

Dissertação de Mestrado

DESSULFURIZAÇÃO DE GÁS NATURAL USANDO PENEIRAS MOLECULARES

José Roberto de Souza

Natal, janeiro de 2002

JOSÉ ROBERTO DE SOUZA

DESSULFURIZAÇÃO DE GÁS NATURAL USANDO PENEIRAS MOLECULARES

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho

Natal – RN

Janeiro/ 2002

SOUZA, José Roberto - Dessulfurização de Gás Natural usando Peneiras Moleculares. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química: Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo – PRH 14: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural.

Orientador: Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo

Co-orientador: Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho

RESUMO. As cifras do mercado mundial para gás natural, giram em torno de 22 bilhões de dólares por ano. O teor de enxofre presente no gás natural deve ser totalmente ou parcialmente removido, visando atender as especificações de mercado, segurança, transporte ou processamento posterior. Esta operação normalmente é realizada através de absorção, onde se usam aminas como solventes ou através de lavagem cáustica, apresentando a desvantagem de necessitar de grandes quantidades de energia e gerar gases que contribuem para o incremento do efeito estufa. Além dos elevados custos de investimentos nestas plantas de processamento de gás, alguns processos de dessulfurização (por exemplo, Sulfinol e Flexsorb) requererem licença e/ou pagamento de taxas e/ou *royalties* para operação. Recentemente têm-se estudado alguns processos para remoção de compostos sulfurosos, usando peneiras moleculares como agentes adsorventes. Estes materiais apresentam várias propriedades que os tornam bastante viáveis em processos de adsorção, destacando-se, os elevados valores de área específica e volume poroso, a distribuição uniforme de poros, a boa resistência térmica, a alta capacidade de adsorção e a seletividade.

Neste trabalho, realizamos um estudo da remoção de H₂S presente em gás natural usando uma coluna de adsorção em escala de laboratório. Os materiais adsorventes escolhidos foram: zeólitas 5A, 13X, um óxido de zinco e um sólido denominado comercialmente de SLFT. A dessulfurização foi acompanhada mediante um cromatógrafo à gás com detector PFPD.

A zeólita 13X apresentou uma capacidade de adsorção de até 50 vezes superior aos demais adsorventes.

Palavras-chaves: Dessulfurização, Gás Natural, Adsorção, Peneira Molecular

BANCA EXAMINADORA E DATA DA DEFESA: 05 de janeiro de 2002.

Presidente:	Prof. Dr. Marcus Antônio de Freitas Melo	UFRN
Membros:	Prof. Dra Celmy Barbosa	UFPE
	Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho	UFRN
	Prof. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo	UFRN

ABSTRACT

The worldwide market for natural gas goes up to approximately 22 billions of U.S. dollar per year. The sulfur content in natural gas must be partially or totally removed, so to reach the standards for market, security, transportation and/or the ulterior processing. Normally this removal is done by absorption process, using amines as solvents or soda cleaning, having the disadvantage of high-energy demand and gas generation contributing to the greenhouse effect. Moreover the elevated cost investment for this process plants, some processes (ex. Sulfinol, Flexsorb) require of licenses and/or taxes and/or royalties payments, in order to operate with them.

Recently some processes were studied using molecular sieves as adsorbents agents. These materials show many properties that make them very viable for adsorption processes, mainly: the high surface area and pore volume presented, the uniform pore distribution, the good thermal stability, the high adsorption capacity and selectivity.

In this research work, we studied the H₂S removal from natural gas, in a laboratory scale adsorption column. The adsorbent material chosen were: zeolite 5A, zeolite 13X, zinc oxide and a commercial product named SLFT. The desulfurization process was monitored by gas chromatography with PFPD detector.

The zeolite 13X presented the highest adsorption capacity of all the materials tested, adsorbing up to 50 times more H₂S.

Palavras-chaves: Desulfurization, Natural Gas, Adsorption, Molecular Sieve

AGRADECIMENTOS

A minha esposa Núbia, pela paciência e compreensão nestes anos que antecederam a defesa desta dissertação, aos meus pais Maria José e Josimar, aos meus irmãos, Jorge, Renato e Rosângela.

Aos meus grandes amigos Silva Costa e Sebastião Ribeiro pela amizade sincera, companheirismo e apoio.

Aos meus queridos amigos Elierton, Juan e Leopoldo companheiros que não escolhiam hora nem lugar para as acaloradas discussões técnicas e não técnicas nos lugares mais distintos possíveis.

Aos meus orientadores Prof. Marcus Antônio de Freitas Melo, Prof. Eledir Vitor Sobrinho e Professora Dulce Maria de Araújo Melo, pelos ensinamentos e convivência neste trabalho.

Aos professores e funcionários do DEQ/PPGEQ/UFRN pela participação em minha formação profissional e pessoal.

Aos meus amigos do curso de Engenharia Química da UFRN, Leda, Josivan, Damilson, Kharla, Josilma, Túlio, enfim todos os amigos dos corredores da EQ e PPGEQ.

.Aos meus amigos do CTGAS, Wendel, Amora, Marcílio, Roberto, Wellington, Josenildo, Dartagnan, Vivianne, Luís Carlos, Cezar, Kleber, Débora, Kelly, Graça, Kathya, Nagib, Valmar, Pedro Paulo, Guilherme e outros.

Ao Centro de Tecnologias do Gás – CTGAS, sem o qual este trabalho não teria sido possível, principalmente aos amigos Balthar e Alcides Santoro.

A Maria Perpétua B. M. Araújo do IQ-USP pelas análises de R-X, a Marcelo Moizinho do LIEC-UFSCar, pelas análises de BET, a Vanusa do IQ-UNICAMP pelas análises de espectroscopia de absorção de infravermelho, a Juan Alberto, Érika e Glei Benévolo, pela obtenção das curvas termogravimétricas.

Aos Órgãos financiadores deste trabalho e pela concessão de bolsa, Conselho Nacional de desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq – CTPETRO e a Agência Nacional do Petróleo – ANP.

Agradeço ainda a todos aqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

“Todo homem que sabe ler possui o poder de expandir-se,
multiplicar os caminhos de sua existência
e tornar sua vida plena, significativa e interessante.”

Aldous Huxley

"Muita luz é como muita sombra, não nos deixa ver"

Carlos Castañeda

DEDICATÓRIA

A toda minha família.

Aos verdadeiros *adsortivos* e *catalíticos*.

ÍNDICE

Nomenclatura.....	xi
Lista de figuras.....	xiii
Lista de tabelas.....	xvi

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

<i>1. INTRODUÇÃO.....</i>	<i>01</i>
---------------------------	-----------

CAPÍTULO II – ASPECTOS TEÓRICOS

<i>II. ASPECTOS TEÓRICOS.....</i>	<i>03</i>
<i>II.1. O FENÔMENO DE ADSORÇÃO.....</i>	<i>03</i>
<i>II.2. TIPOS DE INTERAÇÃO GÁS-SÓLIDO.....</i>	<i>04</i>
<i>II.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO.....</i>	<i>10</i>
<i>II.4. MODELOS DE ADSORÇÃO.....</i>	<i>12</i>
<i>II.4.1. MODELO DE BRUNAUER, EMMETT E TELLER.....</i>	<i>12</i>
<i>II.4.1.1. DETERMINAÇÃO DA ÁREA ESPECÍFICA: MÉTODO DE BET.....</i>	<i>12</i>
<i>II.4.2. MODELO DE LANGMUIR.....</i>	<i>14</i>
<i>II.4.3. MODELO DE FREUNDLICH.....</i>	<i>15</i>
<i>II.4.4. MODELO DE LANGMUIR-FREUNDLICH.....</i>	<i>16</i>
<i>II. 4.5. MODELO DE TOTH.....</i>	<i>16</i>
<i>II. 4.6. EXTENSÃO DO MODELO DE LANGMUIR.....</i>	<i>17</i>
<i>II.5. CLASSIFICAÇÃO DE TAMANHO DE POROS: MICROPOROS, MESOPOROS E MACROPOROS.....</i>	<i>17</i>
<i>II.6. ADSORVENTES INDUSTRIAIS.....</i>	<i>18</i>
<i>II.6.1. PENEIRAS MOLECULARES.....</i>	<i>19</i>
<i>II.6.2. ZEÓLITAS.....</i>	<i>21</i>
<i>II.6.2.1. ZEÓLITA 5A.....</i>	<i>22</i>
<i>II.6.2.2. ZEÓLITA 13X.....</i>	<i>23</i>
<i>II.6.3. CARVÃO ATIVO E PENEIRAS MOLECULARES DE CARBONO (CMS).....</i>	<i>23</i>
<i>II.7. O GÁS NATURAL.....</i>	<i>24</i>

II.7.1. REGULAMENTAÇÃO.....	26
II.8. COMPOSTOS SULFUROSOS	27
II.8.1. A OCORRÊNCIA DE ENXOFRE EM ALGUMAS MATÉRIAS-PRIMAS.....	27
II.8.2. GÁS SULFÍDRICO - H ₂ S.....	28
II.8.2.1. INFORMAÇÕES GERAIS	28
II.9. A UPGN	29
II.10. DESSULFURIZAÇÃO	29
II.10.1. TRATAMENTO CÁUSTICO.....	31
II.10.2. TRATAMENTO MEROX.....	32
II.10.3. TRATAMENTO BENDER.....	33
II.10.4. TRATAMENTO DEA	33
II.10.5. O PROCESSO IRON SPONGE.....	34
II.10.6. O PROCESSO SULFINOL.....	35
II.10.7. O PROCESSO FLEXORB.....	36
II.10.8. O PROCESSO SULFATREAT.....	37
<u>CAPÍTULO III – METODOLOGIA EXPERIMENTAL</u>	
<hr/>	
II.11. TÉCNICAS USADAS MONITORAMENTO DA CONCENTRAÇÃO DE H ₂ S VIA CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA	39
II.11.1. TEORIA DE FUNCIONAMENTO DO DETECTOR PFPD.....	39
II.11.2. PERFIS DE EMISSÃO - PFPD.....	41
II.11.3. APLICAÇÕES DE PENEIRAS MOLECULARES NA PURIFICAÇÃO DE GÁS NATURAL.....	43
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
III.1. ADSORVENTES E PROCEDÊNCIA.....	46
III.2. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E FÍSICO QUÍMICA.....	46
III.2.1. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES DA ZEÓLITA 5A.....	46
III.2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES DA ZEÓLITA 13X.....	46
III.2.3. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES DA AMOSTRA ZINOX 380.....	47

III.2.4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E PROPRIEDADES DA AMOSTRA SLFT	48
III.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X - DRX	48
III.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TG E DTG	48
III.5. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER - FTIR.....	48
III.6. ÁREA SUPERFICIAL - BET	48
III.7. MONTAGEM DO SISTEMA	49
III.8. METODOLOGIA EXPERIMENTAL – TESTE DE ADSORÇÃO.....	50
III.8.1. BALANÇO DE MASSA.....	51
III.9. MODELOS APLICADOS	52

CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
IV.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	53
IV.2. ANÁLISE TÉRMICA.....	55
IV.3. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	57

CAPÍTULO V – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

V.1. CONCLUSÕES	78
V.2. SUGESTÕES.....	79

CAPÍTULO VI – REFERÊNCIAS

VI. REFERÊNCIAS.....	80
----------------------	----

NOMENCLATURA

LETRAS ALFABÉTICAS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade</i>
a	área superficial	$m^2 \text{ kg}^{-1}$
b	constante de equilíbrio de adsorção	$m^2 \text{ kg}^{-1}$
c	parâmetro da isoterma	1*
C	concentração molar da fase fluida	mol m^{-3}
C_o	concentração inicial molar da fase fluida	mol m^{-3}
q	quantidade adsorvida	mol kg^{-1}
q_m	parâmetro do modelo de adsorção	mol kg^{-1}
Q	fluxo	ml min^{-1}
T	Temperatura	K
L	Constante de Avogadro	mol^{-1}
p	Pressão do adsorativo em equilíbrio com o adsorbato	Pa
p_0	Pressão de vapor de saturação do adsorativo	Pa
p/p_0	Pressão relativa do adsorativo	1*
n_m	Capacidade da monocamada	mol.g^{-1}
a_m	área da molécula de adsorbato	m^2
f	fator de empacotamento	-
t	tempo	min
M_{ads}	massa do adsorbato retido no sólido	kg
M_{entra}	massa do adsorbato que entra no leito	kg
M_{sai}	massa do adsorbato que sai do leito	kg
R_p	raio do <i>pellet</i>	m
K	parâmetro relacionado à capacidade de adsorção	-
n	parâmetro relacionado à intensidade de energia de adsorção	-

1* - De acordo com a norma ISO 31-0, uma unidade SI coerente para qualquer quantidade adimensional é a unidade (1).

LETRAS GREGAS

<i>Símbolo</i>	<i>Descrição</i>	<i>Unidade</i>
Θ	fração de cobertura	-
ν	Vibração de estiramento	cm^{-1}
ρ	densidade	kg m^{-3}
ε	raio do cristal	m

SUBSCRITOS

a	adsorção
d	dessorção
m	monocamada

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Interação entre as moléculas de um sistema condensado (líquido ou sólido) (Cardoso, 1987 apud Bond, 1974).	3
Figura 2. Interação entre as moléculas de um fluido com a superfície de um sólido (Cardoso, 1987 apud Bond, 1974).	3
Figura 3. Exemplo das possíveis fases em um processo de adsorção.....	4
Figura 4. Exemplo de adsorção em mono (a) e multicamadas (b) (Droguett, 1983).	5
Figura 5. Exemplo de adsorção de mono (c) e multicomponentes (d) (Droguett, 1983).	5
Figura 6. Curvas de energia potencial para adsorção química e adsorção física..(Shaw,1975).....	6
Figura 7. Leito fixo de adsorção: (a) Etapa de adsorção; (b) Etapa de dessorção (Ruthven, 1984).	8
Figura 8. Classificação de isotermas segundo a IUPAC e faixas típicas do método BET nas áreas hachuradas (ISO 9277, 1995).	11
Figura 9. Passos da manufatura de um adsorvente peletizado (Ruthven, 1984).	19
Figura 10. Diagrama esquemático de um pellet de um adsorvente mostrando as três principais resistências à transferência de massa.	20
Figura 11. Celas unitárias da sodalita, zeólita A e faujasita, formadas a partir da cavidade sodalita (Davis, 1991).	22
Figura 12. Estrutura da zeólita 5A e detalhe com dimensões de sua principal cavidade	23
Figura 13. Estrutura da zeólita 13X e detalhe com dimensões de sua principal cavidade.....	23
Figura 14. Manufatura de peneira molecular de carbono (Yang, 1987).....	24
Figura 15. Tratamento cáustico (Abadie, 1996).	32
Figura 16. Fluxograma do tratamento DEA.....	33
Figura 17. Fluxograma do processo <i>iron sponge</i>	35
Figura 18. Estrutura da sulfolana.....	36
Figura 19. Fluxograma do processo <i>sulfinol</i>	36
Figura 20. Fluxograma do processo <i>flexorb</i>	37
Figura 21. Fluxograma do processo <i>SLFT</i>	38
Figura 22. Estágios da operação do PFPD (PFPD OM, 1999).....	39
Figura 23. Perfis de emissão de hidrocarbonetos e enxofre (PFPD OM, 1999).....	40

Figura 24. Esquema do sistema experimental	49
Figura 25. Difratoograma de Raios-X da amostra Zinox 380.....	53
Figura 26. Difratoograma de Raios-X da zeólita 13X.....	54
Figura 27. Difratoograma de Raios-X da zeólita 5A – SZ5.....	54
Figura 28. Difratoograma de Raios-X da zeólita 5A – 522.	54
Figura 29. Difratoograma de Raios-X da amostra <i>SLFT</i>	55
Figura 30. Curvas TG e DTG da amostra Zinox 380.	56
Figura 31. Curvas TG e DTG da zeólita 13X.....	56
Figura 32. Curvas TG e DTG da zeólita 5A SZ5.	57
Figura 33. Curvas TG e DTG da zeólita 5A 522.....	57
Figura 34. Espectro de infravermelho da amostra zinox.	58
Figura 35. Espectro de infravermelho da amostra 13X.	58
Figura 36. Espectro de infravermelho da amostra 522.	59
Figura 37. Espectro de infravermelho da amostra SZ5.....	59
Figura 38. Isoterma de adsorção para a amostra zinox.....	60
Figura 39. Isoterma de adsorção para a amostra 13X.....	60
Figura 40. Isoterma de adsorção para a amostra 522.....	61
Figura 41. Isoterma de adsorção para a amostra SZ5.....	61
Figura 42. Áreas específicas para as amostras zinox, 13X, SZ5 e 522.....	62
Figura 43. Área referente aos microporos dos adsorventes.	62
Figura 44. Determinação da capacidade da monocamada.	63
Figura 45. Volume de microporos.....	64
Figura 46. Isoterma de adsorção para a amostra zinox a T = 25 °C.....	65
Figura 47. Curva de ruptura para a amostra zinox a T = 25 °C.....	66
Figura 48. Isoterma de adsorção para a amostra zinox a T = 76 °C.....	67
Figura 49. Curva de ruptura para a amostra zinox - T = 76 °C.	68
Figura 50. Isoterma de adsorção para a amostra 5A 522 a T = 25 °C.....	68
Figura 51. Curva de ruptura para a amostra 5A 522 a T = 25 °C.....	69
Figura 52. Isoterma de adsorção para a amostra 5A 522 a T = 76 °C.	70
Figura 53. Curva de ruptura para a amostra 5A 522 a T = 76 °C.....	71
Figura 54. Isoterma de adsorção para a amostra SZ5 a T = 25 °C.	71
Figura 55. Curva de ruptura para a amostra SZ5 - T = 25 °C.	72

Figura 56. Isoterma de adsorção para a amostra SZ5 a T = 76 °C.	73
Figura 57. Curva de ruptura para a amostra SZ5 a T = 76 °C.	73
Figura 58. Isoterma de adsorção para a amostra SLFT a T = 50 °C.	74
Figura 59. Curva de ruptura para a amostra SLFT - T = 50 °C.	75
Figura 60. Quantidade adsorvida.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais características das adsorções física e química (Cardoso, 1987).	07
Tabela 2. Calores de adsorção química e física para diferentes adsorventes e adsorbatos (Ciola, 1981).....	07
Tabela 3. Fatores que governam a escolha do método de regeneração do adsorvente (Ruthven, 1988).....	10
Tabela 4. Classificação IUPAC de poros de acordo com sua largura (Kärger e Ruthven, 1991).	17
Tabela 5. Aplicações e produção anual dos principais adsorventes industriais (Yang, 1984)..	18
Tabela 6. Composição do gás natural tratado em Guamaré (Fernandes Jr., 1999).	25
Tabela 7. Especificações para o gás natural de origem nacional e/ou importado a ser comercializado no Brasil segundo a portaria 128 ANP ^{(1), (2)}	26
Tabela 8. Efeitos do gás sulfídrico no organismo humano (Pandey e Malhotra, 1999).....	28
Tabela 9. Purificação de combustíveis gasosos (adaptada de Pandey e Malhotra, 1999).	30
Tabela 10. Purificação de produtos de combustão (adaptada de Pandey e Malhotra, 1999). ...	30
Tabela 11. Propriedades da zeólita 5A (Grace).....	46
Tabela 12. Algumas propriedades da zeólita 13X.....	47
Tabela 13. Algumas propriedades do adsorvente zinox 380.....	47
Tabela 14. Cálculo da capacidade de monocamada.	63
Tabela 15. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização - amostra: zinox - T = 25 °C	66
Tabela 16. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: zinox - T = 76 °C.	67
Tabela 17. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: MS 522 a T = 25 °C.....	69
Tabela 18. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: MS 522 a T = 76 °C.....	70
Tabela 19. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: MS SZ5 a T = 25 °C.	72

Tabela 20. Parâmetros obtidos para os modelos das isothermas de dessulfurização. Amostra: MS 522 a $T = 76\text{ }^{\circ}\text{C}$	73
Tabela 21. Parâmetros obtidos para os modelos das isothermas de dessulfurização. Amostra: SLFT a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	74

1. Introdução

Os combustíveis gasosos apresentam em sua composição enxofre como um dos principais contaminantes, seja na forma de gás sulfídrico (H_2S) ou outras impurezas como matéria particulada, dióxido de carbono (CO_2), água, mercaptanas ($R-SH$) e outros sulfetos orgânicos tais como RS , RS_2 , R_2S (onde R é um grupo aril ou alquil). O enxofre lançado na atmosfera, através da combustão de combustíveis gasosos, apresenta-se na forma oxidada de SO_2 . O SO_2 pode ser oxidado a SO_3 , sendo este último altamente solúvel em água, formando assim a chuva ácida. É bem conhecido que a chuva ácida é um dos fatores que mais causa danos ao meio ambiente, afeta a vida das plantas aquáticas, a superfície e a flora terrestre, além de causar grandes prejuízos na deterioração de monumentos históricos. Um outro problema causado pelo H_2S presente no gás natural é a corrosão das linhas de transporte e o elevado perigo com seu manuseio, uma vez que este gás é extremamente tóxico, podendo causar a morte mesmo em concentrações da ordem de partes por milhão, ppm.

Atualmente a Unidade de Processamento de Gás Natural localizada em Guamaré - Rio Grande do Norte - Brasil, apresenta um novo sistema de remoção de H_2S utilizando leitos fixos preenchidos com um material sólido denominado comercialmente de *Sulfatreat*. Esse novo processo de dessulfurização é baseado na reação do composto sulfuroso presente no gás natural com o sólido que se encontra no interior de reatores de leito fixo. Atingido o tempo de saturação do leito, ou seja, a sua impossibilidade de ainda reagir com o enxofre, efetua-se o descarte deste sólido desativado.

Existem alguns estudos presentes na literatura (Gollakota e Chriswell, 1988; Kikkinides e Yang, 1991; Efthimiadis e Sotirchos, 1993; Kikkinides, Sikavitsas e Yang, 1995; Al-Shawabkeh et al, 1997; Lin e Deng, 1998) que tratam do processo de remoção de compostos sulfurosos utilizando materiais adsorventes, como as peneiras moleculares. Uma das vantagens destes materiais é a possibilidade de reativação utilizando métodos clássicos, como o TSA – *Temperature Swing Adsorption*, o PSA - *Pressure Swing Adsorption*, o deslocamento com purga e outros métodos que serão abordados ao longo deste trabalho. Além da vantagem anteriormente citada as peneiras moleculares apresentam, ainda, elevados valores de área específica e volume poroso, distribuição uniforme de poros, boa resistência térmica, elevada capacidade de adsorção e elevada seletividade, que as tornam viáveis em processos de adsorção.

Neste trabalho, testamos alguns materiais visando o emprego na Unidade de Processamento de Gás Natural de Guamaré - RN, visando com isso adquirir conhecimentos necessários para a autonomia neste processo que apresenta tecnologia importada.

