

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

IMPREGNAÇÃO DE METAIS ALCALINOS TERROSOS Ca, Mg, Ba e Sr EM MCM-41 PARA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES DE CO₂ NAS CORRENTES DE GÁS NATURAL DO PRÉ-SAL

AUTORES:

Thaís R. S. Ribeiro^{1*}, Tiago P. M. Costa¹, Antonio O. S. da Silva¹.

INSTITUIÇÃO:

¹Laboratório de Síntese de Catalisadores – LSCat, Universidade Federal de Alagoas – UFAL – Campus A. C. Simões, Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Tabuleiro dos Martins, CEP: 57072-900, Maceió - AL.

*e-mail: thaisreginasilvar@outlook.com¹

IMPREGNAÇÃO DE METAIS ALCALINOS TERROSOS Ca, Mg, Ba e Sr EM MCM-41 PARA APLICAÇÃO COMO ADSORVENTES DE CO₂ NAS CORRENTES DE GÁS NATURAL DO PRÉ-SAL

Abstract

This paper aims to synthesize the MCM-41 molecular sieve and impregnate its surface alkali cations earth Ca, Mg, Ba and Sr. This modification will provide the appearance of basic sites favoring the reaction of adsorption in natural gas streams. The physico-chemical properties of the samples were characterized by X-ray diffraction and measurement of CO₂ adsorption capacity (TPD).

Keywords : MCM-41, Alkali Earth, Mesopore.

Introdução

Os novos campos de petróleo descobertos na Província do Pré-Sal possuem grandes reservas de petróleo, porém os desafios tecnológicos para a sua exploração de forma econômica são enormes. Um dos problemas com esses reservatórios são que o gás associado possui altas concentrações de dióxido de carbono, que deve ser removido e disposto apropriadamente, pois a legislação não permite a sua liberação direta na atmosfera. Dessa forma é necessário desenvolver tecnologias para a separação de CO₂ de correntes de gás natural, mas há um complicador para estas novas tecnologias; o fato de que elas devem ser capazes de tratar correntes com concentrações relativamente altas de dióxido de carbono. Sílicas mesoporosas como, MCM-41, MCM-48 e SBA-15, estão em evidência devido as suas possíveis aplicações como adsorventes ou suportes catalíticos para adsorção de gás, separação de fases, catálise, preparação de materiais nanoestruturados entre outras [1]. Estes materiais são obtidos através de um mecanismo que envolve a formação de molde de surfactantes ou copolímeros de bloco de micelas numa mistura composta de uma fonte de solvente e de sílica [2] apresentando uma matriz de poros regulares com distribuição de diâmetro com um valor médio que pode variar entre 2 e 20nm, dependendo das condições de síntese [3]. O presente trabalho tem como objetivo sintetizar a peneira molecular MCM-41 e incorporar a sua superfície os cátions alcalinos terrosos Ca, Mg, Ba e Sr. Esta modificação irá proporcionar o aparecimento de sítios básicos favorecendo a reação de adsorção nas correntes de gás natural.

Metodologia

Síntese da MCM-41

Para síntese da MCM-41 um gel com a seguinte composição foi utilizado CTMABr : 2,62NaOH : 8,17TEOS : 2433H₂O. A mistura reacional foi preparada da seguinte forma: dissolveu-se o hidróxido de sódio - NaOH (76% p/p, Merck) em toda a água requerida para a síntese, em seguida o brometo de cetiltrimetilamônio - CTMABr (98% ,Sigma-Aldrich) foi inserido na solução onde permaneceu sob agitação mecânica (800 rpm), numa temperatura de 80°C, durante 30 minutos. Em seguida o tetraetoxisilano - TEOS (98%,Sigma-Aldrich) é adicionado (gota a gota) a mistura reacional permanecendo por mais 2 horas nas mesmas condições acima citadas .

Após essa etapa o sólido resultante do processo de síntese foi recuperado por filtração a vácuo, lavado com água destilada até pH neutro e seco em forno mufla a 70°C durante duas horas.

Incorporação dos Metais

O método utilizado para preparação de catalisadores suportados foi a impregnação baseado no trabalho de Quintella 2009[4].

Os sais utilizados na impregnação foram os seguintes:

- ✓ Cloreto de estrôncio (99%, Merck);
- ✓ Cloreto de bário (99%, Merck);
- ✓ Cloreto de cálcio (99%, Merck);
- ✓ Sulfato de magnésio (99%, Merck).

A quantidade de sal adicionada a solução foi cerca de 16% em massa da quantidade de MCM-41. O sal contendo o íon metálico foi dissolvido em 100 ml de água destilada. Em seguida a solução contendo o sal foi adicionada a um recipiente contendo a MCM-41 sintetizada, onde permaneceu por 1 hora sob agitação mecânica até completa homogeneização. Posteriormente a solução foi seca a 120°C em forno mufla.

