

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo de Comparação do Processo de Adsorção de CO₂ por Zeólitas Comerciais Visando sua Injeção em Campos Maduros de Petróleo.

AUTORES:

Bruno Silva dos Anjos, Luciene Santos de Carvalho, Sérgio Bello Neves, Yakine Santana Lima, Fabiana Nascimento de Andrade, Juliana Lima da Cruz Oliveira

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia e Arquitetura-DEAR, Universidade Salvador - UNIFACS

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Estudo de Comparação do Processo de Adsorção de CO₂ por Zeólitas Comerciais, Visando sua Injeção em Campos Maduros de Petróleo.

Abstract

A COMPARATIVE STUDY: THE CO₂ ADSORPTION PROCESS IN COMMERCIAL ZEOLITES, AIMING AT ITS INJECTION INTO MATURE OIL FIELDS.

From the last three decades onward a hard scientific and technologic work has been doing in order to find out alternative sources to oil and to recover it reducing its environmental impacts. In spite of it, oil remains extremely important for the global economy as the main source of energy as well as raw material for lot of widely used goods.

This study uses CO₂ adsorption techniques to test materials optimizing the capture of higher levels of CO₂. As captured, this gas can be injected into mature oil fields to increase their oil production. Presently, this technology is industrially available to separate and purify the gaseous emissions. This work studies the CO₂ adsorption using the gravimetric method, with temperature between 200 and 400°C, comparing activated charcoal with commercial zeolites type 13X and 5A.

With this method we got variations of the CO₂ e Argon measured in the adsorbed mass. Thanks to the obtained data, we defined isotherms evaluating the percentage of adsorbed CO₂ in function of its concentration. The results with low (200°C) and high temperatures (400°C) are showing similar quantities of the adsorbed CO₂ at small concentration levels. However, with higher levels of CO₂, we observed an increased percentage adsorbed by the charcoal processed at 400°C.

These results point out the temperature of the thermal processing of the adsorbent as key factor of the efficiency of adsorption. The activated coal experimentally shows (at the used temperatures) a lower adsorption capacity than the studied zeolites. However, with reference to the evaluated zeolites, it is a good CO₂ absorber further than being less expansive.

Key words: CO₂ adsorption, activated coal, oil

Introdução

O petróleo é um produto de grande importância na atualidade e apresenta alto valor comercial. No Brasil a exploração existe há quase 60 anos. Cerca de 100 campos apresentam uma produção declinante em reservatórios e dutos petrolíferos, que tem como principal problema o óleo ser relativamente pesado, de alta viscosidade, causando um elevado custo na sua extração. Atualmente, a Bacia do Recôncavo Baiano, é menos rentável do que no início da produção, pois seus campos produtores se encontram em avançado estado de exploração e, estima-se que todos sejam maduros. Existem diversas jazidas espalhadas pelo mundo que apresentam características similares.

A recuperação de campos maduros é uma prática que tem sido utilizada em todo o mundo utilizando tecnologias diversas, dentre estas a injeção de CO₂. O desenvolvimento de tecnologias para a separação e captura de CO₂ tem sido considerada uma prioridade no campo de seqüestro de carbono. Por ser um gás com aplicações na indústria de alimentos e de bebidas, na recuperação avançada de

petróleo, e poços artesianos, matéria prima para a indústria química e na composição do oxigênio utilizado em clínicas e hospitais, várias tecnologias têm sido desenvolvidas para a sua captura e separação de gases industriais. Dentre estas aplicações, o maior mercado para o CO₂ é na recuperação avançada de petróleo, onde grandes quantidades deste gás são usadas para aumentar a produção de óleo em campos maduros de petróleo, através da diminuição da viscosidade do óleo.

Neste trabalho está sendo discutida a injeção de dióxido de carbono, proveniente da separação utilizando a técnica de adsorção. A injeção de CO₂ nestes campos é uma técnica avançada, na qual tem como objetivo obter uma melhor extração do óleo e do gás natural. Os estudos encontram-se na avaliação da melhor forma de custos de captação e separação do dióxido de carbono das correntes gasosas, para que justifique o seu emprego comercial. A retirada de gás carbônico na atmosfera é conveniente também para a diminuição do impacto ambiental que é provocado pelas emissões de gases.