II. Aspectos teóricos

II.1. O fenômeno de adsorção

Nos sistemas condensados (cujos volumes são definidos e poucos sensíveis à pressão), as partículas que se encontram na superfície ou na interface com outro sistema estão numa situação diferente das que se encontram em seu interior. Enquanto as partículas do interior do sistema estão sujeitas a forças em todas as direções, dando como resultante uma força nula, as que se encontram na superfície sofrem a ação de forças dando como resultante a força R , conforme se pode observar na Figura 1. A resultante R é uma força no sentido do interior do sistema, como se estivesse “puxando” a partícula para o seu interior. Devido a essa resultante, a superfície possui um excesso de energia, chamada energia superficial, E_s . Esta força é a responsável pelo fenômeno de adsorção de um fluido sobre um sólido, como exemplificado na Figura 2 (Cardoso, 1987).

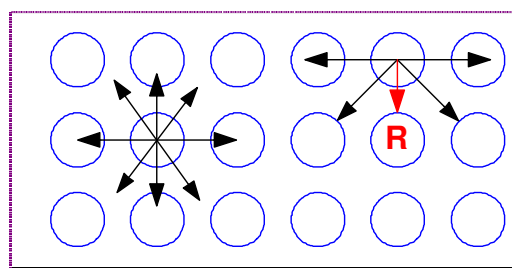


FIGURA 1. Interação entre as moléculas de um sistema condensado (líquido ou sólido) (Cardoso, 1987 apud Bond, 1974).

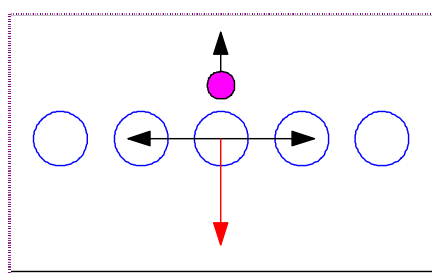


FIGURA 2. Interação entre as moléculas de um fluido com a superfície de um sólido (Cardoso, 1987 apud Bond, 1974).

A adsorção é um fenômeno espontâneo, onde ocorre a diminuição da energia livre superficial (ΔG^0). O fato das moléculas adsorvidas perderem a mobilidade leva a uma

diminuição da desordem do sistema (diminuição dos graus de liberdade) e, portanto, a uma diminuição da entropia (ΔS°). Logo, a entalpia do sistema (ΔH°) também terá que diminuir, segundo a Equação 1, mostrando que o processo de adsorção é sempre exotérmico (Ciola, 1981).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1)$$

Para um melhor entendimento do fenômeno de adsorção faz-se necessário adotarmos a seguinte nomenclatura (Sing, 1984): adsorvente, o sólido onde ocorre a adsorção; adsorbato, o(s) componente(s) adsorvido(s) pelo sólido; e adsortivo, que representa(m) a(s) espécie(s) que compõe(m) a fase do fluido que podem ser adsorvidas. Estes termos estão mostrados na Figura 3.

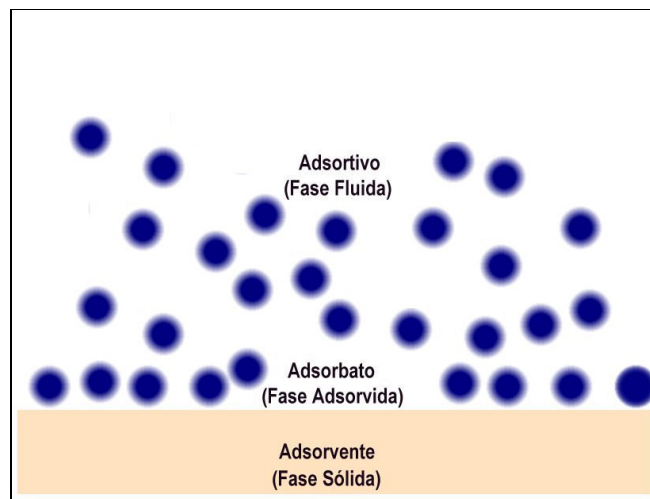


FIGURA 3. Exemplo das possíveis fases em um processo de adsorção.

A adsorção pode ser classificada em relação ao número de camadas adsorvidas como mono ou multicamadas (Figura 4), e em relação ao número de componentes adsorvidos, mono ou multicomponentes (Figura 5).

II.2. Tipos de interação gás-sólido

A intensidade da interação entre as moléculas gasosas e a superfície do sólido depende de alguns fatores tais como valor da energia superficial E_s , temperatura do sistema, possibilidade de interação entre o adsorbato e a superfície, e tamanho da molécula na fase

fluida. Através destes critérios podemos classificar a adsorção em dois tipos: adsorção física (fisissorção) ou adsorção química (quimissorção).

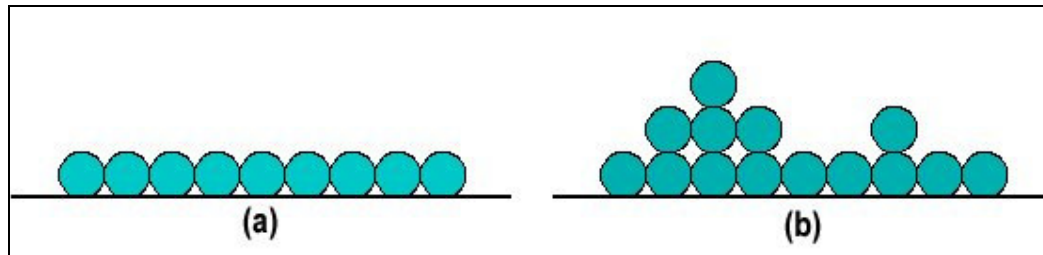


FIGURA 4. Exemplo de adsorção em mono (a) e multicamadas (b) (Droguett, 1983).

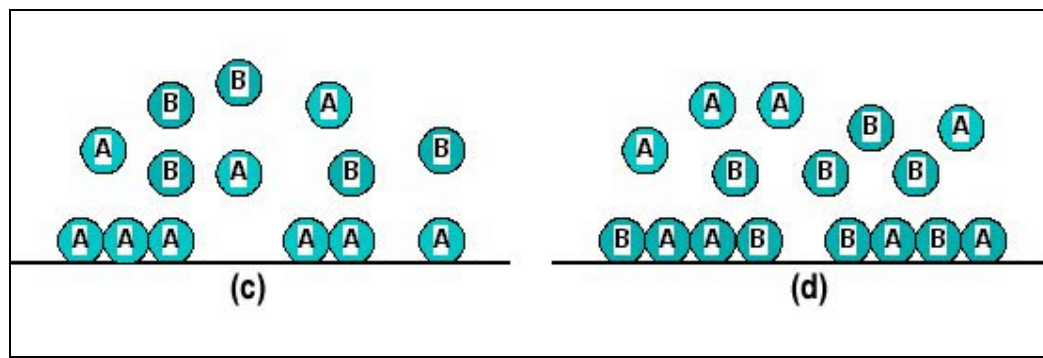


FIGURA 5. Exemplo de adsorção de mono (c) e multicomponentes (d) (Droguett, 1983).

Os processos de adsorção são sempre exotérmicos, como citado anteriormente. A adsorção física é proveniente de fracas interações entre o adsorvente e o adsorbato (pequenos valores de calor de adsorção), conhecidas como forças de van der Waals; também não há alteração química das moléculas adsorvidas. Já para a adsorção química, ocorre a formação de ligações químicas e são encontrados grandes valores para o calor de adsorção, parâmetro este que indica a intensidade de interação entre o sólido e o gás. Na adsorção física, pode-se formar camadas moleculares sobrepostas, e a força de adsorção vai diminuindo à medida que o número de camadas aumenta. Na adsorção química, forma-se apenas uma camada molecular adsorvida (monocamada) e a força de adsorção diminui à medida que a extensão da superfície ocupada aumenta (Figueiredo e Ribeiro, 1987). Mostra-se na Tabela 1 as principais características para os dois tipos de adsorção, enquanto que na Tabela 2 se apresentam alguns valores de calores de adsorção.

Na Figura 6 se apresenta a natureza da adsorção física e química para um gás diatômico X_2 sobre um metal M.

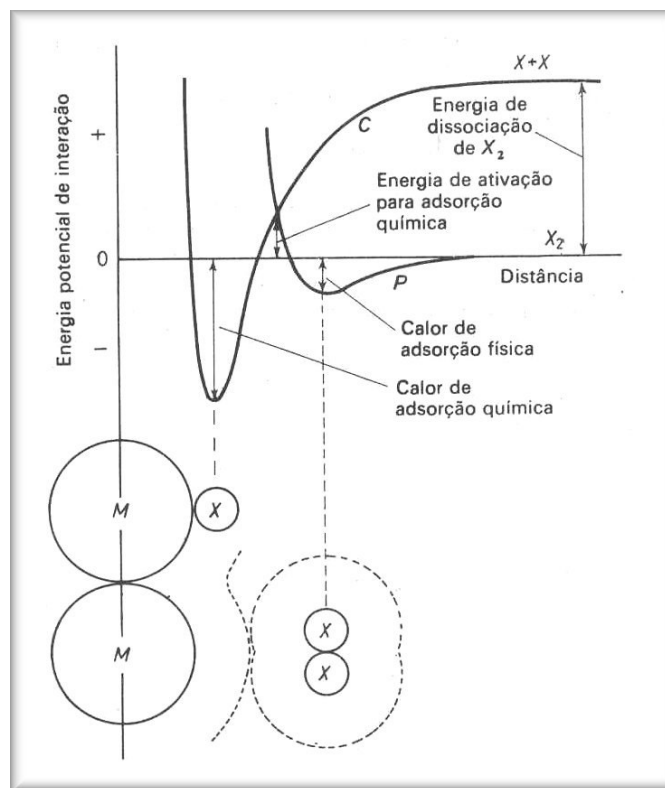


FIGURA 6. Curvas de energia potencial para adsorção química e adsorção física (SHAW, 1975).

A curva P representa a energia de interação física entre M e X_2 . A contribuição negativa de curto alcance (atrativa) ocorre devido às forças dispersivas de London e van der Waals. Também se nota uma contribuição positiva de alcance ainda menor (repulsão de Born), devido à superposição das nuvens eletrônicas. Existe ainda outra contribuição (atrativa) de van der Waals no caso de haver dipolos permanentes envolvidos no processo. A curva C representa a adsorção química, na qual o adsorbato X_2 sofre dissociação a $2X$, esta energia é igual à energia de dissociação de X_2 . Um outro aspecto bastante característico da curva é uma região de mínimo bastante acentuado, representando o calor de adsorção química, situando-se a uma distância menor do que o mínimo da curva de adsorção física. Conclui-se dessas curvas que a adsorção física inicial é um aspecto dos mais importantes na adsorção química.

Se não existisse adsorção física, a energia de ativação para a adsorção química seria igual à energia de dissociação, bastante elevada, das moléculas gasosas de adsorbato. Mas a molécula gasosa do adsorbato sofre primeiro uma adsorção física, o que significa

aproximação da superfície sólida segundo um caminho de baixa energia. A passagem de adsorção física para química ocorre no ponto de interseção das curvas P e C; a energia nesse ponto será igual à energia de ativação para a adsorção química. A intensidade dessa energia de ativação depende, portanto, da forma das curvas de adsorção física e química e varia bastante de sistema para sistema (Shaw, 1975).

Do ponto de vista dos processos de separação, a adsorção envolve duas etapas, representadas na Figura 7:

- a. Etapa de adsorção: onde ocorre a adsorção preferencial de uma ou mais espécies presentes na alimentação do sistema que está sendo tratado;
- b. Regeneração, dessorção ou purga: onde as espécies adsorvidas são removidas do adsorvente, para a recuperação do produto e para a regeneração do adsorvente, que será usado no ciclo seguinte.

TABELA 1. Principais características das adsorções física e química (Cardoso, 1987).

Característica	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de sólido	Ocorre com todos os sólidos	Depende do gás
Tipo de gás	Ocorre com todos os gases	Depende do sólido
Temperatura	Próximo à temperatura de ebulição do gás	Muito maior que a temperatura de ebulição
Cobertura	Geralmente multicamada	Monocamada
Reversibilidade	Reversível	Geralmente irreversível
Energia de ativação	Nula	Maior que zero
Aplicação	Processos de separação Determinação de área específica e distribuição do raio dos poros	Importante etapa em processos catalíticos Determinação de sítios ativos e transformação catalítica

TABELA 2. Calores de adsorção química e física para diferentes adsorventes e adsorbatos (Ciola, 1981).

Adsorbato	Adsorvente	Calor de Adsorção (kcal/mol)	
		Adsorção Química	Adsorção Física
O ₂	Carvão ativo	60	3,7
O ₂	Fe	120	4,0
CO	Fe	17	3,7
CO	Cr ₂ O ₃	12	4,0
H ₂	Cu	11	1,0

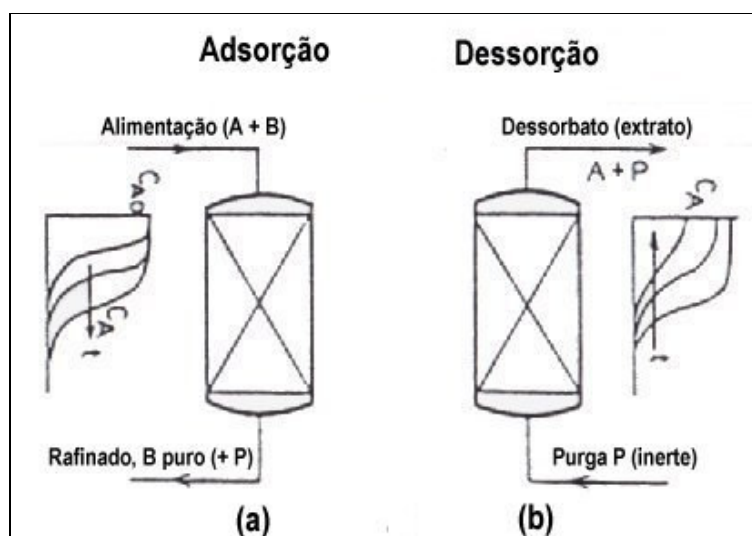


FIGURA 7. Leito fixo de adsorção: (a) Etapa de adsorção; (b) Etapa de dessorção (Ruthven, 1984).

Durante a etapa de adsorção, o adsorbato é retido sobre a superfície do adsorvente, e a fase não adsorvida, que deixa a coluna, é chamada de refinado. Na etapa de regeneração ou dessorção, também conhecida como purga, utiliza-se geralmente um gás de arraste inerte, e a fase recuperada (que deixa a coluna) é chamada de extrato.

Como a adsorção é um fenômeno exotérmico, a dessorção deve ser efetuada pelo aumento da temperatura ou redução da pressão parcial ou através da combinação do incremento da temperatura e diminuição da pressão (Ruthven, 1988).

Dependendo do processo de adsorção, pode-se ter um ou mais tipos de métodos de regeneração do adsorvente. Os processos mais comuns são os processos TSA (ciclos de adsorção/dessorção com variação da temperatura), PSA (ciclos de adsorção/dessorção com variação da pressão), a regeneração através de purga com gás inerte (onde um gás inerte percola o leito) e a regeneração utilizando um agente de deslocamento (uso de solventes para a recuperação do adsorbato).

O processo TSA - Temperature Swing Adsorption - consiste em ciclos de adsorção/dessorção variando-se a temperatura de cada etapa. A adsorção é realizada a baixas temperaturas. Uma vez concluída a etapa de adsorção, ou seja, o adsorvente encontra-se saturado pelo adsorbato, a regeneração se dá pela percolação do leito com um gás de purga a uma temperatura mais elevada. As principais limitações deste método são o envelhecimento do adsorvente pelo efeito da temperatura e o tempo necessário para ocorrer os ciclos de aquecimento-esfriamento, os quais requerem algumas horas. O TSA é usado quase que

exclusivamente para purificações de correntes com pequenas quantidades de impurezas (Ruthven, 1984).

O processo PSA – *Pressure Swing Adsorption* - também consiste em ciclos de adsorção/dessorção, porém variando-se a pressão de cada etapa. A principal característica do processo PSA é que, durante o passo de regeneração, as espécies preferencialmente adsorvidas são removidas através da redução da pressão total, preferivelmente ao aumento de temperatura, purga com gás inerte ou um agente de deslocamento. Este processo é usado somente quando a regeneração não é fácil; por exemplo, quando uma elevada temperatura no TSA pode causar dano ao(s) produto(s) e/ou ao adsorvente.

Na purga com gás inerte, o leito é regenerado à pressão e temperatura constantes, através da percolação do leito com um gás inerte. Este método de regeneração é usado somente quando as espécies estão fracamente adsorvidas, senão o volume de purga necessário torna-se bastante elevado.

Um outro método de regeneração do adsorvente ocorre através do deslocamento do adsorbato com uma outra substância que seja preferencialmente adsorvida, por possuir maior afinidade com o adsorvente. A vantagem desse método é dispensar o emprego de temperaturas elevadas, entretanto deve-se levar em conta as técnicas posteriores de separação entre adsorbato e dessorvente.

Na Tabela 3 se apresenta um breve resumo das vantagens e das desvantagens dos diferentes métodos de regeneração do adsorvente.

TABELA 3. Fatores que governam a escolha do método de regeneração do adsorvente (Ruthven, 1988).

Método	Vantagem	Desvantagem
TSA	Bom para espécies fortemente adsorvidas; O dessorbato pode ser recuperado com elevada pureza. Pode ser usado tanto para gases quanto para líquidos.	Envelhecimento precoce do adsorvente. Inconveniente para ciclos rápidos.
PSA	Bom quando as espécies estão fracamente adsorvidas e requer-se elevada pureza dos produtos. Quando usa-se ciclos rápidos, melhora-se a eficiência do adsorvente.	Pressões muito baixas podem ser necessárias, encarecendo o processo. A energia mecânica apresenta maior custo que a energia térmica. O dessorbato recuperado apresenta baixa pureza.
Purga com gás inerte	O sistema funciona com pressão e temperatura constantes. Bom para espécies fortemente adsorvidas.	Necessita-se de grande volume de purga.
Deslocamento químico com dessorvente	Evita-se riscos de reações de craqueamento durante a regeneração; Evita-se envelhecimento térmico do adsorvente.	Necessita-se da separação e recuperação do produto.

II.3. Isotermas de adsorção

Na literatura existem centenas de isotermas de adsorção, medidas sobre uma variedade de sólidos (Gregg e Sing, 1982). A IUPAC, (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) baseada na classificação de Brunauer, Deming, Deming e Teller - também Souza, J. R. *Dissertação de Mestrado – UFRN/PPGEQ/ANP PRH 14*

conhecida como classificação BDDT, BET ou simplesmente classificação de Brunauer - definiu uma classificação baseada em seis tipos de isotermas conforme apresentado na Figura 8. No eixo das ordenadas é mostrada a concentração do adsorbato na fase sólida enquanto que no eixo das abscissas temos a pressão normalizada (p/p_0) do adsorativo, variando de 0 (zero) a 1 (um).

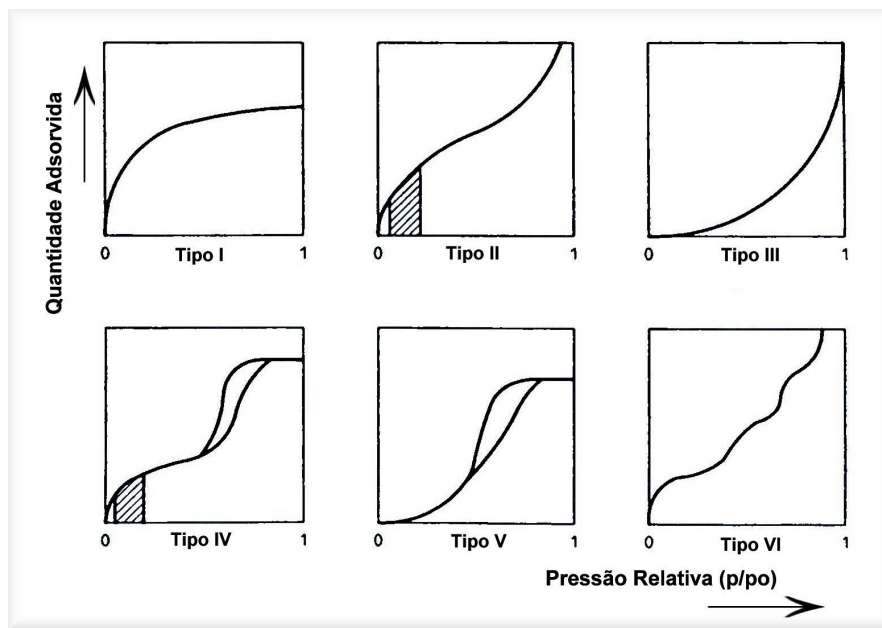


FIGURA 8. Classificação de isotermas segundo a IUPAC e faixas típicas do método BET nas áreas hachuradas (ISO 9277, 1995).

As isotermas do tipo I são características de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas. A superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para a adsorção adicional.

As isotermas do tipo II ocorrem usualmente em pós não porosos ou com sólidos que possuem macroporos. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.

As isotermas do tipo III (bastantes raras), apresentam uma adsorção inicialmente lenta, decorrente das fracas forças de adsorção, entretanto à medida que a área ocupada aumenta, a taxa de adsorção também aumenta, ocorrendo a formação de multicamadas. Outras características deste tipo de isoterma são as fortes interações adsorbato-adsorbato, quando comparada com as interações adsorbato-adsorvente.

As isotermas do tipo IV e V, ocorrem com adsorventes mesoporosos. A inflexão (a menores valores de p/p_0) corresponde à cobertura de uma monocamada. A segunda inflexão mostra a adsorção devido à condensação capilar, efeito este que provoca a histerese, ou seja, as curvas de adsorção são diferentes das curvas de dessorção, não existindo a reversibilidade no processo.

Nas isotermas do tipo VI a pressão em que a adsorção ocorre, representa dependência das interações superfície-adsorbato, no caso do sólido ser energeticamente uniforme. A adsorção ocorre camada a camada (multicamada). Estas isotermas são obtidas com adsorventes de superfícies não porosas e uniformes.

Esta classificação é bastante útil, uma vez que a capacidade de adsorção é uma das mais simples técnicas para a caracterização de materiais. Entretanto, a informação derivada desta capacidade de medição geralmente fornece somente uma estimativa da pureza e/ou evidência de consistência com uma estrutura conhecida, além de possibilitar a diferenciação entre distintas estruturas (Ruthven, 1998).

II.4. Modelos de adsorção

II.4.1. Modelo de Brunauer, Emmett e Teller

Estes autores desenvolveram um modelo com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores sobre sólidos. O modelo assenta-se nas seguintes hipóteses:

- a) Em todas as camadas exceto na primeira o calor de adsorção é igual ao calor molar de condensação q_L ;
- b) Em todas as camadas exceto na primeira as condições de evaporação-condensação são idênticas;
- c) Quando $p = p_0$ o adsorbato condensa do seio do fluido para a superfície do sólido e o número de camadas adsorvido é infinito.