Calcinação das Amostras

A eliminação dos resíduos orgânicos das amostras de MCM-41 foi feita por calcinação [5].

O método de calcinação empregado neste estudo foi o seguinte: em uma mufla com programação de tempo e temperatura, as amostras obtidas eram aquecidas em condições estáticas a 550°C por 5 horas sob ar, sendo a razão de aquecimento 2 °C/min.

Difratometria de Raios X

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0,1542$ nm), filtro de Ni, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA. A aquisição dos dados foi realizada no intervalo de 2θ entre 1 e 10°, com velocidade de varredura de 2°/min e passo de 0,02°.

Por meio da difratometria de raios X obtêm-se informações sobre a arquitetura dos poros do material mesoporoso, sendo possível determinar o arranjo cristalino, sua simetria e pureza de fase [6].

Medida da Capacidade de Adsorção CO_2

A Dessorção com programação de temperatura (TPD) determina o número, tipo e quantidade de sítios ativos na superfície do catalisador.

Os experimentos de adsorção de CO_2 foram realizados em um equipamento de dessorção a temperatura programada (TPD).

O procedimento de medida ocorre em várias etapas. Inicialmente 300 mg de MCM-41 é colocado em um reator e submetido a um tratamento de desgaseificação a fim de eliminar as substancias adsorvidas fisicamente aos centros básicos. A desgaseificação ocorre em uma vazão 30ml/min de hélio e uma razão de aquecimento de 10°C até alcançar a temperatura de 500°C, mantendo-se nessa temperatura por 1 hora. Depois de feita a desgaseificação, esfria-se a amostra até a temperatura ambiente onde é submetida a uma corrente de CO_2 (30ml/min) durante 30 minutos. Em seguida o catalisador é submetido a um fluxo de hélio (30ml/min) durante 30 minutos com o intuito de eliminar o CO_2 adsorvido fisicamente na superfície para que permaneça somente o CO_2 adsorvido quimicamente nos centros básicos da MCM-41. Por último se executa a dessorção térmica programada, submetendo a amostra a uma razão de aquecimento (10°C/min) sob fluxo de hélio (30ml/min) da temperatura ambiente até 800°C, mantendo-se nessa temperatura por 30 minutos. O CO_2 que é dessorvido em diferentes temperaturas é arrastado pela corrente de hélio e registrado obtendo-se assim a curva TPD- CO_2 .

Resultados e Discussão

Difratometria de raios X

A partir dos procedimentos descritos na metodologia foram preparadas as amostras de MCM-41 pura e com impregnação dos sais Ca, Mg, Ba e Sr. A Figura 1 mostra o efeito da calcinação sobre a MCM-41.

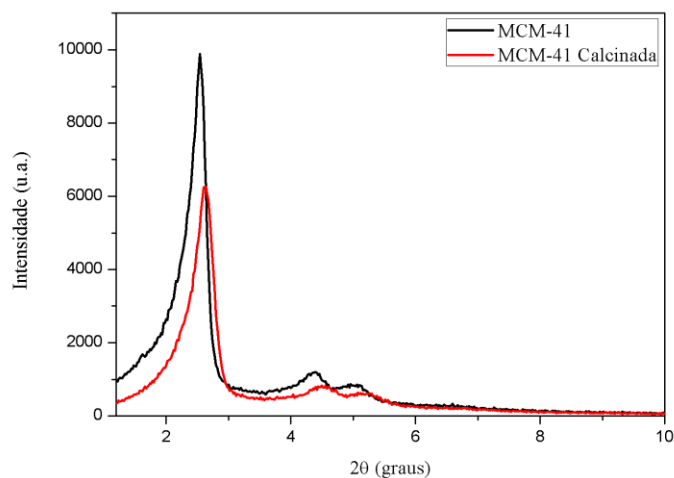


Figura 1. Difratoograma de raios X das amostras de MCM-41 e MCM-41 calcinada.

Após a calcinação percebeu-se uma diminuição da intensidade dos picos característicos da MCM-41. Esta diminuição da intensidade dos picos está provavelmente relacionada à remoção da matéria orgânica presente no interior dos poros [7].

A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X das amostras impregnadas com sais contendo os íons metálicos.

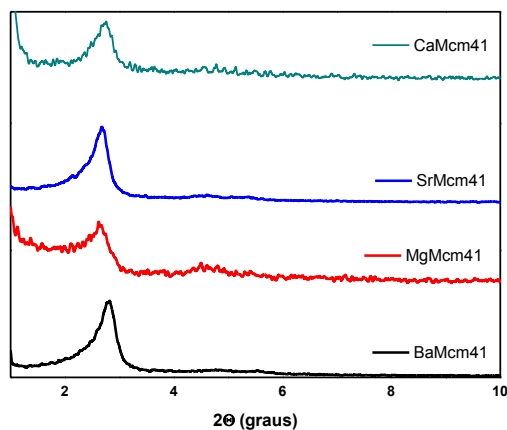


Figura 2. Difratoograma de raios X das amostras de CaMCM-41, MgMCM-41, BaMCM-41 e SrMCM-41.