Muitas correntes gasosas de refinarias, de siderurgia ferro/aço e de gás natural contêm significativas quantidades de CO₂ que precisam ser economicamente extraídas (Gray *et al.*, 1991). Nesta conjuntura, surge a avaliação de adsorventes na separação de CO₂ das emissões provocadas por estas indústrias. Atualmente, a remoção de CO₂ tem sido realizada por absorção química, empregando-se carbonatos e alcanolaminas como absorventes. Entretanto, este processo requer muita energia para a regeneração do gás e do solvente que ocorre a elevada temperatura, e provoca também diversos problemas de corrosão (Astarita *et al.*, 1983; Chakma, 1995; Neves, 1995; Nunes e Yang, 2000).

Este estudo visa identificar materiais com alto potencial de utilização no processo de captura de CO₂ que apresentem propriedades como: elevada capacidade de adsorção, alta seletividade, boa regeneração, cinética de adsorção e dessorção rápida e baixo custo. Contudo, é importante registrar que muitos dos materiais que apresentam elevada capacidade de adsorção mostram-se pouco seletivos. Dentre os materiais mais promissores podemos destacar: as zeólitas 4A, 5A, 13X (Wang, 1997; Park *et al.*, 2002).

A capacidade de materiais como as zeólitas, carvão ativado, sílicas e aluminas de adsorver CO₂ seletivamente de correntes gasosas, por este motivo são mais utilizadas como objeto de estudo por diversos pesquisadores. (Neves e Schwartzman, 2005).

O carvão ativado tem a capacidade de coletar seletivamente gases, líquidos ou impurezas no interior dos seus poros, apresentando portanto um excelente poder de clarificação, desodorização e purificação de líquidos ou gases. O Carvão Ativado normalmente é 100 vezes mais poroso que o carvão comum, esta porosidade está diretamente ligada à "limpeza" que o material sofre na ativação, que consiste em remover as substâncias contidas nos poros obstruídos do carvão comum. Além disso, a sua utilização é mais viável economicamente em relação aos outros materiais.

Neste contexto, esta proposta objetiva a comparação de adsorventes, zeólitas 13X e 5A e carvão ativado, para a separação de CO₂ das emissões gasosas industriais, visando além de sua injeção em campos maduros para a recuperação avançada de petróleo, uma diminuição nos impactos ambientais.

Metodologia

Neste trabalho, foi realizado um estudo da adsorção de CO₂ utilizando o método gravimétrico, nas temperaturas de 200 e 400°C. O carvão ativado foi comparado com as zeólitas comerciais do tipo 13X e 5A e, a partir do estudo realizado na literatura, foi definido o método experimental a seguir.

O aparato experimental utilizado consiste numa mufla modelo EDG 3P-S, para o tratamento térmico dos adsorventes, cilindros contendo os gases argônio e CO₂, acoplados a dois *mass flow meter* da Bronkhorst HI-TEC Modelo E5752, controlados com o auxílio de um software específico. Com tal software foi possível realizar a variação das concentrações de CO₂ e argônio, em conjunto com a medição da massa adsorvida através de uma microbalança digital de alta precisão. Foram realizadas medidas de adsorção de gases, com uma vazão de CO₂ que variou de 1 a 20 mL/min.