II.4.1.1. Determinação da área específica: Método de BET

O método consiste em obter a capacidade da monocamada, q_m , a partir da isoterma de adsorção física, determinada experimentalmente. Recomenda-se o a adsorção do

nitrogênio a 77 K, exceto para sólidos que apresentam área específica muito baixa (menor que 5 m²/g). Obtêm-se geralmente isotermas do tipo I ou II segundo a classificação IUPAC.

A forma mais conveniente para aplicar a Equação de BET aos dados experimentais faz uso da Equação (2). Nesta Equação p/p_o representa a pressão relativa, q a quantidade adsorvida, q_m a capacidade da monocamada.

$$\frac{p/p_o}{q(1-p/p_o)} = \frac{1}{q_m c} + \frac{c-1}{q_m c} (p/p_o) \quad (2)$$

A constante c da Equação de BET está relacionada ao calor de adsorção da rede E_r , dado pela Equação 3, onde R é a constante universal dos gases e T é a temperatura do nitrogênio líquido, E_I e E_L são os calores de adsorção na primeira camada e o calor de condensação respectivamente.

$$E_R = E_I - E_L = RT \ln c \quad (3)$$

O gráfico de $(p/p_o)/n(1-p/p_o)$ contra (p/p_o) , deve ser uma linha reta com coeficiente angular dado pela Equação (4) e interceptação dada pela Equação (5). Quando solucionadas simultaneamente, as equações (4) e (5) resultam em (6) e (7).

$$s = \frac{(c-1)}{q_m c} \quad (4)$$

$$i = \frac{1}{q_m c} \quad (5)$$

$$q_m = \frac{1}{s+i} \quad (6)$$

$$c = \frac{s}{i} + 1 \quad (7)$$

Uma vez que n_m representa a quantidade de moléculas de nitrogênio (a uma temperatura de 77 K) que devem ser condensadas para cobrir a superfície com uma camada monomolecular, a área específica do sólido será dada pela Equação (8).

$$S_{BET} = q_m L a_m \quad (8)$$

Onde S_{BET} é a área específica (m²/g), L a constante de Avogadro (6,02 x 10²³ mol⁻¹), n_m a capacidade da monocamada (mol/g) e a_m a área da molécula de adsorbato empregada para realizar a adsorção (m²), usualmente o N₂ a 77 K. O valor de a_m pode ser encontrado com o auxílio da Equação (9).

$$a_m = f \left(\frac{M}{\rho_L L} \right)^{2/3} \quad (9)$$

Inserindo na Equação (9) o valor do fator de empacotamento $f = 1,091$, a densidade do nitrogênio a 77 K, $\rho = 0,81 \text{ gcm}^{-3}$, obtemos a_m para o N_2 igual a $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$.

Dentre os demais modelos de adsorção existentes, faremos uma breve revisão sobre os seguintes:

- Modelo de Langmuir;
- Modelo de Freundlich;
- Modelo de Langmuir-Freundlich;
- Modelo de Toth;
- Extensão do modelo de Langmuir.

II.4.2. Modelo de Langmuir

O modelo mais simples do ponto de vista teórico para a adsorção em monocamada é sem dúvida o modelo de Langmuir (Ruthven, 1984). Este modelo baseia-se nas seguintes suposições:

1. As moléculas são adsorvidas em um número bem definido e localizado de sítios;
2. Cada sítio pode adsorver somente uma molécula de adsorbato;
3. Todos os sítios são energeticamente equivalentes;
4. Não existem interações entre as moléculas adsorvidas;

Considerando a troca de moléculas entre a fase adsorvida e a gasosa, temos:

$$\text{Taxa de adsorção} \quad k_a C(1 - \Theta) \quad (10)$$

$$\text{Taxa de dessorção} \quad k_d \Theta \quad (11)$$

Assumindo o equilíbrio (a taxa de adsorção igual à taxa de dessorção) podemos igualar a Equação (10) a Equação (11) para obtermos a Equação (12). A Equação (12) também pode ser escrita na forma dada pela Equação (13).

$$\frac{\Theta}{1 - \Theta} = \frac{k_a}{k_d} C = bC \quad (12)$$

$$\Theta = \frac{q}{q_m} = \frac{bC}{1+bC} \quad (13)$$

Onde:

C é a concentração do adsorbato (mg/L), $b = \frac{k_a}{k_d}$ é a constante de equilíbrio de adsorção, Θ é

a fração de cobertura, q é a concentração do sorbato (mg/g) e q_m (mol/g) é o limite de saturação da monocamada. A Equação (13) pode ser re-arranjada de modo a fornecer a Equação (14). Invertendo esta Equação e realizando algumas operações algébricas obtemos a Equação (15). Esta última Equação pode ainda ser escrita como (16).

$$q = \frac{q_m C}{b + C} \quad (14)$$

$$\frac{1}{q} = \frac{b + C}{q_m C} = \frac{b}{q_m C} + \frac{C}{q_m C} \quad (15)$$

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{b}{q_m} \right) \frac{1}{C} + \frac{1}{q_m} \quad (16)$$

A Equação (16) apresenta analogia com a Equação de uma reta “y = mx+c”. Logo plotando o gráfico de 1/q contra 1/C, teremos o valor de 1/q_m (interceptação do gráfico com o eixo x) e o valor de b/q_m será dado pela inclinação da curva.

II.4.3. Modelo de Freundlich

O ajuste de Freundlich para dados de equilíbrio é dado pela Equação (17), onde os parâmetros K e n indicam respectivamente a capacidade e a intensidade da energia de adsorção.

Este modelo é bastante geral e assume que o calor de adsorção varia exponencialmente com a fração de cobertura superficial (Buarque, 1999 *apud* Sips, 1948).

Aplicando-se o logaritmo e suas propriedades a Equação (17) se obtém a Equação (18) que pode ser re-escrita como (19).

$$q = KC^n \quad (17)$$

$$\log(q) = \log(K) + \log(C^n) \quad (18)$$

$$\log(q) = n \log(C) + \log(K) \quad (19)$$

A Equação (19) apresenta uma analogia com a Equação de uma reta “ $y = mx+c$ ”. Logo plotando um gráfico de $\log(q)$ contra $\log(C)$, obteremos os valores dos parâmetros do modelo.

II.4.4. Modelo de Langmuir-Freundlich

O modelo de Langmuir-Freundlich, apresentado na Equação (20), é um modelo que une a Equação de Langmuir com o modelo de potência de Freundlich, para tentar representar de uma melhor forma os dados experimentais. Os parâmetros q e q_m representam a quantidade adsorvida e a capacidade da monocamada respectivamente, b e d são constantes do modelo e C a concentração do adsorbato na superfície do sólido.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC^d}{1+bC^d} \quad (20)$$

Percebe-se na Equação (20) que quando o valor de d for igual à unidade, a Equação passa a representar o modelo de Langmuir.

II. 4.5. Modelo de Toth

A isoterma de Toth apresenta aplicações práticas por ser muito simples. O autor desenvolveu esta isoterma para ser aplicada em adsorventes com superfícies heterogêneas, onde o potencial de adsorção varia em função da cobertura. Na Equação 21 se mostra a Equação de Toth, onde q é a capacidade adsorvida, C é a concentração do adsorbato, q_m , b e d são parâmetros do modelo.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC}{\left[1+(bC)^d\right]^{1/d}} \quad (21)$$

II. 4.6. Extensão do Modelo de Langmuir

Proposto por Yao (2000), este modelo representado pela Equação (22) inclui um terceiro parâmetro no modelo de Langmuir. O citado autor através deste modelo, correlacionou muito bem dados de equilíbrio para a adsorção de CH₄ e C₂H₆ em carvão ativado.

$$\frac{q}{q_m} = \frac{bC}{1 + bC + d\sqrt{bC}} \quad (22)$$

II.5. Classificação de tamanho de poros: microporos, mesoporos e macroporos

Os sólidos apresentam diversos tipos de poros. Estes poros podem variar em tamanho e forma em um mesmo material e entre um sólido e outro. Uma conveniente classificação de poros baseado em sua largura foi inicialmente proposta por Dubinin e atualmente é adotada pela IUPAC (Gregg e Sing, 1982).

A base desta classificação reside no fato de que cada faixa de tamanho de poro corresponde a um efeito característico manifestado na isoterma de adsorção. Nos microporos, as interações potenciais são significativamente mais elevadas do que nos poros mais largos devido à proximidade com as paredes. A quantidade adsorvida (a uma dada pressão relativa) é correspondentemente aumentada. Nos mesoporos a condensação capilar faz com que apareçam as histereses. Na faixa dos macroporos, os poros são tão largos que não se consegue tirar conclusões confiáveis da isoterma. Na Tabela 4 apresenta-se a classificação IUPAC para tamanhos de poros.

TABELA 4. Classificação IUPAC de poros de acordo com sua largura (Kärger e Ruthven, 1991).

	Largura
Microporos	Menor que 20 Å (2 nm)
Mesoporos	Entre 20 e 500 Å (2 nm e 50 nm)
Macroporos	Maior que 500 Å (50 nm)

II.6. Adsorventes industriais

Em princípio, todos os materiais porosos podem ser usados como adsorventes para purificação e separação de gases. Argilas calcinadas, óxido de ferro, bauxita calcinada e equivalentes têm usos comerciais como adsorvente. Na Tabela 5 se mostra aplicações de alguns adsorventes.

Os adsorventes sintetizados para uso comercial normalmente são partículas de pequeno diâmetro. Visto que os processos de adsorção são geralmente realizados em leito fixo, o uso de partículas finas é indesejável, causando problemas de empacotamento e perda de carga. Para contornar esta e outras dificuldades, o adsorvente é comercializado na forma de aglomerados macroporosos com ou sem forma definida, denominados *pelets*. Este material apresenta dimensões, porosidade e resistência mecânica conveniente ao processo onde deve ser usado. Pelo menos três diferentes processos para formação de *pelets* são de uso comum: a extrusão, onde se obtém *pelets* cilíndricos, a granulação para a obtenção de *pelets* esféricos e os processos combinados, envolvendo extrusão seguida de laminação. Geralmente uma argila ligante é adicionada para ajudar a aglomeração dos cristais e também para obter-se resistência física satisfatória. (Ruthven, 1984).

TABELA 5. Aplicações e produção anual dos principais adsorventes industriais (Yang, 1984).

Adsorvente	Produção anual USA (ton métrica)	Maiores usos
Carvão ativado	90.000	Remoção de gases não polares e vapores orgânicos; purificação de H ₂
Zeólita:		Secagem; purificação de H ₂ ;
Sintética	30.000	purificação de ar; separação (N ₂ -
Natural	250.000	O ₂) do ar; separações baseadas na forma e tamanho da molécula.
Sílica gel	150.000	Secagem; cromatografia em fase gasosa.
Alumina ativada	25.000	Secagem; cromatografia em fase gasosa.

II.6.1. Peneiras moleculares

Peneiras moleculares são zeólitas e/ou outros materiais microporosos, naturais ou sinteticamente produzidos, apresentando como característica básica poros e cavidades cristalinas de dimensões uniformes. As peneiras moleculares são extensamente usadas nos processos de adsorção por apresentarem uma grande seletividade.

II.6.1.1. Síntese de peneiras moleculares comerciais

A manufatura de peneiras moleculares usadas como adsorventes envolve os passos mostrados na Figura 9. Uma variedade de materiais de partida podem ser usados. No processo hidrogel, os reagentes são adicionados a um reator na forma solúvel como silicato de sódio e aluminato de sódio, enquanto no processo de conversão de argilas a alumina é oriunda de um argilo mineral. A formação da zeólita desejada depende do controle de variáveis como o pH, a temperatura, a concentração, a velocidade e ordem de adição dos reagentes. Uma vez que a temperatura requerida no processo é freqüentemente acima da temperatura de ebulição da solução, elevadas pressões de operação são autogeradas quando estas são sintetizadas em autoclave. Durante a síntese de algumas zeólitas, faz-se o uso de amins quartenárias que atuam como *templates*, visando à obtenção de cavidades com formas e tamanhos desejados. A obtenção do material prossegue com uma filtração para remover os cristais de zeólitas do licor de síntese. As formas iônicas são preparadas através da troca iônica na solução aquosa. As formas iônicas são preparadas através da troca iônica na solução aquosa.

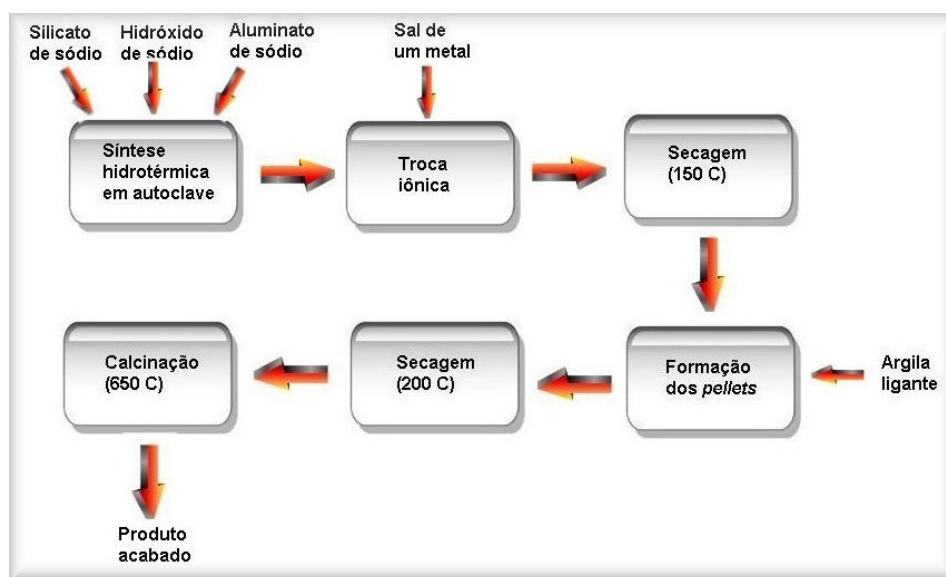


FIGURA 9. Passos da manufatura de um adsorvente peletizado (Ruthven, 1984).

II.6.1.1.1. Peletização

As peneiras moleculares sintetizadas apresentam cristais muito pequenos (geralmente entre 1 e 10 μm) e para preparar um adsorvente útil e de fácil manipulação, estes cristais devem estar aglomerados em *pellets* macroporoso de dimensões convenientes, boa porosidade e resistência mecânica.

Um *pelet* oferece duas resistências difusionais distintas para a transferência de massa: a resistência difusional no microporo para cada cristal da zeólita e a resistência difusional dos poros extracristalinos. Uma baixa resistência à transferência de massa é normalmente desejada, necessitando-se de um pequeno tamanho de cristal para minimizar a resistência difusional intracristalina. Entretanto o diâmetro do macroporo é também determinado pelo tamanho dos cristais, e se estes são muito pequenos a difusividade no macroporo também será reduzida. A resistência no macroporo pode ser reduzida pela redução do tamanho da partícula (*pellet*), mas deve-se levar em consideração o incremento da perda de carga durante o processo de adsorção em colunas empacotadas, (Ruthven 1984). Na Figura 10 se apresenta um *pellet* com as três principais resistências à transferência de massa.

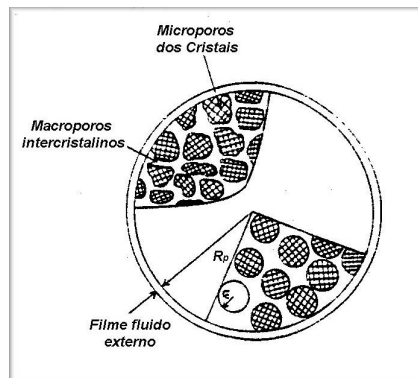


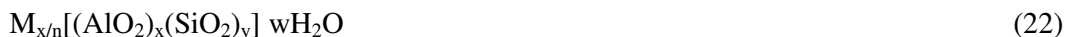
FIGURA 10. Diagrama esquemático de um pellet de um adsorvente mostrando as três principais resistências à transferência de massa. Nesta representação R_p é o raio do *pellet* e r_c é o raio do cristal (Ruthven, 1984).

Diferentes mecanismos de difusão ocorrem no poro de acordo com sua classificação IUPAC. A difusão no microporo é dominada pelas interações entre a difusão da molécula e a parede do poro. Fatores estéricos são importantes e a difusão é um processo ativado, ocorrendo com uma seqüência de “saltos” entre regiões de potencial energético relativamente baixo (sítios). A difusão neste regime é conhecida como difusão intracristalina ou difusão no microporo (Kärger e Ruthven, 1991).

Dentro do macroporo a superfície é relativamente menor. A difusão ocorre principalmente no *bulk* ou por difusão molecular, uma vez que as colisões entre as moléculas ocorrem com mais frequência do que a colisão destas com a parede do poro. Nos mesoporos a difusão de Knudsen é geralmente a mais importante, entretanto ela também tem contribuições da difusão na superfície e dos efeitos de capilaridade.

II.6.2. Zeólitas

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos construídos pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo TO_4 ($T = Si$ ou Al) unidos entre si através de átomos de oxigênio (Breck, 1974, Giannetto, 1990). A fórmula estrutural genérica de uma zeólita pode ser representada pela Equação 22. Quando tetraedros de Si e Al são conectados para formar a rede cristalina, gerando uma carga negativa associada a cada átomo de Al, visto que este possui valência III, estas cargas negativas são balanceadas por cátions, gerando estruturas eletricamente neutras (Davis, 1991). Os cátions mais comuns são os de metais alcalinos, alcalinos terrosos, terras raras, amônio e prótons.



Onde: M = cátion de valência n

(x + y) = número total de tetraedros por cela unitária

w = número de moléculas de água (ou outra molécula) adsorvida

A propriedade de troca iônica, presente nas zeólitas, pode ser usada diretamente (zeólitas como trocadores de íons) ou indiretamente (modificações na atividade catalítica, estabilidade e capacidade de adsorção de gases) (Townsend e van Bekkun, 1991). Os processos de troca iônica podem ser influenciados pela natureza, tamanho e carga dos cátions, pela temperatura, pela concentração do cátion em solução, pelo solvente e pela estrutura da zeólita a ser trocada (Breck, 1974, Townsend e van Bekkun, 1991).

Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura microporosa, que faz com que este materiais apresentem uma superfície interna extremamente grande, quando comparada com sua superfície externa (Sousa-Aguiar e Barros, 2001). Este efeito também é responsável por uma propriedade muito importante, a de seletividade de forma. Esta pode

atuar impedindo a formação de um determinado intermediário volumoso e conseqüentemente do respectivo produto (seletividade de forma ao intermediário) e, por último, dificultando a saída de um determinado produto por problemas de difusão (seletividade de forma ao produto). As zeólitas podem também, ser classificadas de acordo com o diâmetro dos poros: zeólitas de poros muito grandes ($d > 9 \text{ \AA}$), zeólitas com poros grandes ($6 \text{ \AA} < d < 9 \text{ \AA}$), zeólitas de poros médios ($5 \text{ \AA} < d < 6 \text{ \AA}$), e finalmente zeólitas com poros pequenos ($d < 5 \text{ \AA}$) (Giannetto, 1990).

Os tetraedros TO_4 unem-se para formar poliedros, conhecidos como unidades secundárias de construção, através das quais formam-se as diferentes estruturas cristalinas das zeólitas. Na Figura 11 se apresenta o caso específico onde tetraedros do tipo TO_4 formam octaedros truncados (cavidade sodalita ou cavidade β), a partir dos quais formam-se as estruturas sodalita, zeólita A e faujasita.

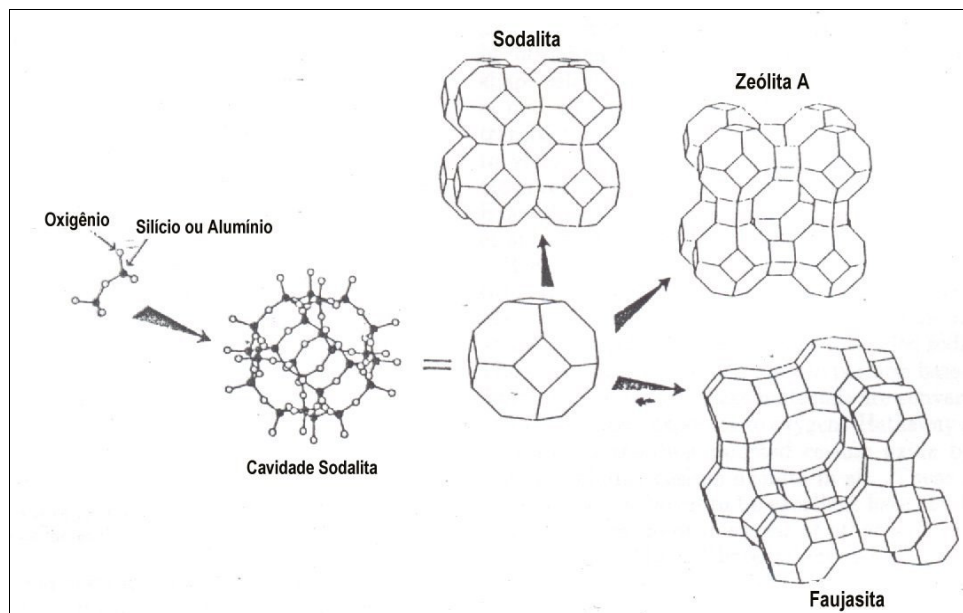


FIGURA 11. Celas unitárias da sodalita, zeólita A e faujasita, formadas a partir da cavidade sodalita (Davis, 1991).

Através da estrutura de uma zeólita, podemos definir sua aplicação industrial, seja nos processos físicos de separação, seja nos processos químicos de refino e petroquímicos. Outros fatores importantes a serem levados em conta são o tamanho e a forma dos canais e as dimensões das moléculas dos reagentes e produtos que se difundem no interior das zeólitas.

II.6.2.1. Zeólita 5A

A zeólita 5A apresenta canais com aproximadamente cinco angstroms de dimensão. Esta peneira molecular adsorve moléculas que apresentam diâmetro crítico menor que 5 angstroms. É usada para separar n-parafinas de parafinas ramificadas e hidrocarbonetos

cíclicos, devido à propriedade de adsorção seletiva. Na Figura 12 se mostra a estrutura da zeólita 5A.

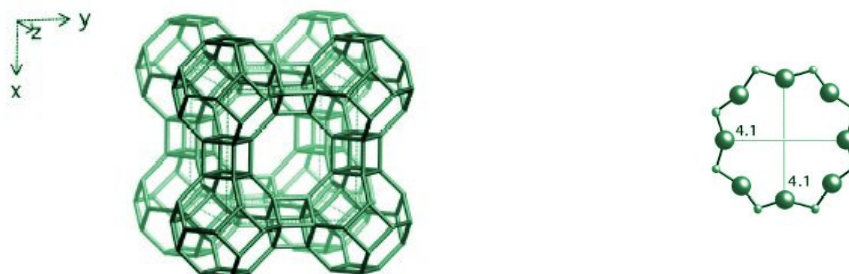


FIGURA 12. Estrutura da zeólita 5A e detalhe com dimensões de sua principal cavidade

II.6.2.2. Zeólita 13X

A zeólita 13X apresenta diâmetro de poro de aproximadamente 10 angstroms. Moléculas de clorofórmio, tetracloreto de carbono e benzeno podem ser adsorvidas na peneira molecular 13X. Comercialmente é usada para secagem de ar (remoção simultânea de H_2O e CO_2), purificação de gás natural (remoção de H_2S e mercaptanas). Na Figura 13 temos a estrutura da zeólita 13X.

