99119

6. Agradecimentos

Os autores deste trabalho querem expressar seus sinceros agradecimentos ao Laboratório de Análise Térmica e Materiais e Centro de Tecnologia do Gás (CTGás), locais estes onde foram realizados a caracterização dos materiais e os testes de adsorção, bem como ao PRH-30 pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

7. Referências

- [1]- SOUZA, J. R. *Dessulfurização de gás natural usando peneiras moleculares*. Dissertação de mestrado, Natal, 2002.
- [2]- FROST, R. L., DING, Z. Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites. *Thermochimica acta*, v. 397, p. 119-128. 2003.
- [3]- MELO, D. M. A., RUIZ, J. A. C., MELO, M. A. F., SOBRINHO, E. V., SCHMALL, M. Preparation and characterization of terbium palygorskite clay as acid catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 38, p. 345-349, 2000.
- [4]- SMITH, D. K., MROSE, M. E., BERRY, L. G., BAYLISS, T. Selected powder diffraction data for minerals, *Joint Committee on powder diffraction standards*, USA, 1974.
- [5]- LUNA, F. J., SCHUCHART, U. Argilas pilarizadas - Uma introdução. *Química Nova*, 1999.