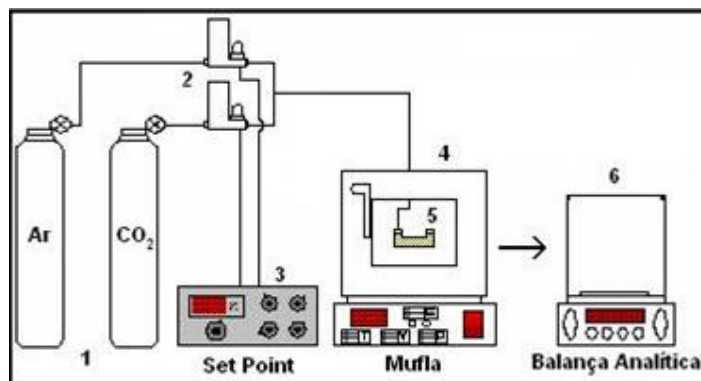


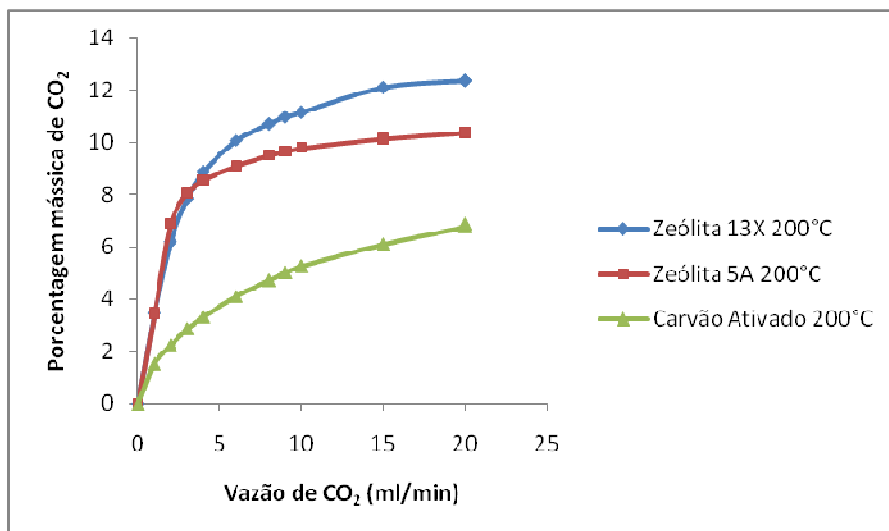
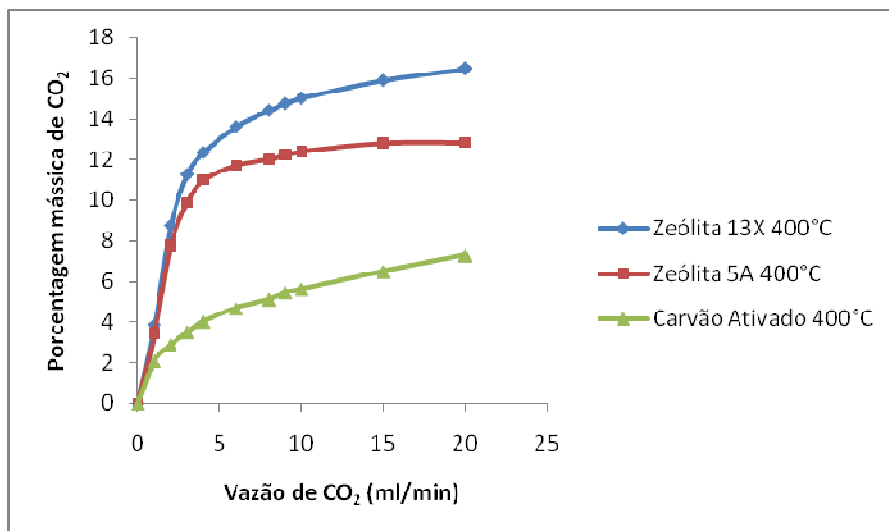
Figura 1- Aparato Experimental

Para o início dos testes, é necessário que o adsorvente a ser submetido à corrente de CO₂ seja tratado termicamente, em temperaturas específicas. Neste caso, os adsorventes foram tratados a 200 e 400°C para a retirada da umidade e de outros materiais que estejam adsorvidos. Depois deste processo uma determinada massa do adsorvente é colocada em um reator de vidro, o qual é inicialmente pesado, e por esse sistema, que se encontra à temperatura ambiente, é passada uma corrente de gás composta de uma mistura de Ar e CO₂ em diferentes vazões. As vazões foram modificadas em um intervalo de tempo específico, e ao final de cada ciclo a massa do adsorvente é novamente pesada e assim determina-se a quantidade adsorvida com aquela concentração específica. Esse método faz parte de um planejamento experimental onde algumas propriedades foram modificadas e, com os dados obtidos, isotermas são levantadas a fim de avaliar quantitativamente como se procede à adsorção.