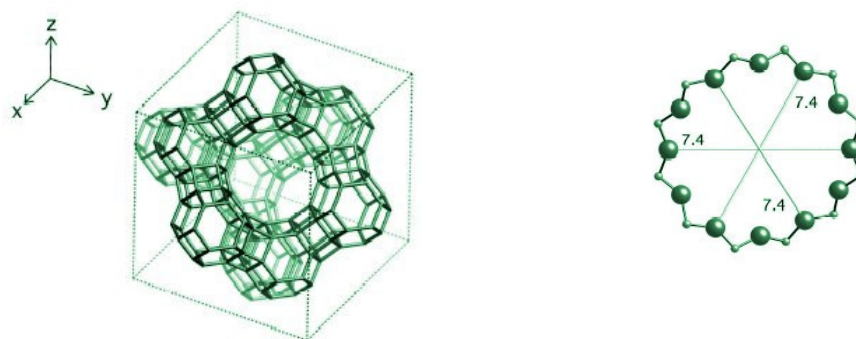


FIGURA 13. Estrutura da zeólita 13X e detalhe com dimensões de sua principal cavidade

II.6.3. Carvão ativo e peneiras moleculares de carbono (CMS)

O carvão ativo pode ser produzido de várias formas que levam à obtenção de materiais com distribuição de poros e áreas superficiais distintas. Para adsorção em fase líquida, geralmente usam-se materiais com faixas de distribuição de poros relativamente

grandes, e estes materiais podem ser sintetizados tanto pelos procedimentos de ativação térmica quanto de ativação química, para obter-se uma ampla faixa de materiais carbonáceos. O carvão ativo utilizado para adsorção em fase gasosa geralmente apresenta pequenos poros, abrangendo inclusive a faixa de microporos. Estes adsorventes na maioria das vezes são obtidos de frações pesadas de compostos de carbono, tais como o carvão betuminoso, através do método de ativação térmica. A manufatura do carvão ativo usado pela Bergbau-Forschung GmbH pode ser acompanhada através da Figura 14, onde CMS H₂ é uma peneira molecular de carbono usado para purificação de H₂ e CMS N₂ é uma peneira molecular de carbono usado para obtenção de N₂ a partir do ar.

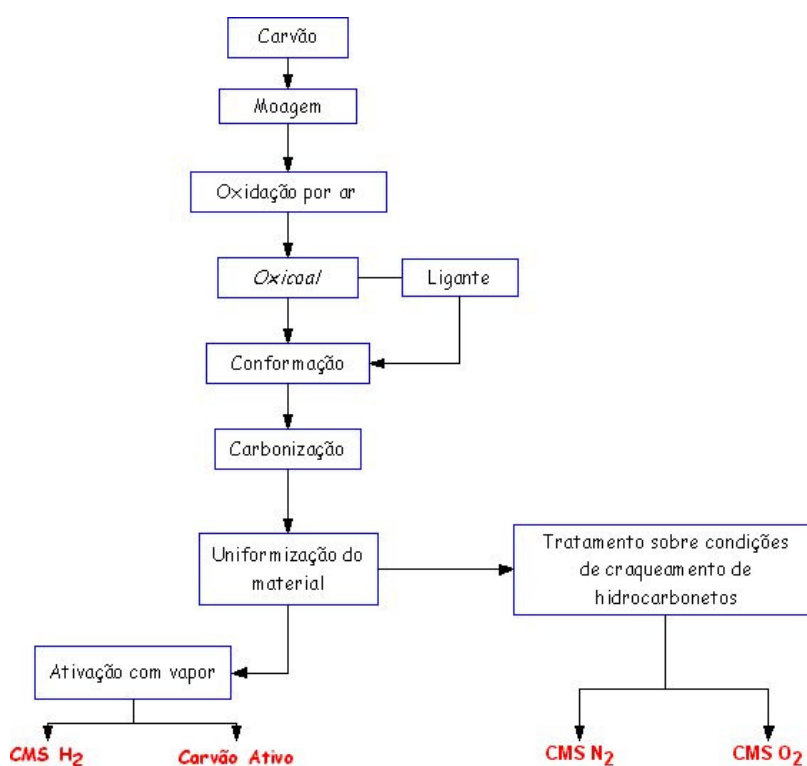


FIGURA 14. Manufatura de peneira molecular de carbono (Yang, 1987).

II.7. O gás natural

O gás natural, é uma mistura de hidrocarbonetos onde o CH₄ é o principal componente, é um combustível inodoro e de queima mais limpa que os demais combustíveis fósseis tradicionais, ou seja, durante a queima não libera tantos poluentes quantos os demais combustíveis fósseis. Assim como o petróleo, ele é o resultado da transformação de matéria orgânica que existiu em nosso planeta na pré-história. É uma das fontes de energia mais

Souza, J. R. Dissertação de Mestrado – UFRN/PPGEQ/ANP PRH 14

populares atualmente. É usado para aquecimento, resfriamento, produção de eletricidade e possui também inúmeras aplicações na indústria. Cada vez mais o gás natural vem sendo usado em combinação com outros combustíveis para aumentar seu desempenho e diminuir a poluição ambiental.

O gás natural como é produzido, associado ao petróleo ou não associado, pode conter contaminantes classificados segundo dois tipos básicos: inertes e gases ácidos. Os inertes, sempre presentes no gás, são o nitrogênio e o vapor de água. Os gases ácidos, assim chamados por formarem uma solução de características ácidas quando na presença de água livre, englobam o gás carbônico (CO_2) e os compostos de enxofre, a saber: gás sulfídrico (H_2S), mercaptanas (R-SH), sulfeto de carbonila (COS) e dissulfeto de carbono (CS_2). Na Tabela 6 se mostra a composição típica do gás de Guamaré-RN após os devidos processos de tratamento.

O gás natural deve ser submetido a processos de remoção ou redução dos teores de contaminantes para atender as especificações de mercado, segurança, transporte ou processamento posterior. As especificações mais frequentes estão relacionadas com:

- a) Teor máximo de compostos de enxofre;
- b) Teor máximo de dióxido de carbono;
- c) Teor máximo de água ou ponto de orvalho em relação à água;
- d) Ponto de orvalho em relação aos hidrocarbonetos;
- e) Teor de sólidos;
- f) Poder calorífico.

TABELA 6. Composição do gás natural tratado em Guamaré (Fernandes Jr., 1999).

Composição do gás de Guamaré		
Nomenclatura	Fórmula	%
Metano	CH_4	76,15
Etano	C_2H_6	10,64
Propano	C_3H_8	5,88
Butano	C_4H_{10}	2,44
Pentano	C_5H_{12}	0,87
Hexano	C_6H_{14}	0,30
Heptano	C_7H_{16}	0,10
Octano	C_8H_{18}	0,01
Nitrogênio	N_2	1,38
Gás Carbônico	CO_2	2,32

II.7.1. Regulamentação

A Agência Nacional do Petróleo – ANP em sua portaria nº 128, de 28 de agosto de 2001, aprova o Regulamento Técnico ANP nº 3/2001 e o anexo a esta portaria, que estabelece a especificação do gás natural, de origem nacional ou importado, a ser comercializado no país. Na Tabela 7 encontram-se estas especificações para o gás natural.

O tratamento do gás, ou condicionamento, visando apenas a remoção de compostos de enxofre denomina-se dessulfurização; quando se visa a remoção de gases ácidos, utiliza-se o nome genérico de “adoçamento” (redução de corrosividade).

TABELA 7. Especificações para o gás natural de origem nacional e/ou importado a ser comercializado no Brasil segundo a portaria 128 ANP^{(1). (2)}

CAPACIDADE	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO			
		Norte ⁽⁵⁾	Nordeste	Sul, Sudeste, Centro-Oeste	ASTM	ISO		
Poder calorífico superior ⁽³⁾	kJ/m ³	36.600 a 41.200	38.100 a 46.000		D 3588	6976		
	kWh/m ³	10,17 a 11,44	10,58 a 12,78					
Índice de Wobbe ⁽⁴⁾	kJ/m ³	40.800 a 47.300	49.600 a 56.000		-	6976		
Metano, mín.	% vol	68,0	86,0		D 1945	6974		
Etano, máx.	% vol	12,0	10,0					
Propano, máx.	% vol	3						
Butano e mais pesados, máx.	% vol	1,5						
Oxigênio, máx.	% vol	0,8	0,5					
Hidrogênio	% vol	Anotar						
Inertes (N ₂ + CO ₂), máx.	% vol	18,0	5,0	4,0				
Nitrogênio, máx.	% vol	2,0						
Enxofre Total, max.	mg/m ³	70					D 5504	6326-5
Gás Sulfídrico (H ₂ S), máx.	mg/m ³	10,0	15,0	10,0			D 5504	6326-3
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx.	°C	-39	-39	-45	D 5454	-		
Hidrocarbonetos líquidos	mg/m ³	Anotar			-	6570		

Observações:

(1) O gás natural deve estar tecnicamente isento de traços visíveis de partículas sólidas e líquidos.

- (2) Limites especificados são valores referidos a 273,15 K (0 °C) e 101,325 kPa (1 atm) em base seca, exceto ponto de orvalho.
- (3) O poder calorífico de referência de substância pura empregado neste Regulamento Técnico encontra-se sob condições de temperatura e pressão equivalentes a 273,15 K, 101,325 kPa, respectivamente em base seca.
- (4) O índice de Wobbe é calculado empregando o Poder Calorífico Superior em base seca. Quando o método ASTM D 3588 for aplicado para a obtenção do Poder Calorífico Superior, o índice de Wobbe deverá ser determinado pela fórmula constante do Regulamento Técnico da ANP.
- (5) Os limites para a região Norte se destinam às diversas aplicações exceto veicular e para esse uso específico devem ser atendidos os limites equivalentes à região Nordeste.

O vapor de água, embora por si só seja classificado como inerte, no que se refere à corrosão, ao condensar em linhas ou equipamentos na presença de gases ácidos ou hidrocarbonetos pode causar inconvenientes, tais como corrosão e formação de hidratos, além de reduzir a capacidade das linhas de transferência, mediante a formação de incrustações que diminuem o diâmetro da tubulação, aumentando assim a perda de carga. A remoção de água ou desidratação é a forma mais eficiente de combater tais problemas, muito embora existam soluções alternativas que em alguns casos se aplicam melhor que a desidratação.

II.8. Compostos sulfurosos

II.8.1. A ocorrência de enxofre em algumas matérias-primas

Compostos de enxofre ocorrem em quase todas as matérias-primas usadas para a produção de energia, isto é, em gás natural, óleos crus e carvão. No que concerne ao gás natural, encontramos em sua composição gás sulfídrico e compostos orgânicos de enxofre. O teor de gás sulfídrico encontrado em diferentes reservatórios de gás é função da idade e da composição da rocha presente no mesmo. A presença de rochas contendo CaSO_4 ou FeS , nestes reservatórios causam incremento na quantidade de gás sulfídrico em gás natural. A quantidade de H_2S em gás natural varia de traços a 50 % em volume. Em geral é menor que 1 % em volume (Wieckowska, 1995 *apud* Molenda, 1974).

Em óleos crus o enxofre ocorre na forma de compostos orgânicos, onde podemos citar as mercaptanas, sulfetos e tiofenos. A quantidade de enxofre encontrada em óleos crus varia de algumas centenas de ppm a 7 % em peso (Wieckowska, 1995 *apud* Kajdas, 1979).

O enxofre encontrado em carvão ocorre tanto na forma orgânica quanto na forma inorgânica. O enxofre inorgânico apresenta-se principalmente na forma de sulfatos e piritas. A quantidade de enxofre mineral é negligenciável e normalmente não excede 0,2 % (Wieckowska, 1995 *apud* Roga et al, 1955).

II.8.2. Gás sulfídrico - H₂S

II.8.2.1. Informações gerais

O H₂S, também conhecido como gás sulfídrico, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio sulfurado, ácido hidro-sulfúrico ou sulfeto de diidrogênio é um gás incolor, mais pesado do que o ar, com odor desagradável de ovos podres.

O H₂S pode ser usado na produção de diversos sulfetos inorgânicos, ácido sulfúrico, compostos orgânicos sulfurosos, enxofre elementar, etc.

O gás sulfídrico é um gás altamente tóxico e irritante, que atua sobre o sistema nervoso, os olhos e as vias respiratórias. A intoxicação pela substância pode ser aguda, sub-aguda e crônica, dependendo da concentração do gás no ar, da duração, da frequência da exposição e da suscetibilidade individual.

TABELA 8. Efeitos do gás sulfídrico no organismo humano (Pandey e Malhotra, 1999)

Concentração de H ₂ S (ppm)	Período de exposição	Efeitos
0,0005 a 0,13	1 minuto	Percepção do odor
10 a 21	6 – 7 horas	Irritação ocular
50 a 100	4 horas	Conjuntivite
150 a 200	2 – 15 minutos	Perda do olfato
200 a 300	20 minutos	Inconsciência, hipotensão, edema pulmonar, convulsão, tontura e desorientação
900	1 minuto	Inconsciência e morte
1800 a 3700	Alguns segundos	Morte

O H_2S inibe a respiração celular, resultando em paralisia pulmonar, repentino colapso e morte. Isto ocorre devido o H_2S formar complexos com enzimas que contêm metais essenciais como ferro e cobre. Na Tabela 8 se mostra a ação fisiológica do H_2S no organismo humano.

II.9. A UPGN

A Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) de Guamaré/RN está situada a cerca de 180 km de Natal e a 8 km da cidade de Guamaré. Ela é operada pelo Departamento de Exploração e Produção da PETROBRAS (Petróleo Brasileiro S/A) no Rio Grande do Norte e Ceará, atuando na prospecção, perfuração e produção de petróleo e gás natural. A UPGN é composta por várias unidades de processamento, assim discriminadas (Fernades, Jr., 1999):

- a) Uma estação de recebimento, tratamento e estabilização de óleo bruto, com capacidade de $55.000 \text{ m}^3/\text{dia}$;
- b) Uma estação de estabilização e tratamento de efluentes industriais (ETE), com capacidade para 26.000 m^3 de fluido/dia;
- c) Uma estação de compressão e secagem de ar (ETA), composta por três compressores a parafuso com vazão de $344 \text{ m}^3/\text{h}$ cada, abastecendo as unidades com ar de serviço, ar de partida e ar para instrumentos;
- d) Uma estação de coleta, tratamento e bombeamento de água industrial para serviço, refrigeração de máquinas e uso humano;
- e) Uma estação de compressão de gás (Estação de Compressores de Ubarana – ECUB), composta por 14 compressores elétricos de coleta – capacidade individual de $200.000 \text{ m}^3/\text{dia}$; 7 compressores a gás de coleta – capacidade individual de $120.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ e 5 compressores a gás de reinjeção com capacidade individual de $250.000 \text{ m}^3/\text{dia}$.

Esta UPGN possui capacidade de processamento $2.000.000 \text{ m}^3/\text{dia}$ de gás natural, com produção de $750 \text{ m}^3/\text{dia}$ de Líquido de Gás Natural (LGN), onde $150 \text{ m}^3/\text{dia}$ são de gasolina natural e $600 \text{ m}^3/\text{dia}$ de Gás Liquefeito de Petróleo (GLP).

II.10. Dessulfurização

Os processos mais usados para a dessulfurização enquadram-se em duas categorias, os processos que tratam da pré-combustão de gases e da pós combustão de gases. Deste

último, no entanto, somente alguns apresentam viabilidade econômica. Alguns dos principais processos que envolvem a dessulfurização na pré-combustão são apresentados na Tabela 9. Os processos de pós-combustão são apresentados na Tabela 10 e, em sua maioria, geram resíduos de difícil tratamento.

TABELA 9. Purificação de combustíveis gasosos (adaptada de Pandey e Malhotra, 1999).

Processo	Espécies que necessitam de tratamento	Níveis alcançados
Fabricação de H ₂	CO ₂ + traços de enxofre	< 0,1 % CO ₂ ,
Dessulfurização do petróleo		10 ppm H ₂ S
Purificação de gás natural em linhas de gasoduto	H ₂ S, CO ₂ , COS, R-SH	4 ppm H ₂ S, < 1 % CO ₂
Dessulfurização de óleos	H ₂ S	100 ppm H ₂ S
Refino de gás combustível	H ₂ S, CO ₂ , COS	100 ppm H ₂ S

Em especial, os processos de tratamento de gás natural têm por finalidade eliminar as impurezas presentes em sua composição, que podem comprometer a qualidade final do produto. Dentre estes se destacam os compostos de enxofre e nitrogênio que conferem ao gás natural características indesejáveis, tais como corrosividade, acidez, odor desagradável, formação de compostos poluentes, alteração de cor, etc.

TABELA 10. Purificação de produtos de combustão (adaptada de Pandey e Malhotra, 1999).

Método	Processo
Gases homogêneos para interação com outro gás	Processo de injeção de amônia gasosa; redução de SO _x com CH ₄ seguida por absorção de H ₂ S por amins orgânicas.
Interação gás-líquido	Métodos de absorção; Remoção de SO ₂ , utilizando solução aquosa de amônia.
Interação gás-sólido	Adsorção física de SO ₂ sobre carvão ativado; Método do CuO.

Dentre os processos convencionais usados para remover estas impurezas, destacam-se:

- a) Tratamento Cáustico;
- b) Tratamento Merox;
- c) Tratamento Bender;
- d) Tratamento DEA/MEA;
- e) *Iron sponge*;
- f) Sulfinol;
- g) Flexsorb;
- h) Sulfatreat.

II.10.1. Tratamento cáustico

O tratamento cáustico consiste em uma lavagem do gás natural, utilizando uma solução aquosa de NaOH ou KOH. Com este tratamento, eliminamos os compostos ácidos de enxofre, tais como o H₂S e mercaptanas de baixos pesos moleculares (R-SH, onde R é um grupo aril ou alquil) (Abadie, 1996).

A solução de lavagem apresenta concentração na faixa de 15 a 20 % de hidróxido e circula continuamente, até que uma concentração mínima (1 a 2 %) seja alcançada, ocasião esta em que a solução exausta é descartada e substituída por uma nova solução concentrada (20 %).

O número de estágios do processo é função do teor de enxofre na composição do gás natural. Algumas vezes utiliza-se um estágio final de lavagem aquosa, visando evitar um possível arraste da solução cáustica pelo produto.

As reações que ocorrem no processo são as seguintes:



Todos os sais formados são solúveis na solução cáustica, logo a corrente de hidrocarbonetos fica isenta dos compostos sulfurosos ou dentro de limites pré-estabelecidos.

Na Figura 15 se ilustra o processo que consiste nas seguintes etapas: inicialmente injeta-se no gás, contendo compostos de enxofre, à solução cáustica. A transferência de massa é favorecida pelo turbilhonamento ocasionado por uma válvula misturadora. Esta mistura separa-se em um vaso decantador devido a diferença de densidades entre as fases. A fração de gás emerge no topo do vaso e no fundo temos a solução exausta.

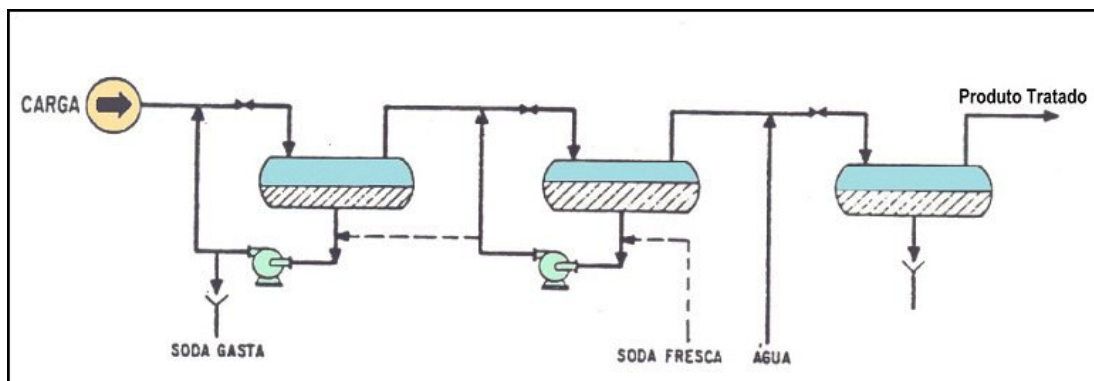


FIGURA 15. Tratamento Caústico (Abadie, 1996).

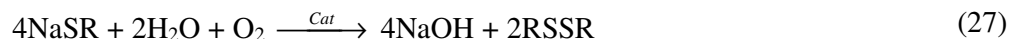
Devido à sua baixa eficiência, e por razões econômicas (elevado consumo de solução cáustica), o tratamento cáustico é pouco usado (Abadie, 1996).

II.10.2. Tratamento MEROX

O tratamento MEROX, também conhecido como tratamento cáustico regenerativo, baseia-se na extração cáustica de mercaptanas, seguida da sua oxidação a dissulfetos. A vantagem desse processo é a regeneração do hidróxido de sódio consumido, reduzindo substancialmente o custo operacional. A oxidação ocorre em presença de um catalisador organometálico (ftalocianina de cobalto), dissolvido na solução de soda cáustica.

O tratamento MEROX pode ser realizado com o catalisador em leito fixo, quando necessita-se de tratar cargas com elevado teor de poluentes (querosene e diesel), ou com o catalisador em solução, que é o mais adequado para a remoção de compostos sulfurosos (Abadie, 1996).

Nas equações 26 e 27 se descrevem as reações que ocorrem no processo MEROX.



II.10.3. Tratamento BENDER

O tratamento Bender é um processo de “adoçamento” patenteado pela empresa Petreco e tem como objetivo transformar os compostos sulfurosos corrosivos (mercaptanas) em outras formas pouco agressivas (dissulfetos). É um processo onde se combinam lavagens cáusticas e reações com enxofre com ações de campos elétricos de elevada voltagem. Este tipo de tratamento é pouco utilizado e tende à obsolescência.

II.10.4. Tratamento DEA

O tratamento DEA (Di-Etanol-Amina) é um processo específico para remoção de H_2S de frações gasosas de petróleo, ou seja, do gás natural e do gás liquefeito. Este tratamento também remove o CO_2 , que eventualmente está presente na corrente gasosa. O processo baseia-se na possibilidade da combinação da etanol-amina (mono, di ou tri), a temperaturas próximas da temperatura ambiente, com H_2S e/ou CO_2 , gerando produtos estáveis. Na Figura 16 se mostra o fluxograma deste processo.