As amostras de MCM-41 impregnadas com Ca, Mg, Ba e Sr apresentaram padrões de difração de raios X típicos da MCM-41.

Medida da Capacidade de Adsorção CO₂

As medições de TPD-CO₂ são apresentadas na Figura 3:

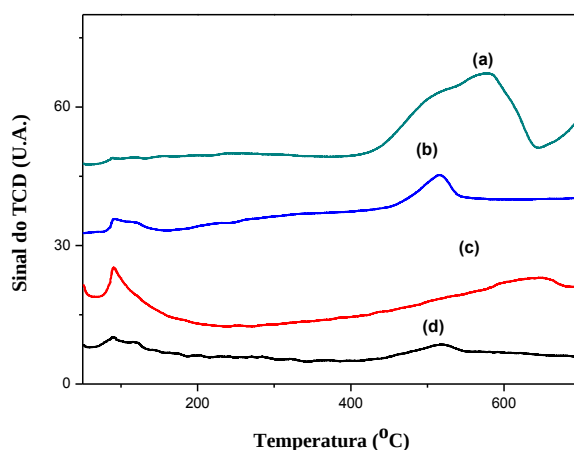


Figura 3. TPD-CO₂ de amostras de MCM-41 impregnadas, onde: (a) BaMCM-41, (b) SrMCM-41, (c) MgMCM-41 e (d) CaMCM-41.

O efeito da adição dos cátions alcalinos terrosos Ca, Mg, Ba e Sr sobre as propriedades básicas da MCM-41 foi investigada por meio da técnica de TPD-CO₂. O perfil TPD visto na Figura 3 mostra vários picos que se correlacionam com a dessorção do CO₂ a partir de diferentes sítios superficiais básicos de intensidades variáveis. Ao analisar os resultados do TPD pode-se verificar que todas as amostras impregnadas apresentam picos de dessorção entre 50°C /200°C provenientes do CO₂ ligado a sítios fracamente básicos. Os picos de dessorção encontrados entre 450°C /650°C são provenientes da saída do CO₂ ligado a sítios básicos fortes. A amostra BaMCM-41 apresenta um pico maior indicando uma maior dessorção de CO₂. Estes perfis de dessorção coincidem com os encontrados por diversos pesquisadores que utilizaram os mesmos cátions alcalinos, onde verificaram que a força dos sítios básicos aumenta na seguinte ordem BaO > SrO > CaO > MgO [8-9].

Conclusões

A partir dos resultados obtidos é possível entender a organização e a forma que o material se encontra e com isso analisar as amostras, de modo a concluir que a impregnação dos metais alcalinos terrosos Ca, Mg, Ba e Sr foi realizada com êxito. A amostra BaMCM-41 apresentou uma maior capacidade de adsorção de CO₂ em comparação com as outras amostras impregnadas.

Agradecimentos

UFAL, PRH-40 e ANP.

Referências Bibliográficas

1. COASNE, B.; GALARNEAU, A.; RENZO, F.; PELLENQ, J. M. Gas adsorption in mesoporous.
2. SCHUMACHER, C.; GONZALEZ, J.; PÉREZAMENDOZA, M.; WRIGHT, P. A.; SEATON, A. Design of hybrid organic/inorganic adsorbents based on Periodic Mesoporous Silica. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 5586-5597, 2006.
3. SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; SANCHEZ, C.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Chemical strategies to design textured materials: from microporous and mesoporous oxides to nanonetworks and hierarchical structures. *Chemical Reviews*, v. 102, p. 4093-4138, 2002.

4. QUINTELLA, S.A. Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com latânio. 2009. 88f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós Graduação em Química da Universidade federal do rio Grande do Norte- UFRN
5. BASTOS, F. S. Síntese de peneiras moleculares mesoporosas MCM-41 com diferentes tamanhos de poros e ativas para a catálise ácida. Seropédica: UFRRJ, 2004 (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química).
6. ČEJKA, J.; KREJČÍ A.; ŽILKOVÁ, N.; DĚDEČEK, J.; HANIKA, J., Alkylation and disproportion of aromatic hydrocarbons over mesoporous molecular sieves, *Microporous and mesoporous materials* v.44-45, p.499-507, 2001
7. MARLER, B.; OBERHAGEMANN, U.; VOLTMANN, S.; GIES, H. Influence of the sorbate type on the XRD peak intensities of load mcm-41. ***Microporous materials***, v.6, p.375-383, 1996.
8. C. A. Cadigan; A. R. Corpuz; F. Lin; C. M. Caskey; K. B. H Finch; X. W. Richards; R. M. Richards. Towards Shape Control of Metal Oxide Nanocrystals in Confined Molten Media. **2012**, 3, 821–1152.
9. H. Hattori. Heterogeneous Basic Catalysis. 1995, 95, 537-550.