Resultados e Discussão

A seleção dos adsorventes baseou-se em citações da literatura, a seguir descritas, que indicaram os adsorventes mais utilizados para a separação do CO₂ dos gases de queima. As zeólitas do tipo X, em especial a zeólita 13X, que têm tamanho de poro de 8,0 Å, superior ao diâmetro crítico molecular do dióxido de carbono (> 4,0 Å), foi a mais citada dentre os autores. A zeólita 5A, que possui diâmetro nominal de poro de 4,3 Å, apresenta inúmeras citações na literatura que a descrevem como um dos melhores adsorventes para essa finalidade. O carvão ativado tem despontado como um promissor adsorvente devido suas características físicas, como elevada área superficial e tamanho de poro que o torna seletivo ao CO₂.

Com os dados levantados experimentalmente, foi possível a obtenção de isotermas de adsorção para os adsorventes utilizados. Tais isotermas, comparando o desempenho dos adsorventes, estão representadas a seguir, nas Figuras 2 e 3.

Figura 2- Isotermas de adsorção de CO₂ em diferentes adsorventes a 200°CFigura 3- Isoterma de adsorção de CO₂ em diferentes adsorventes a 400°C

Através dos dados obtidos, pode-se estimar a área superficial dos materiais utilizados a partir da utilização da equação B.E.T. cujos valores encontram-se na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1 – Propriedades dos adsorventes obtidas nas caracterizações

Adsorvente	Área Superficial (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)
Zeólita 13X	544	0,3529
Zeólita 5A	431	0,2526
Carvão Ativado	461,11	0,247

A partir dos gráficos obtidos, pode-se perceber que a zeólita 13X, assim como apresentado na literatura, apresenta uma capacidade de adsorção de CO₂ mais elevada que os outros adsorventes utilizados não importa a temperatura de tratamento térmico utilizada. Tais resultados refletem as características deste adsorvente, representadas na tabela acima, onde apresenta a maior área superficial e volume de poros de todos os adsorventes estudados. O carvão ativado, apresenta menor taxa de adsorção, como mostrado na Tabela 2, quando comprado com os demais adsorventes utilizados nas temperaturas de 200 °C e 400 °C , fato que tem como maior influência o seu menor volume de poros. No entanto, tal resultado mostra-se interessante, pois apesar de possuir valor de área superficial maior que a zeólita 5A, o carvão ativado apresenta menor capacidade de adsorção. Assim, pode-se constatar experimentalmente que, apesar da área superficial ser de fundamental importância no processo, o volume de poros possui influência mais significativa.

Tabela 2 – Capacidade de adsorção de CO₂ dos adsorventes utilizados em diferentes temperaturas.

Capacidade de Adsorção		
Adsorvente	200°C	400°C
Zeólita 13X	11,66g CO ₂ /100g ads.	14,52g CO ₂ /100g ads.
Zeólita 5A	10,47g CO ₂ /100g ads.	13,16g CO ₂ /100g ads.
Carvão Ativado	7,12g CO ₂ /100g ads.	7,51g CO ₂ /100g ads.