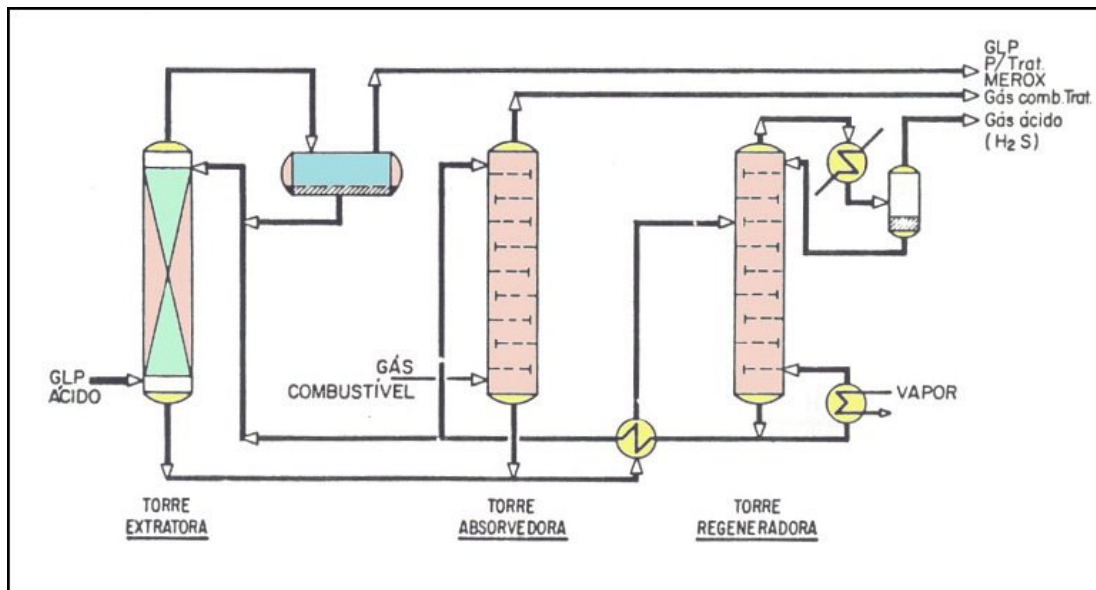


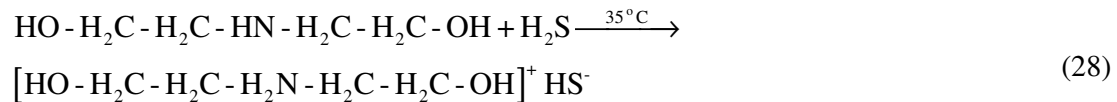
FIGURA 16. Fluxograma do Tratamento DEA.

Neste tratamento, remove-se o H_2S presente no gás natural, deixando-o dentro das especificações pré-estabelecidas. O processo usa etanol-aminas (mono, di ou tri) a temperaturas próximas da ambiente. O H_2S e/ou CO_2 combina-se com a solução de DEA formando produtos estáveis. Estes produtos são aquecidos e ocorre uma decomposição, eliminando H_2S e/ou CO_2 , com isso a solução de DEA é então regenerada. O H_2S eliminado

pode ser enviado a uma unidade de recuperação de enxofre, onde se produz o enxofre elementar.

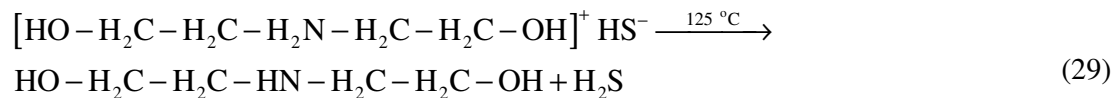
O GLP ácido penetra próximo ao fundo da torre de extração, enquanto pelo topo é injetada a solução de DEA. A diferença de densidades proporciona um escoamento em contracorrente e para facilitar a absorção do H₂S presente na corrente gasosa, a torre deve ser recheada.

A reação que ocorre é a seguinte:



O gás tratado sai pelo topo da torre, seguindo para o tratamento Merox, já a solução de DEA rica em H₂S deixa o fundo da coluna de extração e é bombeada para a torre de regeneração.

O H₂S é liberado segundo a Equação (29):



O calor necessário para esta reação é fornecido por um refeedor localizado próximo ao fundo da coluna regeneradora. A solução de DEA regenerada sai pelo fundo da torre e depois de resfriada volta ao processo.

As grandes vantagens desse tratamento são a regeneração da DEA empregada no processo e a recuperação do enxofre. A solução de DEA exausta é aquecida, ocorrendo a liberação dos produtos sulfurosos estáveis, regenerando assim a solução de DEA, que é novamente utilizada em outro ciclo (Abadie, 1996).

II.10.5. O Processo *iron sponge*

O processo *iron sponge*, licenciado para a empresa Connelly-GPM Inc. é um dos processos mais antigos para a remoção de H₂S. A corrente a ser tratada deve está isenta de CO₂, pois este pode interferir na eficiência da remoção através de reações paralelas. Este processo originou-se na Europa há mais de um século e ainda hoje é usado para o tratamento de gás natural. O processo não é regenerativo e ocorre em bateladas cíclicas. O gás ácido percola um filtro separador para remover possíveis bolhas de líquido presente no gás natural. Em seguida a corrente de gás entra pelo topo de uma coluna empacotada com esponja de ferro. Geralmente usam-se dois leitos, onde enquanto um está em operação, outro está sendo

limpo e empacotado para a batelada seguinte. As esponjas consistem em raspas de madeira impregnadas com uma forma hidratada de óxido de ferro. Estas raspas, servem de suporte para a fase ativa de óxido de ferro em pó. O sulfeto de hidrogênio é removido pela reação com o óxido de ferro para formar o sulfeto de ferro. Durante a percolação do leite, o gás deve estar úmido, pois a reação ocorre em meio úmido. Quando o gás está seco ou quando apresenta temperaturas superiores a 48 °C, uma solução cáustica é borrifada no topo da torre para manter a mistura nas condições desejadas de umidade e alcalinidade durante a operação. As reações que ocorrem são as seguintes:



Regulamentações mais recentes têm sido mais restritivas com os métodos usados para acondicionamento das esponjas de ferro usadas. Existe o perigo potencial de exposição do gás e também possível combustão espontânea deste material quando exposto ao ar. Na Figura 17 se apresenta o processo *Iron Sponge*.

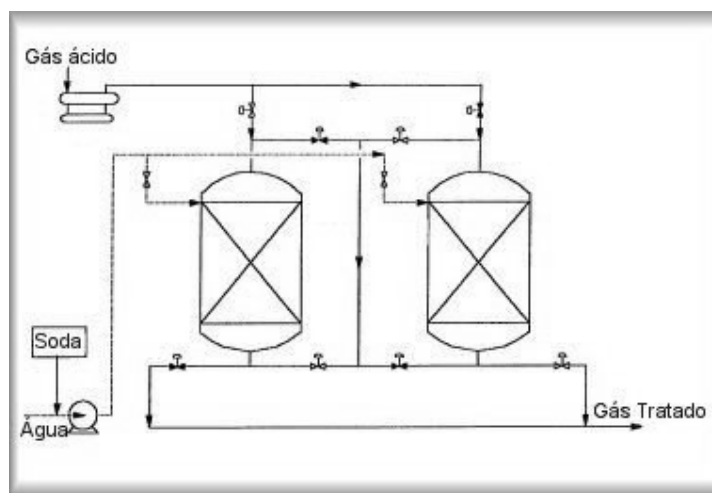


FIGURA 17. Fluxograma do Processo *iron sponge*

II.10.6. O processo sulfinol

O processo *Sulfinol* é licenciado pela *Shell* existindo dois tipos:

1. *Sulfinol-D*, onde se usa uma mistura de sulfolana, água e DIPA (di-isopropil-amina);
2. *Sulfinol-M*, onde se usa uma mistura de sulfolana, água e MDEA (metil-di-etanol-amina).

Na Figura 18, se mostra a estrutura da sulfolana.

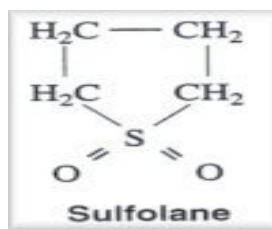


FIGURA 18. Estrutura da Sulfolana

Os processos Sulfinol-D e Sulfinol-M, contém um solvente físico (sulfolana) e um solvente químico, DIPA (diisopropil amina) e MDEA (metil dietanol amina), respectivamente. Uma vez que o processo Sulfinol usa mecanismos químicos e físicos para a absorção do componente que torna o gás ácido, as relações de equilíbrio são muito complexas. Os projetos destas unidades são feitos com auxílio de programas computacionais através da modificação de dados oriundos de plantas em operação. Na Figura 19 temos o fluxograma deste processo.

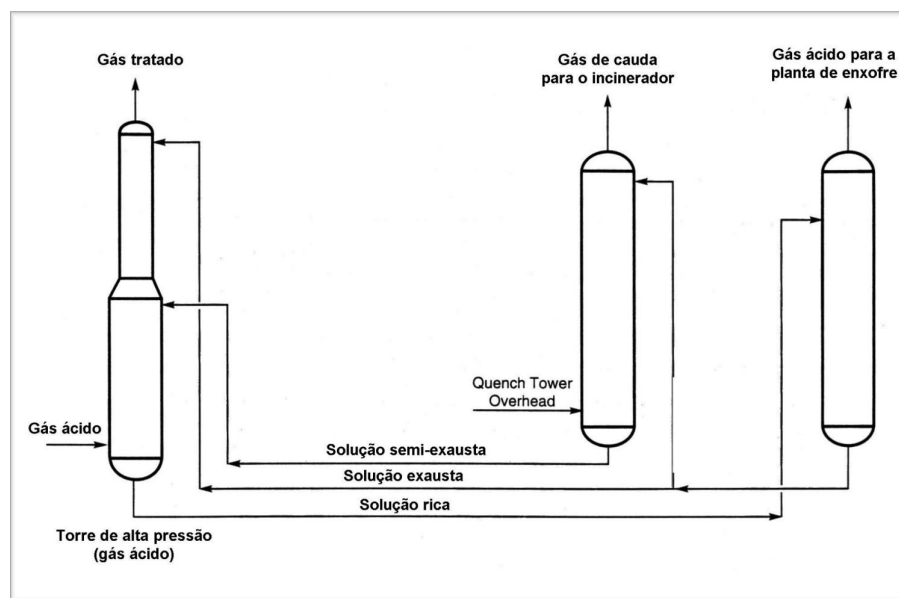


FIGURA 19. Fluxograma do Processo *Sulfinol*.

II.10.7. O Processo Flexorb

O processo *Flexorb* da *Exxon* usa uma série de solventes para o tratamento de gases ácidos. Destacam-se os solventes *Flexorb SE*, *Flexorb PS* e *Flexorb HP*. Estes solventes

são moléculas que exibem diversos graus de impedimentos estéricos. Geralmente as aminas lideram estas aplicações, sendo que algumas são utilizadas para a absorção de CO_2 e outras apresentam melhor seletividade para o H_2S . Na Figura 20 se apresenta o fluxograma do processo *Flexorb*.

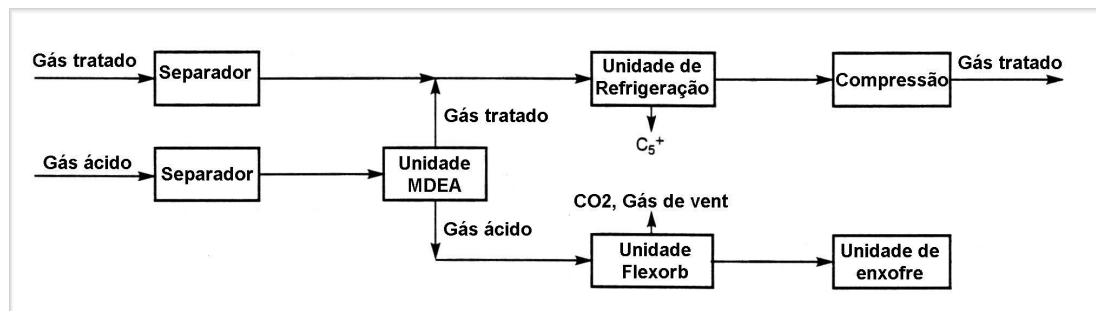
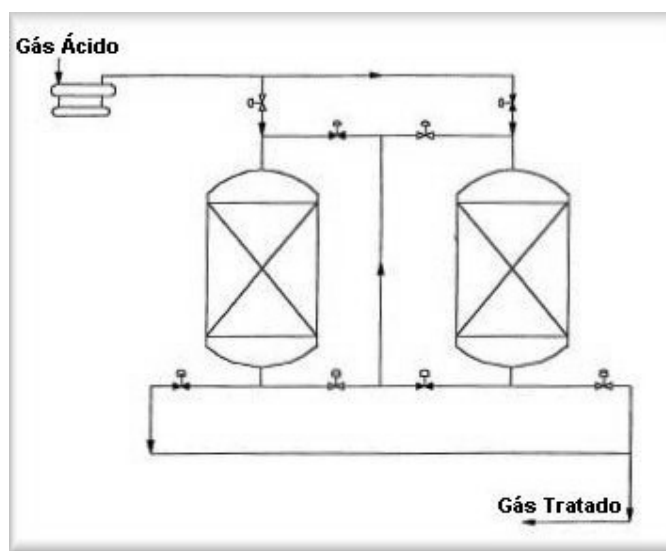


FIGURA 20. Fluxograma do Processo *Flexorb*.

II.10.8. O processo Sulfatreat

O processo *SulfaTreat*, licenciado atualmente pela *The SulfaTreat Company* é um processo em bateladas, para a remoção seletiva de sulfeto de hidrogênio (H_2S) e mercaptanas (RSH) presentes em gás natural. É um processo seco, que não usa líquidos e pode ser usado em todas as plantas de processamento de gás natural onde aplicações em bateladas são convenientes.

O processo *SulfaTreat* é um dos mais recentes desenvolvidos onde se usa óxido de ferro impregnado em um material sólido poroso. As colunas são recheadas com este material e faz-se com que o gás a ser tratado percole as mesmas. Diferentemente do processo *Iron Sponge*, o suporte usado no *SulfaTreat* não é pirofóbico. Este material apresenta uma maior capacidade de remoção em base volumétrica ou mássica quando comparado como o *Iron Sponge*. Geralmente o processo *SulfaTreat* tem uma menor perda de carga e não tende ao transbordamento. Na Figura 21 temos o fluxograma do processo *SulfaTreat*.

FIGURA 21. Fluxograma do Processo *SLFT*.

II.11. Técnicas usadas para caracterização e acompanhamento da dessulfurização

II.11.1. Monitoramento da concentração de H_2S via cromatografia em fase gasosa

O equipamento usado para monitorar a concentração de H_2S após a saída do leito foi um cromatógrafo GC 3800 Varian. Este equipamento foi previamente calibrado com uma mistura padrão White Martins conforme certificado número 1093/01. Os constituintes deste padrão eram H_2S a 100 ppm em metano como gás de balanço.

II.11.1.1. Teoria de funcionamento do detector PFPD

O princípio de funcionamento do PFPD (*pulsed flame photometric detector* – detector de fotometria de chama pulsante), baseia-se na limitação do fluxo de ar e hidrogênio no interior de uma câmara de combustão, fazendo com que uma chama contínua não possa existir. O PFPD usa uma chama de ar/hidrogênio. A chama rica em hidrogênio favorece uma variedade de reações químicas na fase gasosa, como produtos moleculares que emitem luz. Dentre os produtos mais importantes resultantes da combustão, destacam-se as espécies moleculares excitadas CH^* , C^* e OH^* . A luz oriunda destes produtos de combustão é chamada de emissão de fundo. Na Figura 20 se mostra os estágios de operação do PFPD.

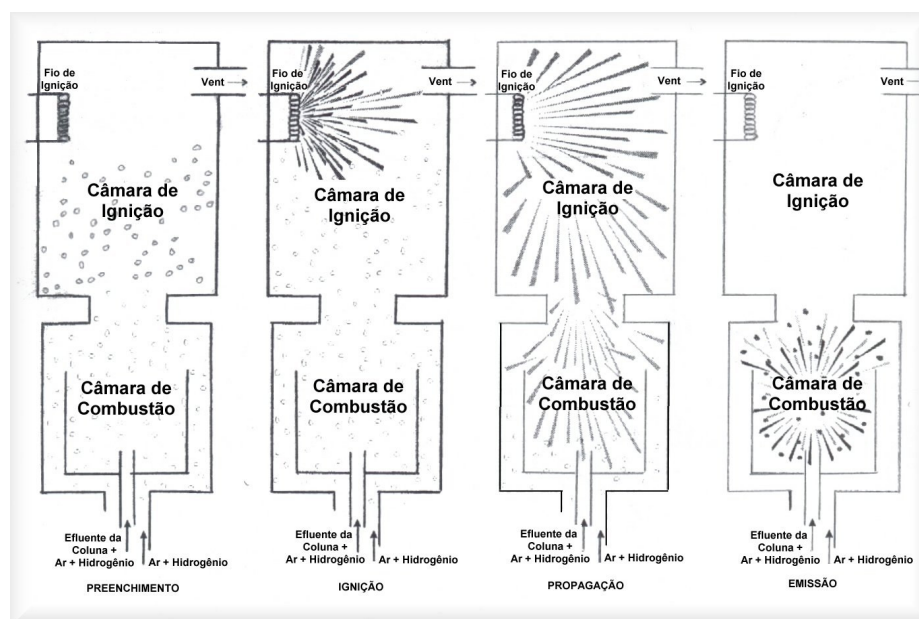


FIGURA 22. Estágios da operação do PFPD (PFPD OM, 1999).

As etapas de operação do PFPD são as seguintes:

Preenchimento da Câmara: uma mistura de ar e hidrogênio entra na câmara de combustão através de dois pontos. Parte do corrente do gás combustível mistura-se com o efluente da coluna e move-se através de um tubo combustor de quartzo. Uma segunda parte da corrente de gás escoo para fora do tubo combustor de quartzo e entra na câmara de ignição.

Ignição: A câmara de ignição contém um fio ignitor previamente aquecido. Quando a mistura de gás combustível alcança o fio aquecido ocorre a ignição da mistura.

Propagação: A frente da chama propaga-se para baixo, dentro da câmara de combustão. No fundo da câmara de combustão, a chama extingue-se. Durante a fase de propagação, as moléculas presentes na amostra são quebradas em outras mais simples e/ou átomos.

Emissão: Durante e após a propagação da chama, os átomos sofrem nova reação para formar espécies eletronicamente excitadas, onde luz é emitida. A emissão de fundo da chama dura pelo menos 0,3 milissegundos. Espécies com fósforo e enxofre presentes em sua composição, emitem durante um tempo maior que o anterior. Esta diferença nos tempos de emissão faz com que a detectividade e seletividade do PFPD seja elevada.

II.11.1.1. Perfis de Emissão - PFPD

Na Figura 23 se mostra os perfis de emissão de hidrocarbonetos e compostos sulfurosos em função do tempo, onde temos no eixo das abscissas o tempo de emissão (ms) e no eixo das ordenadas a intensidade da emissão. Podemos perceber claramente que enquanto as emissões de OH^* e CH^* se propagam entre 2 a 4 milisegundos, tempo idêntico ao que a chama propaga-se dentro do combustor, a emissão do S_2^* atinge o máximo após 5 a 6 milisegundos após a cessar a emissão de OH^* e CH^* . Esta separação de tempos, permite monitorar emissões de enxofre da ordem de 1 pg S/s.

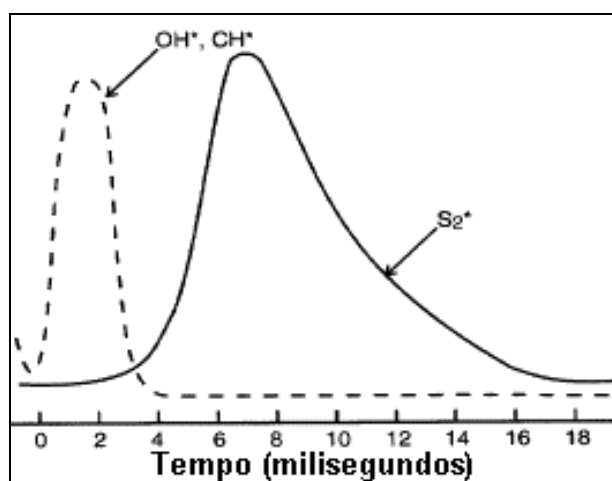


FIGURA 23. Perfis de emissão de hidrocarbonetos e enxofre (PFPD OM, 1999)

II.11.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica consiste na obtenção de curvas de perda ou ganho de massa em função da temperatura, ou seja, de um aquecimento ou resfriamento linear.

As curvas termogravimétricas são características de um dado composto ou sistema. As curvas de variação de massa em função da temperatura permitem tirar conclusões sobre a composição e estabilidade térmica da amostra bem como sobre a quantidade de moléculas sonda adsorvidas no material, composição do resíduo e estabilidades de compostos intermediários.

II.11.3. Espectroscopia de Absorção na Região Infravermelho

Esta técnica é aplicada para a caracterização da estrutura, como identificação de ligações e principalmente para a caracterização de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis usando bases orgânicas como molécula sonda.

O espectro na região do infravermelho é dividido em infravermelho próximo (12500 a 4000 cm^{-1}), médio (4000 e a 400 cm^{-1}) e distante (200 a 10 cm^{-1}). A maioria das aplicações analíticas tem sido limitada ao infravermelho médio, a qual se estende de 4000 a 400 cm^{-1} (2,5 a 25 μm).

II.11.4. Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX) é a ferramenta mais utilizada para identificar e caracterizar materiais como catalisadores e peneiras moleculares entre outras, ou seja, materiais cristalinos que tem seus átomos arrumados de uma maneira periódica e tridimensional. Cada átomo desse sólido cristalino contribui para o espectro de difração obtido.

Os dados obtidos com o difratograma de DRX fornecem muitas informações sobre o material desde a estrutura cristalina das fases presentes, passando pela detecção e medida de defeitos do cristal até determinação do tamanho do cristalito. Em resumo, é uma técnica importante na pesquisa e no desenvolvimento de materiais com certa estrutura.

II.11.5. Área específica

Um parâmetro extremamente relevante na seleção de um material sólido para atuar como adsorvente é a sua superfície. A acessibilidade desta superfície aos reagentes, está intimamente relacionada com a conversão destes, nas reações gás-sólido, pois para um dado catalisador, quanto maior for a superfície disponível para os reagentes, melhor será a conversão nos produtos (Ciola, 1981).

É praticamente impossível fornecermos uma descrição exata de um sólido poroso, logo recorreremos a alguns parâmetros que descrevem a textura de um catalisador os quais são:

- a) Área Específica, que é a área da superfície acessível por unidade de massa de sólido. A área específica é a soma da área interna associada aos poros do material com a área da superfície externa;
- b) Porosidade Específica, que se refere aos poros vazios acessíveis presentes no sólido;
- c) Forma do poro, de difícil descrição e caracterizado dentro do grupo de poros cilíndricos.

II.11.3. Aplicações de Peneiras Moleculares na Purificação de Gás Natural

Gollakota e Chriswell (1988) empregaram uma zeólita do tipo silicalita para a remoção de SO₂ de gases combustíveis. Estes autores usaram uma coluna de aço inoxidável com dimensões de 6,3 mm de raio por 50 mm de comprimento. A mesma foi recheada com 0,5 g de silicalita com granulometria entre 40 e 60 mesh. Os gases foram pré-aquecidos e percolaram a coluna. A concentração do SO₂ dos gases efluentes em função da adsorção foi obtida com o uso de um espectrofotômetro Varian CARY 219. A capacidade de adsorção da silicalita foi avaliada através das curvas de ruptura (*breakthrough*). Os autores concluíram que a capacidade de adsorção da silicalita (à pressão atmosférica e 25 °C) é maior que a da zeólita ZSM-5 da Mobil e carvão ativo da Amoco, isto é, 37,9 mg de SO₂/g de adsorvente para a silicalita, 20,9 mg de SO₂/g de adsorvente para a ZSM-5 e 16,7 mg de SO₂/g de adsorvente para o carvão ativo.

Lu e Do (1991) aproveitaram rejeitos de carvão (coal washery reject) proveniente de um processo de geração de carvão de mineração (18 % de material volátil, 10 % de carbono, 70 % de cinzas) e prepararam um adsorvente carbonáceo, através de uma pirólise (400 a 800 °C), para remoção de gases poluentes, como SO₂ e NO_x. Estes poluentes foram simulados com uma mistura com teor de 5 % em hélio como gás de balanço (gás que complementa a mistura, neste caso seu teor é de 95 %). Os autores usaram uma temperatura de adsorção de 25 °C e através de análise termogravimétrica (TGA) verificaram elevadas capacidades de adsorção (aproximadamente 30 mg de SO₂ e 40 mg de NO por grama de carvão) para os diferentes adsorventes (obtidos a diferentes temperaturas de pirólise do carvão). Também, observaram que os dados de equilíbrio a diferentes temperaturas foram melhor ajustados pela isoterma de Freundlich do que a de Langmuir.

Kikkinides e Yang (1993b) empregaram polímeros para a adsorção de SO₂. Usando uma termobalança, os autores obtiveram as curvas cinéticas, assim como, as isotermas de adsorção para a remoção de SO₂, CO₂, NO e vapor d'água nas temperaturas de 25 °C e 60 °C. Os autores verificaram também a reversibilidade das isotermas, sendo que o comportamento

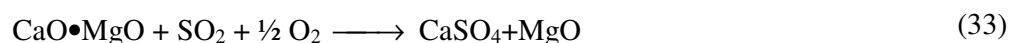
para a adsorção seguiu a mesma curva na dessorção. O único componente que não apresentou reversibilidade (ocorreu histerese) foi o NO, mostrando que este componente foi quimissorvido nos materiais poliméricos.

Kikkinides et al (1995) estudaram a viabilidade e a multiplicidade dos ciclos em regime permanente no processo PSA na dessulfurização de gás natural. Os autores utilizaram como material adsorvente a zeólita 5A. Uma carga que foi previamente seca continha 1000 ppm de H₂S, 5 % de CO₂ e metano como gás de balanço. As características do sistema de adsorção e condições de operação foram as seguintes: comprimento do leito = 500 cm; diâmetro do leito = 100 cm; composição da alimentação = 0,1/5/94,9 (% H₂S/CO₂/CH₄); faixa de velocidade intersticial = 80 a 90 cm/s; temperatura = 298 K. Os autores concluíram que o método PSA pode ser utilizado para remover H₂S do gás natural com alta eficiência, visto que a concentração de H₂S foi reduzida de 1000 ppm para 1 ppm.

Tantet et al (1995) realizaram um estudo sobre a cinética e adsorção de SO₂ e vapor de água em zeólitas do tipo mordenitas e pentasil. Neste artigo os autores usaram o método das curvas de ruptura. Os autores verificaram, um decréscimo nas capacidades de adsorção de SO₂ e H₂O com o incremento da razão SiO₂/Al₂O₃. Os modelos de Langmuir-Freundlich e Langmuir-Freundlich estendido foram usados para a predição do equilíbrio. Dos experimentos concluíram que a zeólita pentasil apresenta maior capacidade de adsorção para SO₂ do que a zeólita do tipo mordenita.

Lu e Lau (1996) aproveitando os rejeitos de um processo de tratamento de efluentes (lodo), sintetizaram um adsorvente para a remoção de H₂S. Este material foi submetido a um tratamento químico com ácido sulfúrico e cloreto de zinco a várias concentrações molares e em seguida foi pirolizado em atmosfera com gás inerte. Verificou-se que a temperatura de pirólise afeta diretamente a evolução da área e a estrutura de poros do material. Para a verificação da capacidade de adsorção os autores usaram uma balança termogravimétrica e uma corrente de H₂S à 2,1 % tendo como gás de balanço o hélio. Com relação à adsorção de H₂S verificou-se que ocorreu um incremento com o aumento da temperatura, sugerindo que a adsorção é do tipo química.

Al-Shawabkeh et al (1997) através de modificações nas propriedades texturais de dolomita (CaCO₃•MgCO₃), conseguiram incrementar a adsorção de SO₂ em sistemas de FBC (Fluidized bed combustor). O processo de redução do SO₂ baseia-se nas seguintes reações:



A dolomita com incremento da temperatura, passa à forma de óxidos, os quais reagem com o SO_2 formando o CaSO_4 . A inovação deste trabalho foi o aumento da área específica da dolomita através de um processo de calcinação-hidratação e re-calcinação. Os autores obtiveram uma maior adsorção (em termos da conversão de CaO em CaSO_4) da ordem de 1,3 a 1,6 vezes maior que o processo convencional (dolomita não tratada).

Lin e Deng (1998) utilizaram quatro adsorventes físicos (uma silicalita, uma faujasita desaluminizada, um polímero e um tipo de carvão ativado) e um adsorvente químico ($\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) preparado pelo processo sol-gel, para investigar a capacidade e a cinética de adsorção de SO_2 proveniente de uma corrente de gases. Os autores perceberam que a silicalita exibiu as melhores propriedades entre os fisissorventes em termos de capacidade de adsorção e tempo de *breakthrough*. Através de simulações e resultados experimentais, os autores concluíram ainda que um leito fixo empacotado com o adsorvente químico ($\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é mais efetivo que o adsorvente físico (silicalita) para remoção de traços de SO_2 proveniente de um fluxo de gás.

Kopac (1999) efetuou um estudo sobre remoção de SO_2 presente em combustíveis. Neste estudo, foi utilizada a técnica de cromatografia de pulso não isobárica para investigar as propriedades de adsorção de dióxido de enxofre sobre zeólita 13X e carvão ativado. O autor verificou uma grande influência da temperatura na adsorção de SO_2 nos adsorventes zeólita 13X e carvão ativo, além de calcular os calores de adsorção: 12 kcal mol^{-1} e $8,99 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente.

Bandosz (1999), usou um leito fixo recheado com carvão ativado para a desidratação e remoção de H_2S presente em gases. A autora observou que quando o carvão ativado continha em sua superfície oxigênio e fósforo a adsorção de H_2S era favorecida. Com o levantamento das curvas de ruptura para água e para o H_2S , percebeu-se a importância da água para uma maior imobilização do H_2S , uma vez que o filme de água adsorvido participava da dissociação do H_2S e possibilitava a criação de radicais de oxigênio que reagem com os íons HS^- .

Cal et al (2000) avaliaram vários tipos de carvões ativados para remoção de H_2S de uma corrente simulada de gaseificação de carvão. Estes adsorventes foram ativados com uma solução de cloreto de zinco, oxidados e em seguida impregnou-se alguns metais em sua superfície por troca iônica. Os carvões modificados mostraram-se eficientes na remoção de H_2S para temperaturas de $550 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que as amostras impregnadas com zinco apresentaram maiores tempos de atividade.

Em um outro trabalho Cal et al (2000) avaliam o efeito da temperatura e a pressão do gás e a regeneração do adsorvente. Verificou-se que uma pressão de 10 atm proporcionava melhores remoções de H₂S quando comparado aos ensaios realizados a 1 atm. Com relação a temperatura, os autores perceberam que temperaturas na faixa de 400 °C a 600 °C não ocasionavam mudanças no tempo de *breakthrough* que estiveram na faixa de 76 minutos a 82 minutos. A regeneração do carvão ativado foi realizada tanto em fase gasosa (O₂ em presença de N₂ ou H₂ 100 %) quanto em fase líquida (soluções aquosas de H₂O₂, HNO₃ e KOH). O método mais efetivo para a regeneração do adsorvente foi o que usou H₂ a 100 %.

Chiang et al (2000), estudaram a difusão de sulfeto de hidrogênio e metil mercaptan em carvão ativado. Os autores verificaram que os coeficientes de difusão destes componentes variaram de 10⁻⁶ a 10⁻⁸ cm²/s. Os resultados indicaram que a estrutura de poro e a concentração do componente influenciam diretamente a difusividade. Também se verificou que o metil mercaptan condensa mais facilmente nos microporos do que o sulfeto de hidrogênio, devido possuir grupos polares, (-SH) e não polar (-CH₃).

Wakita et al (2001), realizaram um estudo sobre a remoção de sulfeto de dimetil e t-butil mercaptan presentes em *citygates* usando diversas zeólitas, destacando-se as do tipo Na-Y, Na-X e H-β. Os autores realizaram as corridas experimentais em leito fixo com 2,7 g de material. Dos resultados puderam comprovar o elevado desempenho da zeólita Na-Y durante uma hora de ensaio. Após este tempo a zeólita saturava-se rapidamente. Já os resultados para a zeólita H-β apresentaram remoção contínua dos compostos de enxofre por 9 horas, mostrando-se ser mais adequada para este processo.

III. Materiais e Métodos

III.1. Adsorventes e Procedência

Os adsorventes usados foram cedidos pela empresa GRACE Corporation (Zeólita 13X 544 HP, Zeólita 5A SZ5 e Zeólita 5A 522) e pela OXITENO do Brasil (ZINOX 380). Conseguiu-se também com a Petrobrás, um outro material denominado SLFT.

III.2. Caracterização Química e Físico Química

III.2.1. Composição Química e Propriedades da Zeólita 5A

Esta zeólita teve sua composição química previamente determinada por absorção atômica e fluorescência de raios-X. Na equação 34 se mostra os constituintes da zeólita 5A.



Onde X depende do grau de secagem e/ou ativação do material.

Na Tabela 11 se apresentam algumas propriedades da zeólita 5A.

TABELA 11. Propriedades da zeólita 5A (Grace Corporation, 1999)

Propriedade	
Tamanho do poro	5 Å
pH – <i>slurry</i> a 5 %	10,5
Tipo da estrutura do cristal	cúbico simples
	Pó = 30 lbs/ft ³
Densidade do <i>bulk</i>	Esferas = 44 lbs/ft ³

III.2.2. Composição Química e Propriedades da Zeólita 13X

A composição química foi previamente determinada pela GRACE Corporation por absorção atômica e fluorescência de raios-X. Na equação 35 se mostra os constituintes da zeólita 13X.



Onde X depende do grau de secagem e/ou ativação do material. Na Tabela 12 se apresentam algumas propriedades da zeólita 13X.

TABELA 12. Algumas Propriedades da Zeólita 13X

Propriedade	
Tamanho do poro	10 angstroms
pH – 5 % Slurry	10,3
Tipo da estrutura do cristal	cúbico de corpo centrado
Densidade do <i>bulk</i>	Pó = 30 lbs/ft ³
	Esferas = 45 lbs/ft ³

III.2.3. Composição Química e Propriedades da Amostra Zinox 380

O zinox 380 é um material a base de óxido de zinco produzido pela Oxiteno do Brasil, com composição parcialmente listada na Tabela 13 e o restante desta formulação não foi divulgado pela empresa visando proteger a patente sobre o material. A Tabela 13 mostra algumas propriedades do adsorvente Zinox 380.

TABELA 13. Algumas propriedades do adsorvente zinox 380

Propriedade	
Distribuição de volume de poros (%)	30 a 100 Å = 10,66
	100 a 500 Å = 80,85
	500 a 2500 Å = 7,26
	2500 a 12000 = 0,25
	> 12000 Å = 0,98
Composição	ZnO (%) = 86,8
	Na (%) = 0,2
Densidade da partícula	1,84 g/cm ³

III.2.4. Composição Química e Propriedades da Amostra SLFT

O SLFT é um material usado na remoção de H₂S presente em gás natural. Sua composição é basicamente óxido de ferro suportado em uma matriz sólida. A dessulfurização ocorre devido a reação do H₂S com o óxido de ferro resultando em dissulfeto de ferro (pirita).

III.3. Difração de raios-X - DRX

Os difratogramas de raios-X foram obtidos através do método do pó, em equipamento SIEMENS, com 2θ variando de 5 a 75, usando-se radiação de CuK_α e rotação de 1° min⁻¹.

III.4. Análise Termogravimétrica – TG e DTG

As curvas termogravimétricas e suas respectivas derivadas foram obtidas em um sistema termogravimétrico TGA-7 da Perkin-Elmer em atmosfera de N₂ com fluxo de 50 ml min⁻¹, usando uma massa variando de 2 a 6 mg por amostra, sob razão de aquecimento de 10 °C min⁻¹, na faixa de temperatura de 40 a 900 °C.

III.5. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em espectrofotômetro FTIR da BOMEM, usando a dispersão do material em KBr. A faixa do comprimento de onda usado foi de 4000 a 500 cm⁻¹.

III.6. Área Superficial - BET

A área superficial foi determinada usando o método de BET em equipamento ASAP 2000 da MICROMERITICS usando adsorção de nitrogênio a 77 K sobre a superfície da amostra. A amostra foi preparada sob vácuo por 3 horas a uma temperatura de 200 °C visando remover componentes adsorvidos em sua superfície.

III.7. Montagem do sistema

A coluna de adsorção usada para a realização dos experimentos apresentava 3,175 mm de diâmetro e 40 mm comprimento.

Para evitar e/ou diminuir os possíveis efeitos causados pela corrosão, uma vez que gases com compostos sulfurosos apresentam propriedades corrosivas bastante acentuadas reagindo com o material da coluna ou da linha e/ou conexões, gerando novos poluentes indesejáveis, optamos pela escolha do aço inoxidável 316 como material constituinte da coluna e de todo o sistema (tubos, válvulas e conexões).

O sistema de adsorção foi montado de acordo com a Figura 24. Seleccionávamos então um tipo de adsorvente (zeólita 13X, zeólita 5A 522, zeólita 5A SZ5, Zinox 380 ou SLFT – aproximadamente 0,21 g) para “recheiar” a coluna. A alimentação do sistema foi fornecida por um cilindro contendo gás natural não tratado (mistura sintética $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ a 100 ppm – White Martins) que possui uma válvula reguladora de pressão especial (Victor) para evitar problemas com corrosão. As pressões de alimentação foram controladas através de reguladoras de pressão e a vazão de saída através de uma válvula micrométrica (Hooke). A temperatura da coluna foi mantida constante através de um banho termostático da Automatic Systems Laboratories. O fluxo de gás admitido à coluna foi monitorado com um medidor de fluxo digital ADM 1000 da Humonics.

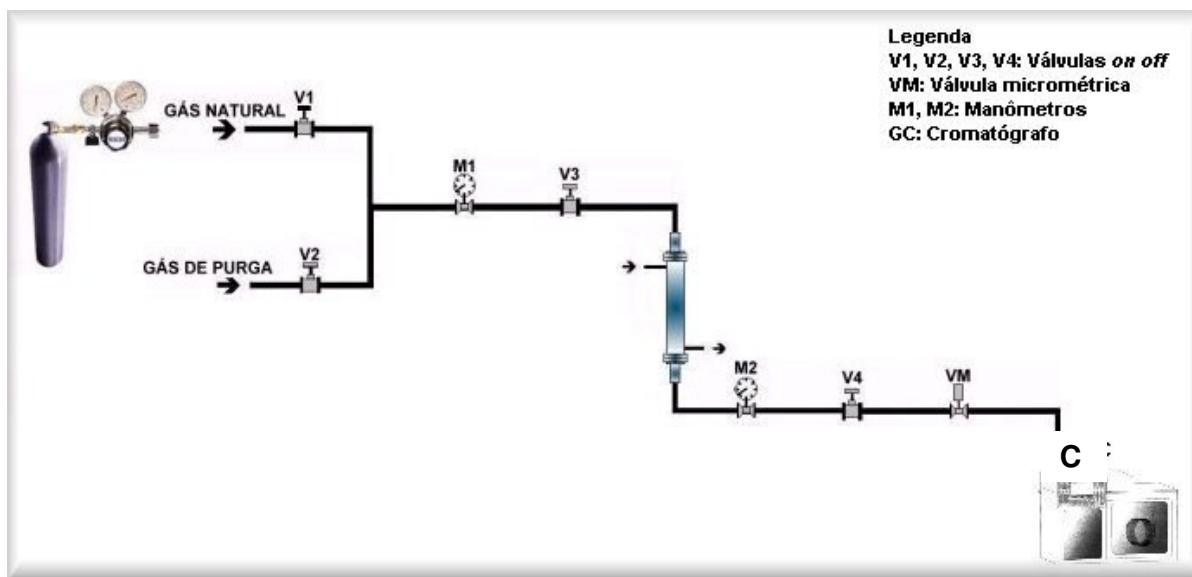


Figura 24. Esquema do sistema experimental

O início dos ensaios dava-se através da abertura da válvula V2 para a admissão de nitrogênio super seco a coluna de adsorção por aproximadamente uma hora, seguido este tempo V2 era fechada. Em seguida ajustava-se a pressão de trabalho na válvula reguladora contida no cilindro da mistura sintética para uma pressão de 5 kgf/cm² e abriam-se as válvulas V1, V3, V4 e VM fazendo com que a mistura sintética percolasse o leito. A perda de carga registrada pelos manômetros M1 e M2 era muito baixa, ficando em torno de 0,2 kgf/cm². A válvula micrométrica VM era usada para ajustar o fluxo dos ensaios (30 ml/min) que era confirmado com o uso de um medidor de fluxo digital.

III.8. Metodologia Experimental – Teste de Adsorção

Os experimentos foram realizados em um leito fixo com dimensões de 3,17 mm de diâmetro e 25,4 mm de comprimento. A amostra usada para empacotar o leito estava na forma de pellets. Antes das corridas de adsorção, o leito era aquecido e purgado com N₂ 4.6 (99,996 %) durante 1 hora.

O gás natural, foi admitido à coluna de adsorção na pressão de 5,0 kgf/cm², fluxo de 30 mL/min e temperaturas de 25 °C e 76 °C.

Para a determinação do H₂S, usamos um cromatografo à gás, modelo CP-3800 da Varian. O equipamento possui 3 detectores, um FID (*Flame Ionization Detector* – Detector de Ionização de Chama), um TCD (*Thermal Conductivity Detector* – Detector de Condutividade Térmica) e um PFPD (*Pulsed Flame Photometric Detector* – Detector de Fotometria de Chama Pulsante), sendo este último o detector responsável pelo monitoramento da concentração de H₂S na saída do leito. A coluna cromatográfica usada no equipamento para a separação de compostos sulfurosos presente no gás natural foi uma CP Sil 5 CB Varian.

Com este equipamento previamente calibrado realizou-se o seguinte conjunto de operações:

- a) Abrimos a *Workstation Saturn Varian Star 5.0*, responsável por todo o gerenciamento e tratamento de dados do GC 3800 e escolhemos o método de análise de compostos sulfurosos presente no diretório c:\meus documentos\jr\H₂S.mth;
- b) Aguardamos a estabilização do cromatógrafo (modo “*Waiting*” ativo) e injetamos nitrogênio 4.6 (3 injeções) com o intuito de verificar se existiam resíduos de compostos de enxofre oriundos de análises anteriores (o cromatograma resultante não deve apresentar picos);

- c) Conectamos a linha proveniente da saída da coluna de adsorção à entrada de injeção localizada acima do painel de válvulas do cromatógrafo;
- d) Realizamos uma programação (*sample list*) para coleta automática de dados em intervalos de cinco em cinco minutos;
- e) Abrimos as válvulas V1, V3, V4 e VM (Figura 24) do sistema e após cinco minutos iniciamos a *sample list* apertando o botão *start*.

Na programação da *sample list* acrescentamos um campo para que a *Workstation*, também apresentasse os resultados obtidos no formato ASCII. Com estes resultados realizamos um balanço de massa para a determinação das isotermas de adsorção e as curvas de ruptura. Os dados foram tratados com o auxílio do *Microsoft Excel 2000* e plotados com o *Microcal Origin 6.0*. Determinamos ainda os tempos de saturação dos adsorventes e as quantidades máximas adsorvidas.

III.8.1. Balanço de Massa

Para levantarmos as curvas de ruptura realizamos um balanço de massa visando determinar a quantidade adsorvida pelo sólido.

Massa do adsorbato que entra até o tempo t

$$M_{entra} = Q \cdot C_o \int_0^t dt = Q \cdot C_o \cdot t \quad (36)$$

Massa do adsorbato que sai até o tempo t

$$M_{sai} = Q \int_0^t C dt = Q \cdot C_o \int_0^t \frac{C}{C_o} dt \quad (37)$$

Massa adsorvida

$$M_{ads} = M_{entra} - M_{sai} \quad (38)$$

Ou seja:

$$M_{ads} = Q \cdot C_o \cdot t - Q \cdot C_o \int_0^t \frac{C}{C_o} dt \quad (39)$$

Que após simplificações é expressa na forma:

$$M_{ads} = Q \cdot C_o \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_o} \right) dt \quad (40)$$

Onde:

Q = fluxo (mL min^{-1});

C_o = concentração inicial de H_2S (ppm);

C = concentração de H_2S na saída do leito (ppm);

M_{ads} = massa adsorvida (mg g^{-1}).

III.9. Modelos Aplicados

Foram usados alguns modelos teóricos para correlacionar os dados de equilíbrio de adsorção. São eles: o modelo de Langmuir, o modelo de Freundlich, o modelo de Langmuir-Freundlich, o modelo de Toth e uma extensão do modelo de Langmuir.

Os parâmetros dos modelos foram ajustados mediante o uso do software Statistica 5.0. Optamos pela escolha do método de Hooke-Jeeves e quasi-Newton para a determinação dos coeficientes dos mesmos. Em alguns casos usamos também o método Simplex, uma vez que o método de Hooke-Jeeves fornecia baixos coeficientes de correlação.

IV. Resultados e discussões

IV.1. Difração de raios-X

As figuras 25 a 29 se apresentam os resultados obtidos pela análise de difração de R-X para todos os adsorventes usados neste trabalho, quais sejam: zinox 380, zeólita 13X, zeólita 5A-SZ5, . zeólita 5A-522 e SLFT.

No difratograma da figura 25 se mostra o adsorvente zinox 380. O conjunto de picos observados em $2\theta = 31,41; 34,71; 36,04; 47,59; 56,51; 63,11; 66,75; 68,06$ e $69,39$ é característico do óxido de zinco semelhante ao obtido por McMurdie et al, 1986.