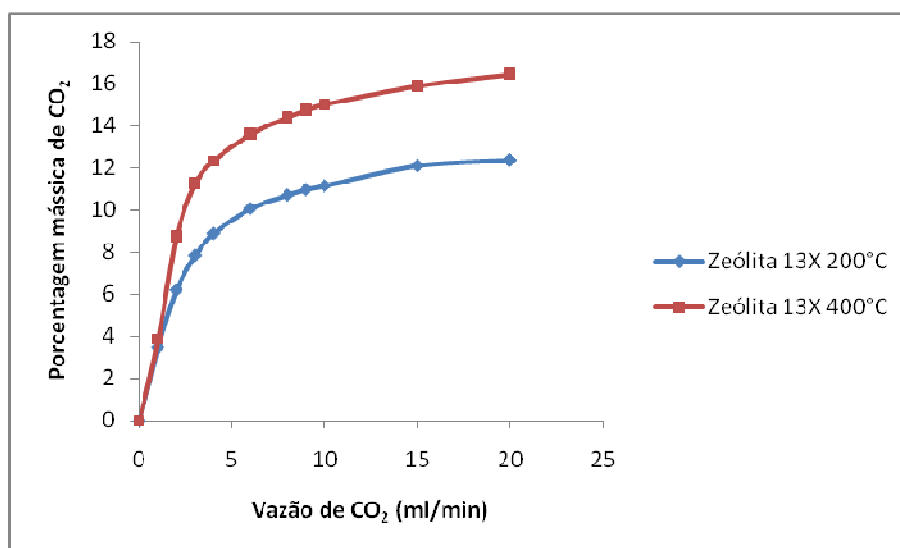


Figura 4- Isotermas de adsorção de CO₂ com zeólita 13X a diferentes temperaturas

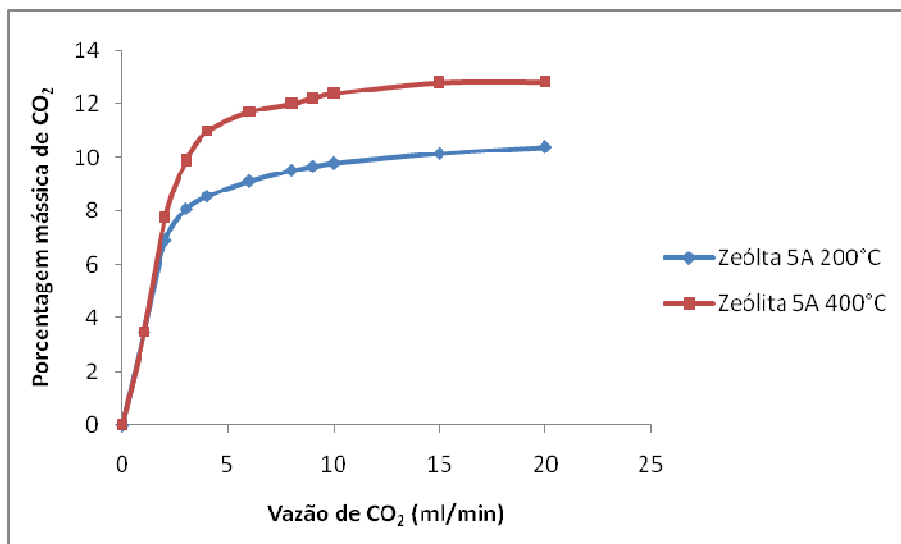


Figura 5- Isotermas de adsorção de CO₂ com zeólita 5A diferentes temperaturas

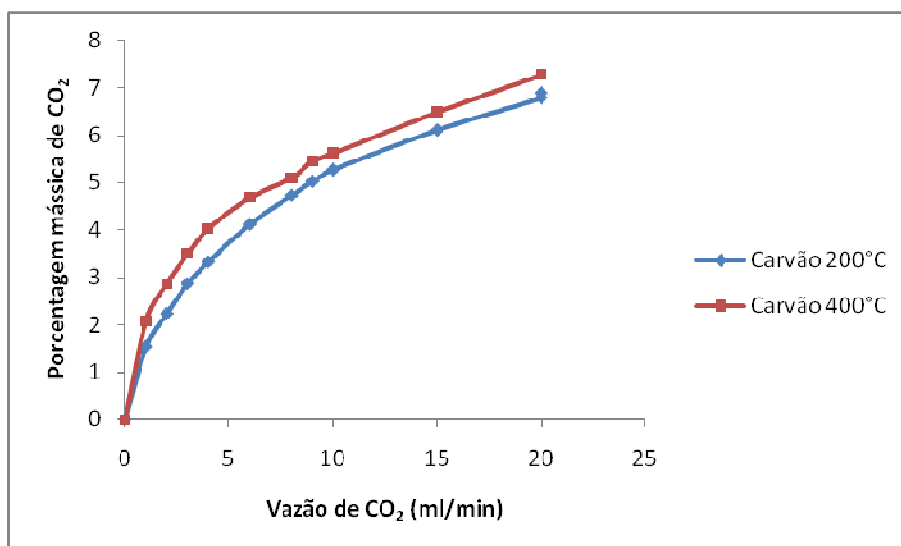


Figura 6 - Isotermas de adsorção de CO₂ com carvão ativado a diferentes temperaturas