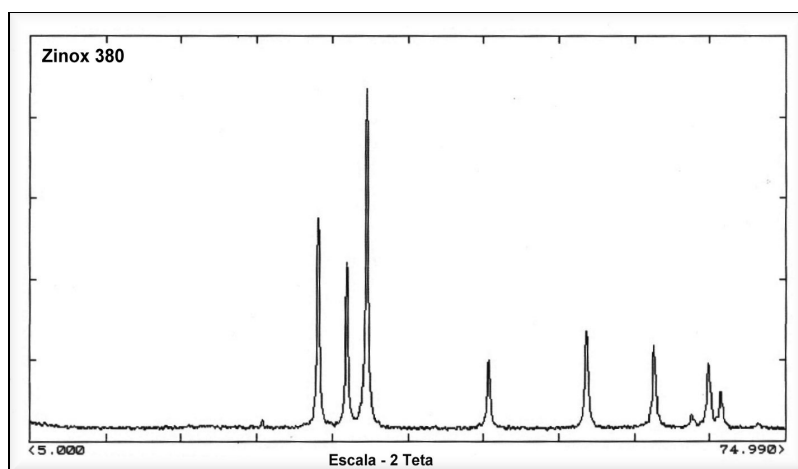


Figura 25. Difratograma de Raios-X da amostra Zinox 380.

A zeólita 13 X (figura 26), apresenta picos característicos das zeólitas com estrutura faujasita (FAU), já as amostras 5A SZ5 (figura 27) e 5A 522 (figura 28) apresentam estrutura LINDE tipo A (LTA), conforme pode-se comprovar em (Olson, 1995) e (Gramlich e Meier, 1971). Os dados de difração de raios-X indicam a presença de fases cristalinas para todas as zeólitas usadas neste trabalho.

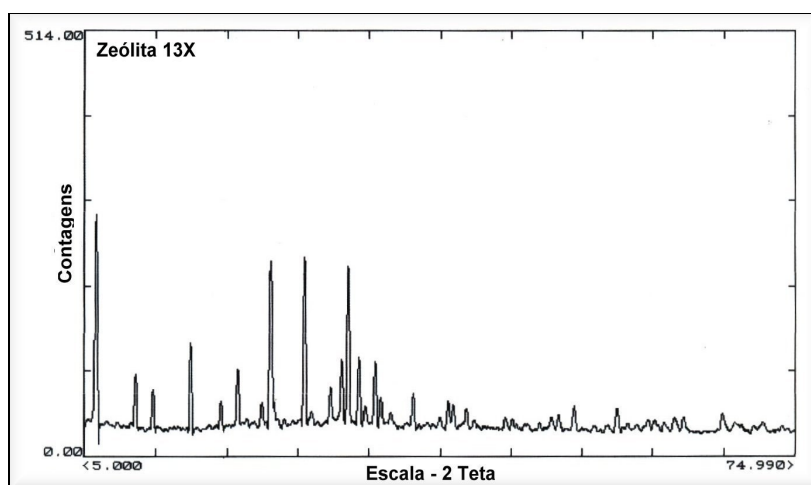


Figura 26. Difratoograma de Raios-X da zeólita 13X.

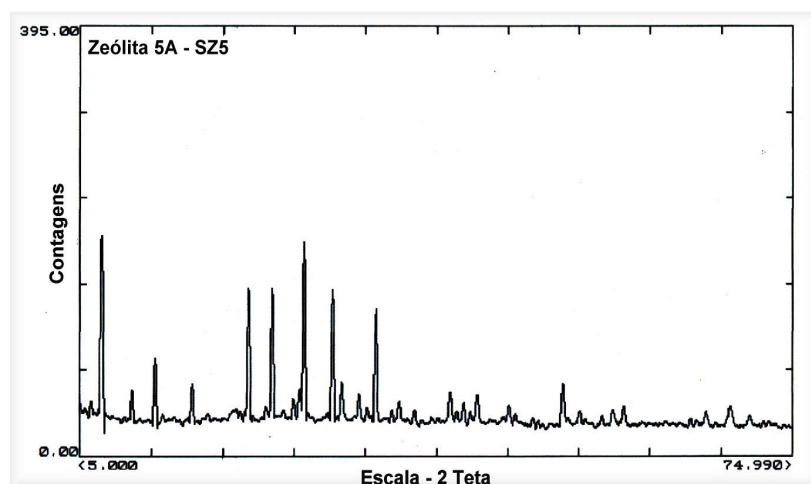


Figura 27. Difratoograma de Raios-X da zeólita 5A – SZ5.

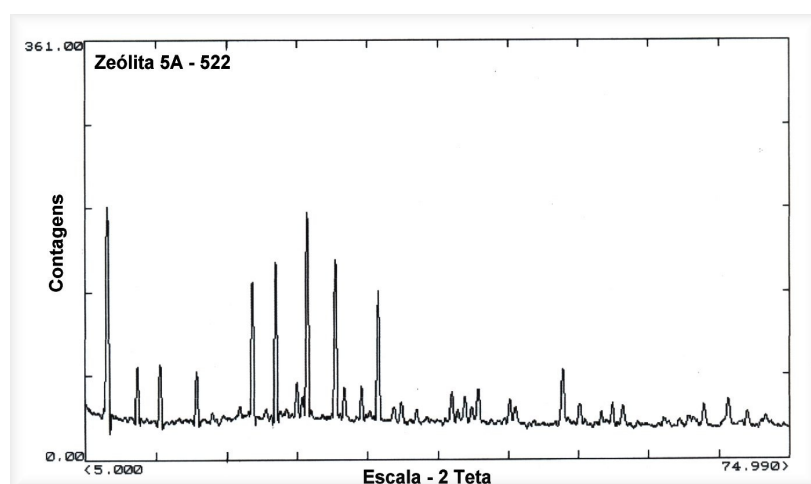


Figura 28. Difratoograma de Raios-X da zeólita 5A – 522.

Na figura 29 se apresentam picos característicos de caulinita, quartzo e a presença de montmorilonita, logo o produto comercial apresenta fortes indícios de ter uma argila como suporte do óxido de ferro.

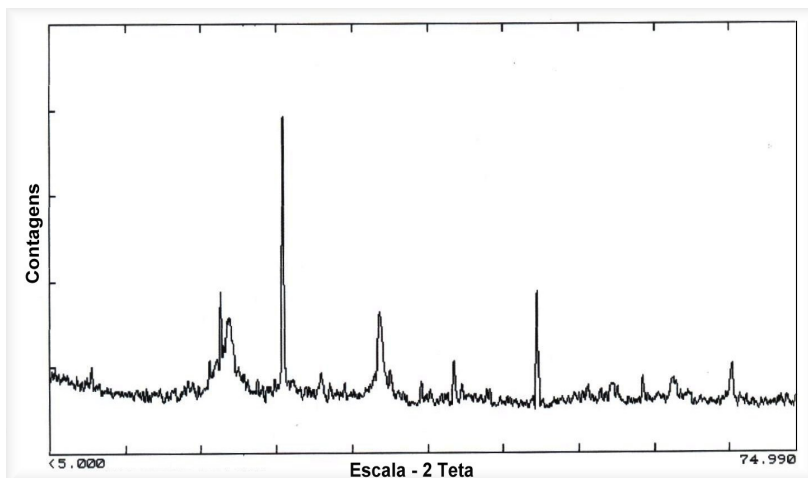


Figura 29. Difratograma de Raios-X da amostra *SLFT*.

IV.2. Análise térmica

Os resultados das curvas termogravimétricas para as amostras Zinox, zeólitas 13X, 5A SZ5 e 5A 522 estão apresentados nas figuras 30, 31, 32 e 33.

A amostra Zinox, representada na figura 30, apresenta perda de água de hidratação que vai de 40 a 230 °C. Este material detém a estabilidade térmica até 850 °C, formando em seguida um óxido estável. A perda de massa observada corresponde a aproximadamente 1,5 % da perda de massa, correspondendo à água de hidratação.

As amostras de zeólita apresentam comportamentos diferentes de perdas de massa. A amostra 13X (figura 31) apresenta três estágios de perda de massa referentes às perdas de água de hidratação, águas zeolíticas e desidroxilação.

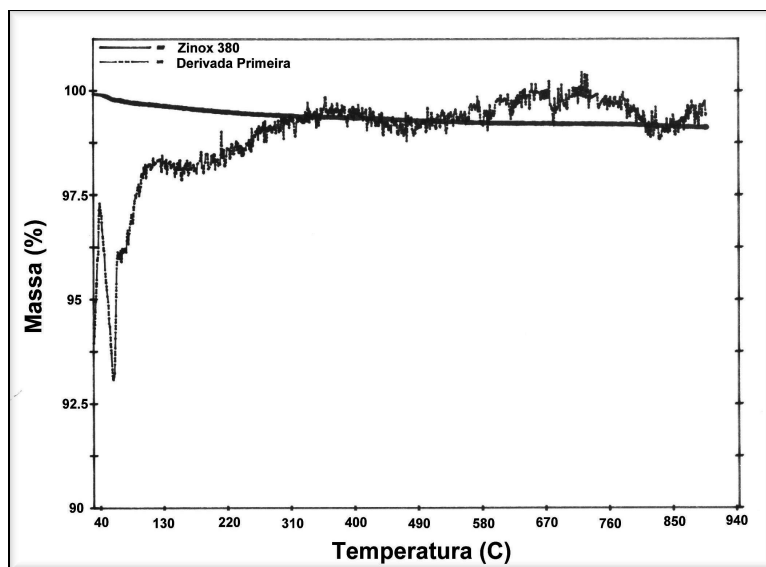


Figura 30. Curvas TG e DTG da amostra Zinox 380.

Na figura 32 (amostra 5A SZ5) se apresenta quatro etapas de perdas de massa, sendo que as águas de hidratação são removidas na faixa de 40 a 220 °C (2 primeiros picos); o pico subsequente é referente a água zeolítica e o pico DTG em torno de 600 °C refere-se à desidroxilação. Já a curva da zeólita 5A 522 (figura 33) apresenta perdas de água de hidratação em três estágios subsequentes na faixa de 40 °C a 290 °C e depois se estabiliza termicamente.

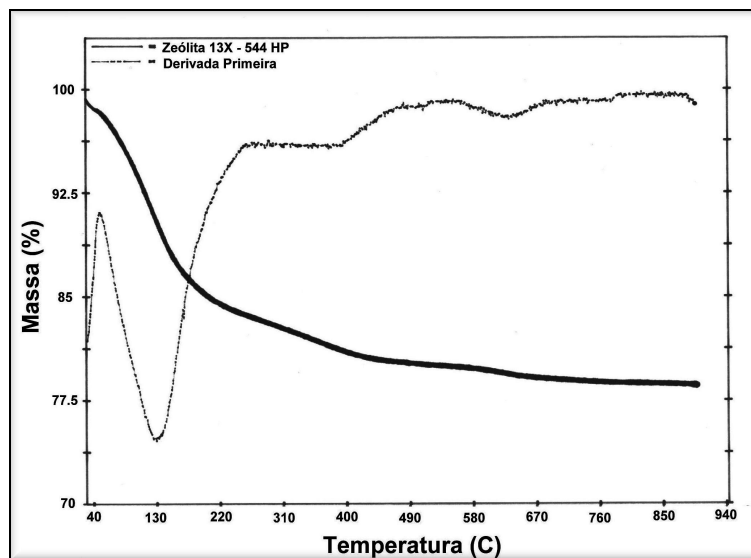


Figura 31. Curvas TG e DTG da zeólita 13X.

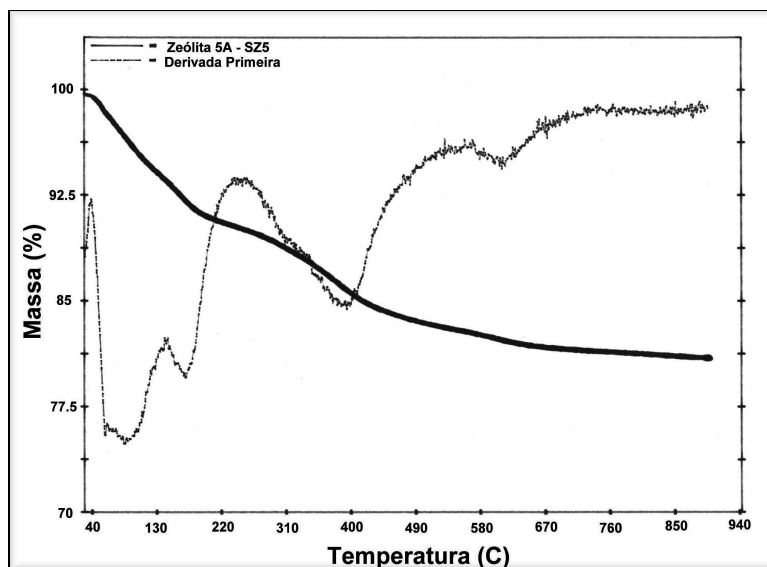


Figura 32. Curvas TG e DTG da zeólita 5A SZ5.

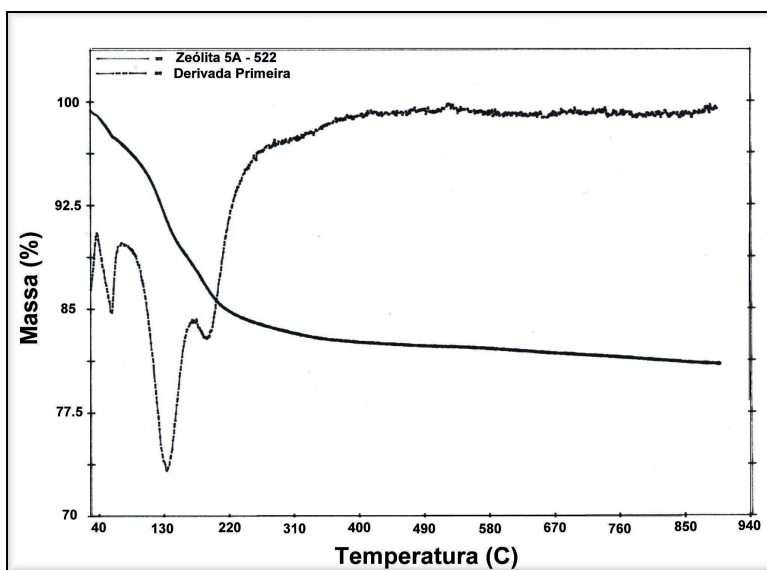


Figura 33. Curvas TG e DTG da zeólita 5A 522.

IV.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho encontram-se nas figuras 34, 35, 36 e 37.

A amostra zinox (figura 34) apresenta bandas de estiramento ν_{OH} entre 300 a 3500 cm^{-1} e uma banda referente ao ZnO em torno de 1080 cm^{-1} . Uma banda em torno de 1500 cm^{-1} é característica de óxido de cálcio, o que pode ser considerado uma impureza do material.

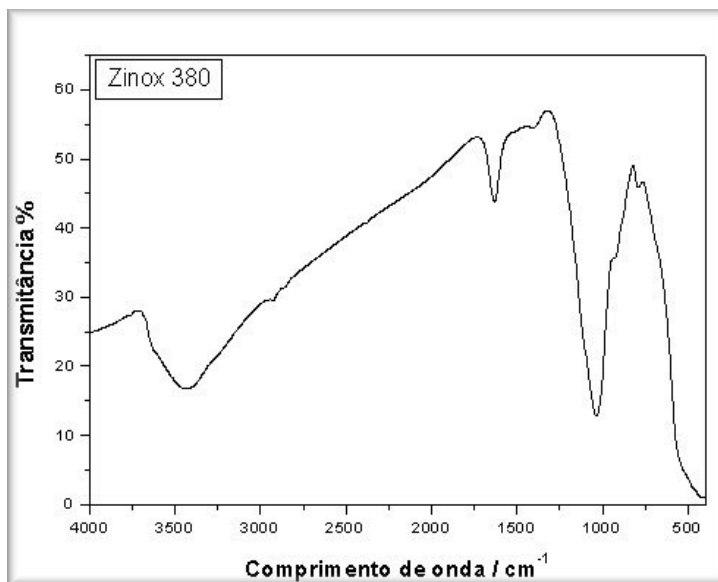


Figura 34. Espectro de infravermelho da amostra zinox.

A amostra zinox 380 (figura 34) apresenta bandas na região de 1100 cm^{-1} características de interação TO_4 ($\text{T} = \text{Zn}$) e em 1600 cm^{-1} característica de hidroxilas.

As zeólitas usadas neste trabalho, figuras 35 a 37, possuem bandas características nas regiões de 450 , 550 , 750 e 1100 cm^{-1} devido aos tetraedros SiO_4 e AlO_2 . Essas bandas também são observadas em sílica ou quartzo. As bandas em torno de 3500 cm^{-1} são referentes às hidroxilas.

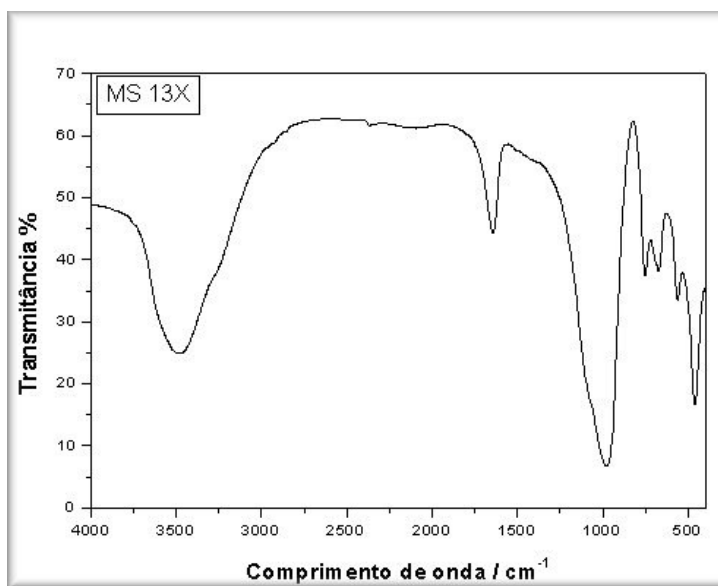


Figura 35. Espectro de infravermelho da amostra 13X.

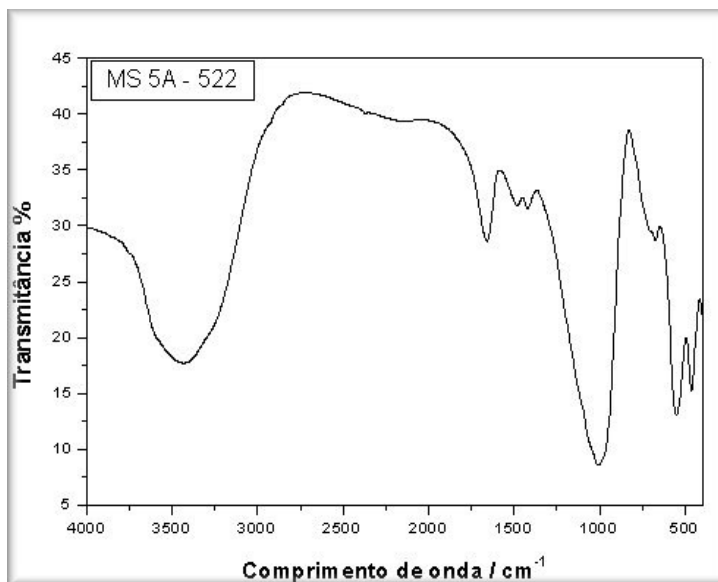


Figura 36. Espectro de infravermelho da amostra 522.

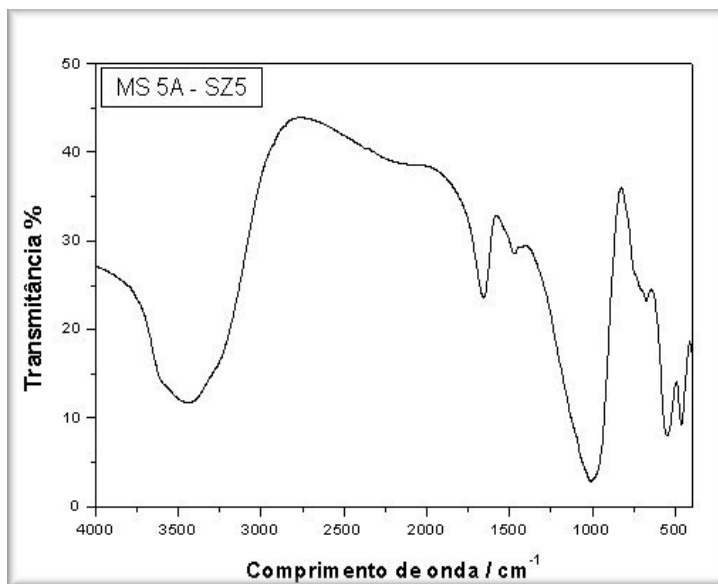


Figura 37. Espectro de infravermelho da amostra SZ5.

IV.5. Estudo das Isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio– Método BET

As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio estão apresentadas nas figuras 38 a 41. Percebe-se que todas as isotermas são do tipo IV, segundo a classificação IUPAC. A interseção com o valor limite ($p/p_0 = 1$) corresponde ao completo preenchimento dos poros. A histerese observada em todas as amostras ocorre devido a condensação capilar, fenômeno este que ocorre devido à pressão de vapor de equilíbrio sobre um menisco côncavo de líquido ser menor que a pressão de vapor de saturação (p_0) à mesma temperatura, implicando na

condensação do vapor no poro do sólido, toda vez que a pressão relativa for menor que a unidade. O fenômeno é característico da presença de mesoporos.

Inicialmente a adsorção está restrita a uma fina camada sobre as paredes dos adsorventes (figuras 38, 39, 40 e 41), no ponto de interceptação da histerese, inicia-se a condensação capilar nos poros mais estreitos. À medida que a pressão vai sendo incrementada os poros mais largos vão sendo preenchidos e quando a pressão do sistema iguala-se a pressão de saturação ($p = p_0$) o sólido estará completamente cheio com o condensado (adsorbato).

Através das isotermas apresentadas nas figuras 38, 39, 40 e 41, referentes aos adsorventes Zinox, MS 13X, MS 5A 522 e MS 5A SZ5, respectivamente, determinamos a capacidade da monocamada e conseqüentemente a superfície específica de cada material.

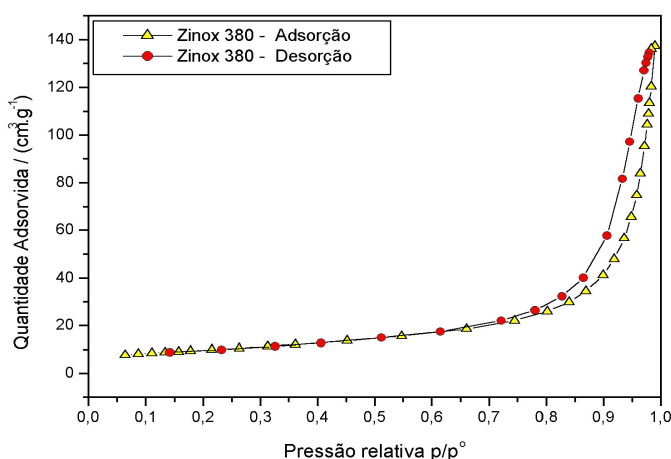


Figura 38. Isoterma de adsorção de nitrogênio para a amostra zinox.