A partir dos gráficos, Figuras 4, 5 e 6 obtidas, nota-se que há um aumento de capacidade de adsorção entre os adsorventes quando tratados a uma temperatura mais elevada. Neste caso, todos os adsorventes, após serem tratados a 400°C, apresentaram uma elevação na quantidade de CO₂ adsorvido, fato verificado na literatura e observado, de maneira clara, experimentalmente. A razão para tal fenômeno é que, devido o processo de adsorção consistir na retenção das moléculas do adsorbato nos poros do adsorvente, a disponibilidade dos poros para acomodar as moléculas é essencial. Assim, quanto maior for a temperatura de tratamento térmico, maior a energia fornecida a moléculas que possam estar retidas no adsorvente, favorecendo sua saída e realizando uma “limpeza” nos canais porosos do material. No entanto, o limite da temperatura utilizada está diretamente ligado com a resistividade térmica do material utilizado.

Conclusões

Os resultados encontrados mostraram que na mesma condição de trabalho, a zeólita 13X apresentou maior capacidade de adsorção de CO₂ do que os outros adsorventes, corroborando os resultados obtidos na literatura. Apesar de possuir uma capacidade de adsorção menor que a dos outros adsorventes, o carvão ativado possui um enorme potencial para ser utilizado neste processo de separação. Ele apresenta inúmeras fontes de obtenção as quais influenciam em suas propriedades, como o tamanho de poro e a área superficial específica, além de apresentar-se susceptível a modificações que permitem a melhoria destas propriedades. Esta versatilidade mantém o carvão ativado como objeto de estudo para este processo.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (Fapesb), Agência Nacional de Petróleo (ANP), Universidade Salvador (UNIFACS), Programa de Formação Profissional para a Indústria de Petróleo e Gás Natural da UNIFACS (PRH-23), Rede de Catálise Norte-Nordeste (RECAT), Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) e Ministério da Ciência e Tecnologia pelo auxílio e financiamento para o desenvolvimento deste trabalho de pesquisa.

Referências Bibliográficas

- [1] ASTARITA, G.; SAVAGE, D. W.; BISIO; Gas Treating With Chemical Solvents, John Wiley & Sons, New York, 1983.
- [2] CHAKMA, A.; 1995; "Separation of CO₂ and SO₂ from Flue Gas Streams by Liquid Membranes;" Energy Convers Mgmt; v. 36, pp. 405-410.
- [3] GRAY, P. G.; DO, D. D.; 1991; "Dynamics of Carbon Dioxide Sorption on Activated-Carbon Particles". University of Queensland.
- [4] NEVES, C. F. C., SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; 2005; "Separação de CO₂ por Meio da Tecnologia PSA". Química Nova, v. 28, pp. 622-628.
- [5] NUNES, S. P.; PENEIMANN, K. V.; Membrane Technology in the Chemical Industry, Wiley-VCH, Weinheim, 2001.
- [6] PARK, J. H.; BEUM H. T.; KIM, J. N.; CHO, S. H.; Ind Eng Chem Res. 2002, 41, 4122.
- [7] WANG, Z. M.; ARAI, T.; KUMAGAI, M.; 1997; "Characterization and CO₂ Adsorptivity of Acid-Washed and Cation-Exchanged Natural Mordenites"; Journal of Colloid and Interface Science, v. 193, pp. 300-3006.
- [8] MONTAGNARO, F; SANTORO, L; "Reuse of coal combustion ashes as dyes and heavy metal adsorbents: Effect of sieving and demineralization on waste properties and adsorption capacity" Chemical Engineering Journal, Volume 150, Issue 1, 15 July 2009, Pages 174-180