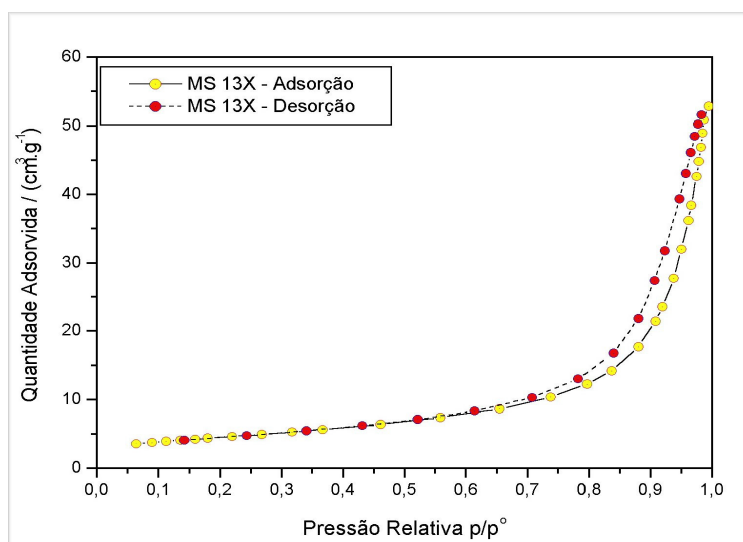


Figura 39. Isoterma de adsorção de nitrogênio para a amostra 13X.

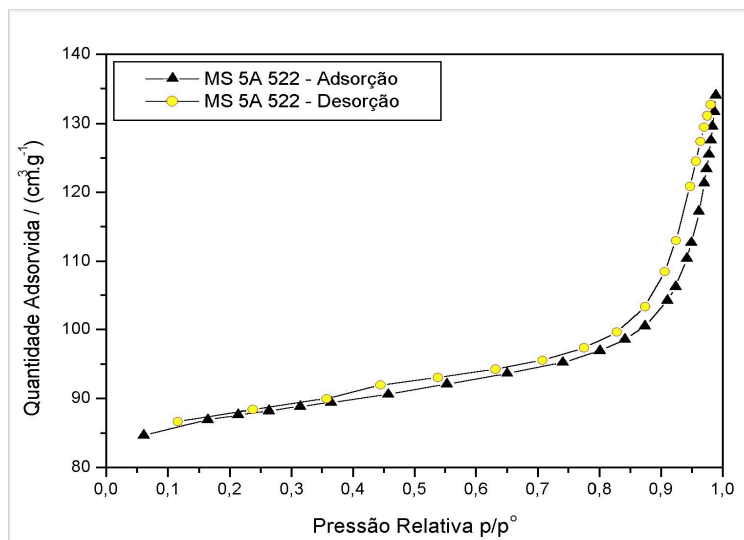


Figura 40. Isoterma de adsorção de nitrogênio para a amostra 522.

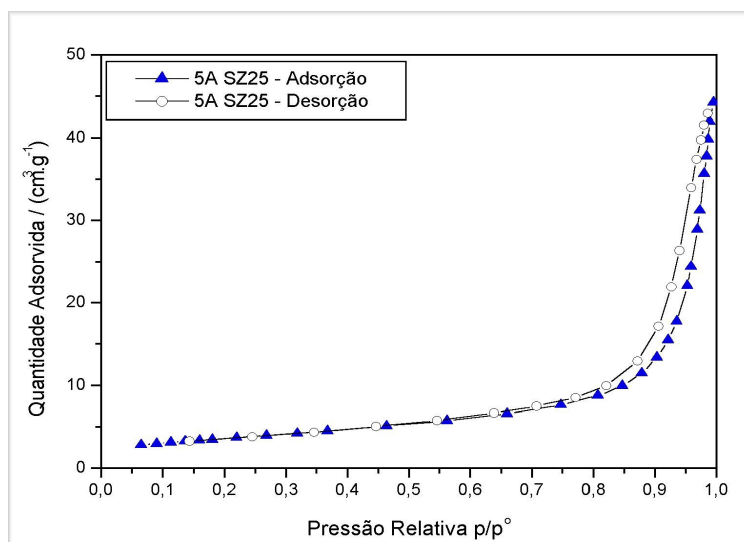


Figura 41. Isoterma de adsorção de nitrogênio para a amostra SZ5.

As quantidades adsorvidas lidas nas figuras 38 a 41 são de 140 cm³/g para a amostra zincox, 60 cm³/g para a zeólita 13X, 135 cm³/g para o adsorvente 5A 522 e 45 cm³/g para a amostra 5A SZ5.

Os valores das áreas específicas dos materiais encontram-se na figura 42, onde percebemos o elevado valor da área específica da amostra 5A 522 frente às demais. Notamos ainda, que a maior contribuição da área específica da amostra 5A 522 deve-se à área de microporos, conforme apresentado na figura 43. Vale salientar que a principal diferença entre as amostras 5A 522 e 5A SZ5 está relacionada ao valor da área específica, conforme mostrado na figura 42. As demais amostras exibem pequena percentagem da área específica constituída por microporos.

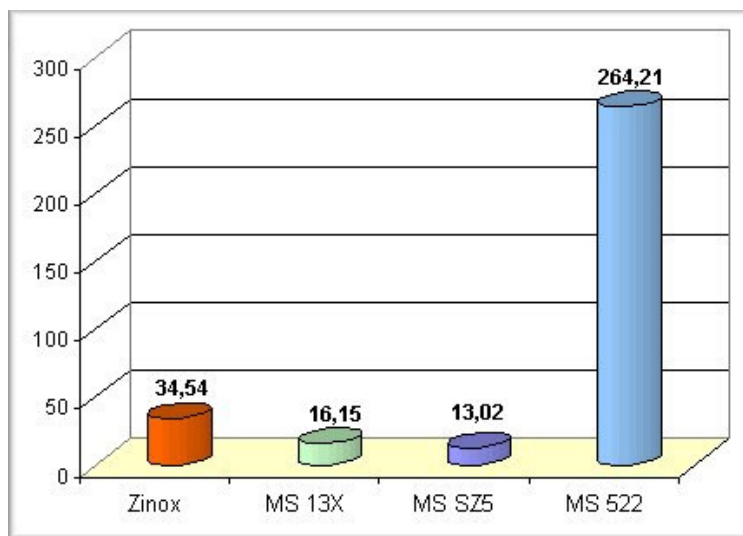


Figura 42. Áreas específicas para as amostras zinox, 13X, SZ5 e 522.

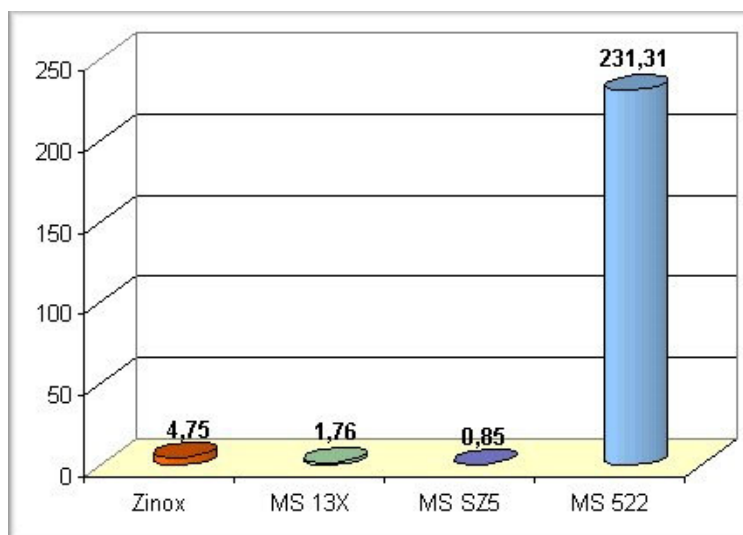


Figura 43. Área referente aos microporos dos adsorventes.

Na figura 44 se apresentam os gráficos usados para o cálculo da capacidade da monocamada de cada adsorvente e na tabela 14 se mostra estes valores. Percebe-se que a reta que representa os dados obtidos com a zeólita 5A SZ5 apresenta menor coeficiente angular e conseqüentemente menor valor para a monocamada. Confeccionou-se o gráfico com os pontos obtidos através dos ensaios com adsorção de N_2 e fez-se o ajuste linear para a obtenção dos coeficientes A e B.

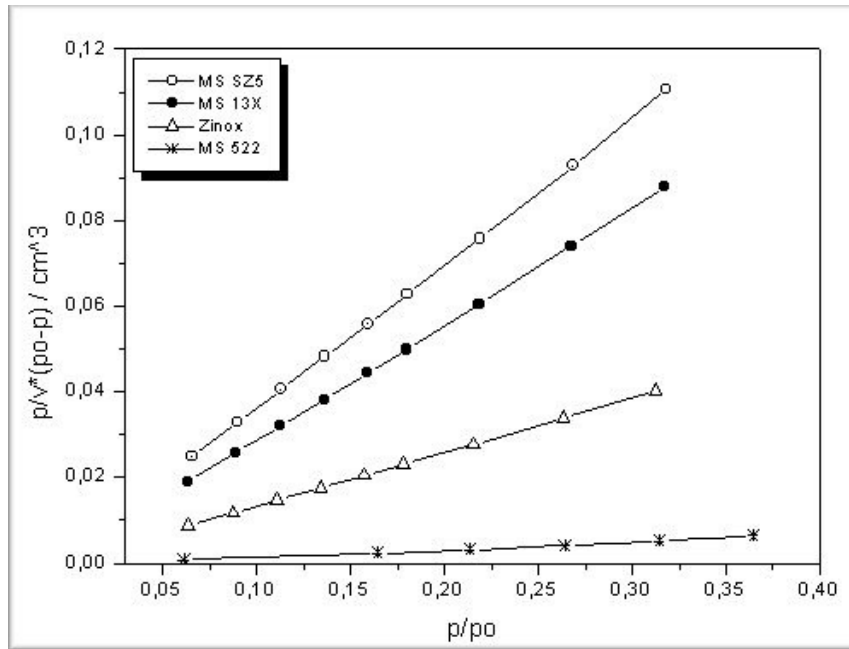


Figura 44. Determinação da capacidade da monocamada.

Tabela 14. Cálculo da capacidade de monocamada.

$$y = A + Bx$$

Adsorvente	A	B	n_m (mol/g)
MS SZ5	0,00228	0,3379	2,94
MS 13 X	0,00141	0,27135	3,67
Zinox	6,24331E-4	0,1263	7,88
MS 522	- 6,30868E-4	0,01849	56

Na figura 45 se apresenta o volume de microporos das amostras estudadas. Enquanto as amostras 13X, 522 e SZ5 apresentam praticamente o mesmo volume de microporos, a amostra zinox possui aproximadamente o dobro de volume de microporos frente às demais amostras.

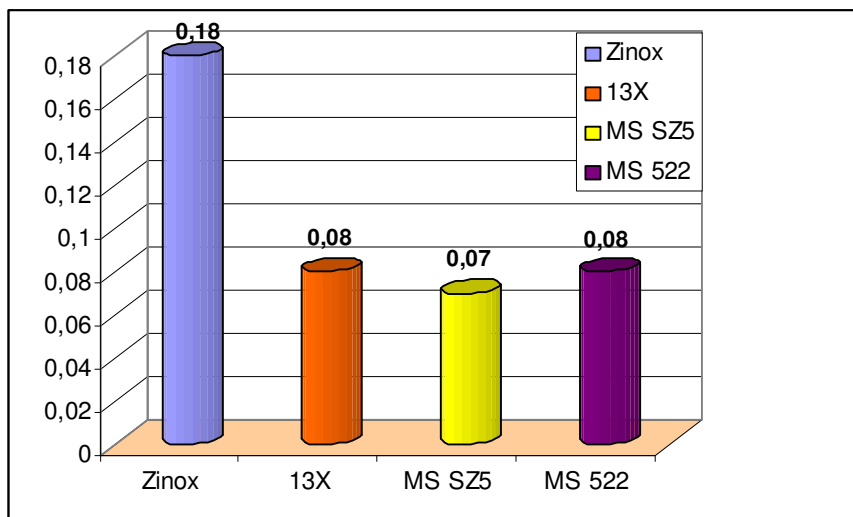


Figura 45. Volume de microporos das amostras Zinox, 13X, 5A SZ5 e 5A 522.

IV.6. Isotermas de adsorção para a dessulfurização de gás natural

As isotermas e as curvas de ruptura para os diversos adsorventes estão representadas pelas figuras 46 a 59.

Sobre os vários adsorventes usados neste trabalho, foram realizados ensaios sobre o equilíbrio de adsorção nas temperaturas de 25 °C e 76 °C, estes valores foram escolhidos de modo a simular condições a temperatura ambiente e operacional usada na UPGN de Guamaré-RN, respectivamente. O equilíbrio de adsorção de moléculas de H₂S sobre a superfície dos adsorventes forneceu-nos informações sobre a capacidade de adsorção e tempo de saturação, tipo de isoterma, propriedades da superfície, interação adsorvente-adsorbato.

Nas isotermas de adsorção representamos a quantidade adsorvida (mg H₂S/g de adsorvente) contra a concentração do adsorbato retido na fase sólida (ppm). As curvas de ruptura ou *breakthrough curves* (figuras 47, 49, 51, 53, 55, 57, 59 e 61) apresentam a concentração normalizada (concentração do adsorbato retido na fase sólida dividido pela concentração inicial) contra o tempo (min).

Os dados experimentais foram correlacionados através dos modelos apresentados nas equações 13, 16, 19, 20, 21 e 22. Os algoritmos de Hooke-Jeeves e/ou Simplex em conjunto com o quasi-Newton foram usados para obter os coeficientes dos modelos, através do programa Statistic 5.0.

De acordo com a figura 44 percebe-se que a amostra MS 522 apresenta um maior valor de capacidade de monocamada, conseqüentemente uma maior área disponível para

adsorver moléculas (dependendo da afinidade do adsorbato e dos sítios ativos presente na mesma) em seguida temos as amostras Zinox, MS 13X e MS SZ5. Quando confrontamos estes dados com os de adsorção de H_2S , percebemos que a amostra MS 522 mesmo apresentando a maior capacidade de monocamada é o material que menos adsorve H_2S , dando-nos fortes indícios que a afinidade deste material por H_2S é muito baixa. Já a zeólita 13 X mesmo apresentando uma capacidade de monocamada 15 vezes menor frente a amostra 522 remove 32 vezes mais H_2S .

Na figura 46 temos uma isoterma do tipo I segundo a classificação IUPAC. A inclinação da isoterma para a amostra zinox nos primeiros 15 minutos é maior a $25\text{ }^\circ\text{C}$ do que a $76\text{ }^\circ\text{C}$ (figura 48), mostrando que a interação adsorvente-adsorbato é mais forte a menores valores de temperatura.

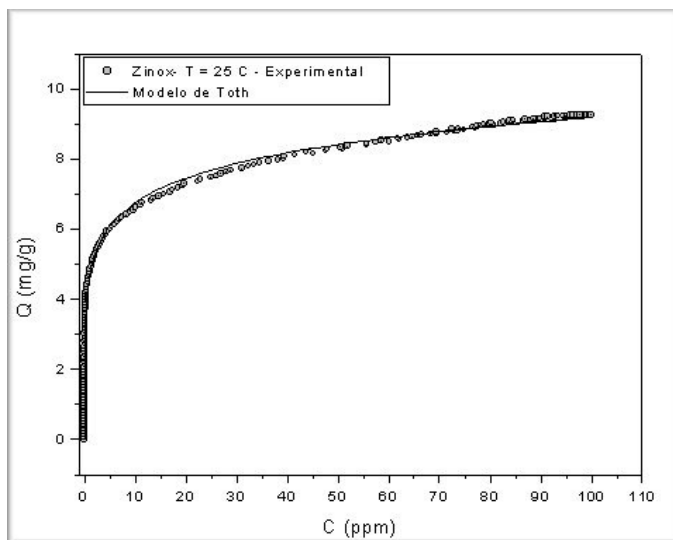


Figura 46. Isoterma de adsorção para a amostra zinox 380 a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$.

As isotermas de adsorção (figuras 46 e 48) crescem rapidamente nos intervalos de concentração de 0 a 10 ppm; de 20 a 90 ppm, apresentam crescimento moderado até ocorrer o completo preenchimento dos poros, que ocorre com quantidades adsorvidas de $9,5\text{ mg } H_2S/g$ adsorvente a $25\text{ }^\circ\text{C}$ e $6\text{ mg } H_2S/g$ adsorvente a $76\text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

Tabela 15. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização - amostra: zinox 380 - $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Parâmetros						
	Langmuir	Freundlich	LangFre	LangFre3P	LangExtend	Toth
q_s	8,381	-	23,294	18,83	9,685	39,748
b	2,594	4,601	0,2495	0,007	850686,6	$549,02 \times 10^5$
c	-	6,554	0,2089	0,229	890,116	0,088
R	0,923	0,979	0,979	0,979	0,967	0,979

Percebe-se que o modelo de Toth correlacionou muito bem os dados experimentais. Os parâmetros obtidos com os demais modelos e os coeficientes de correlação encontram-se na tabela 15.

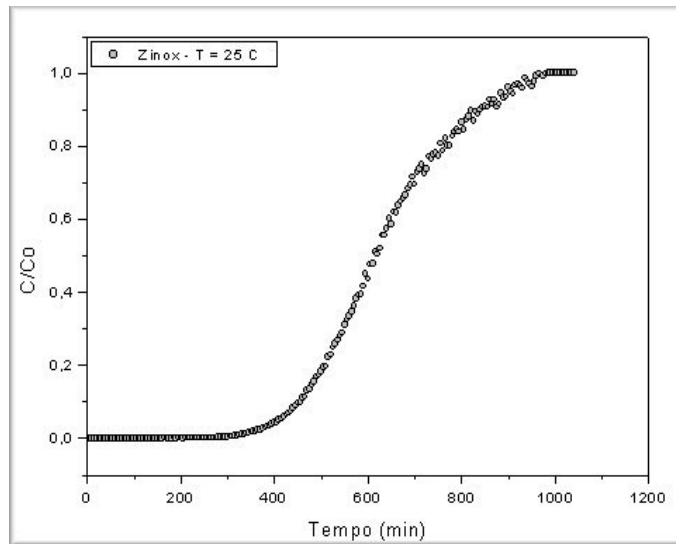


Figura 47. Curva de ruptura para a amostra zinox a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A curva de ruptura para a amostra zinox a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 47) permanece constante nos primeiros 300 min (como a concentração na entrada do leito é 100 ppm, percebe-se uma redução da concentração de 100 ppm a zero neste intervalo de tempo). Os instantes seguintes caracterizam-se por um aumento da concentração na saída do leito até atingir a saturação ($C/C_0 = 1$). O aumento da temperatura diminui o tempo de saturação do material, fazendo com que a saturação mude de 16,67 h a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para 13,33 h a $76\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta diminuição no tempo de saturação, decorrente do aumento de temperatura, representa uma diminuição na capacidade de adsorção de 34,7 %.

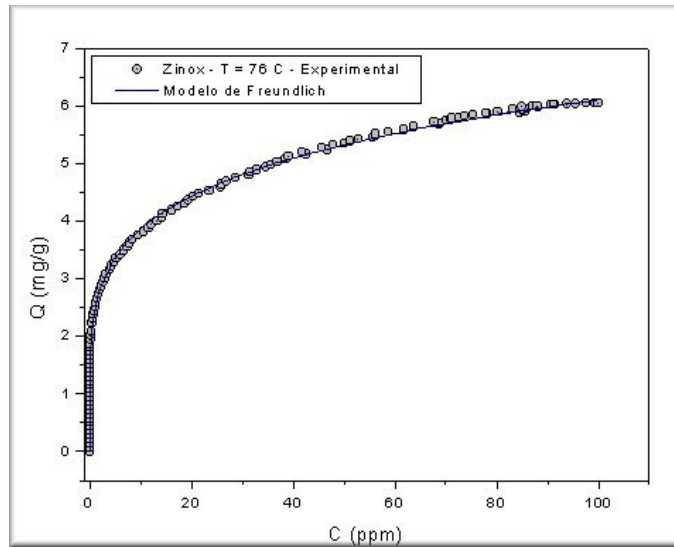


Figura 48. Isotherma de adsorção para a amostra zinox a $T = 76\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 16. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: zinox - $T = 76\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Parâmetros						
	Langmuir	Freundlich	LangFre	LangFre3P*	LangExtend	Toth
q_s	5,666	-	31,141	13,212	7,178	122,3956
b	0,391	2,444	0,084	0,0052	540814,2	253680582
c	-	5,029	0,227	0,2862	1707,99	0,0644
R	0,936	0,989	0,989	0,987	0,976	0,988

* Método Simplex

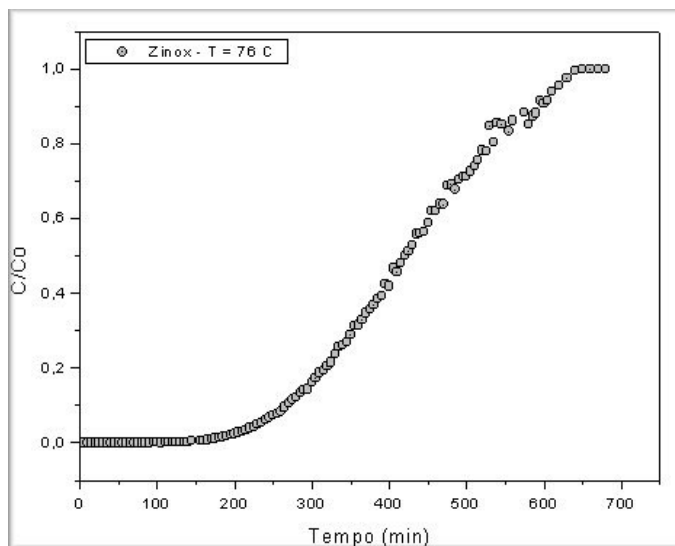


Figura 49. Curva de ruptura para a amostra zinóx - $T = 76\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na figura 50 temos a isoterma de adsorção à $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para a amostra 522. Sua classificação segundo a IUPAC é do tipo IV, ocorrendo o preenchimento da monocamada com um comportamento linear nas concentrações de equilíbrio entre 10 e 60 ppm. A quantidade de H_2S removida foi de $0,55\text{ mg H}_2\text{S/g}$ adsorvente. Um aumento na temperatura para $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ (figura 52) reduz a quantidade adsorvida a $0,45\text{ mg H}_2\text{S/g}$ adsorvente. O modelo de Langmuir-Freundlich com três parâmetros foi o que melhor representou os dados experimentais a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o modelo de Freundlich a $76\text{ }^{\circ}\text{C}$.

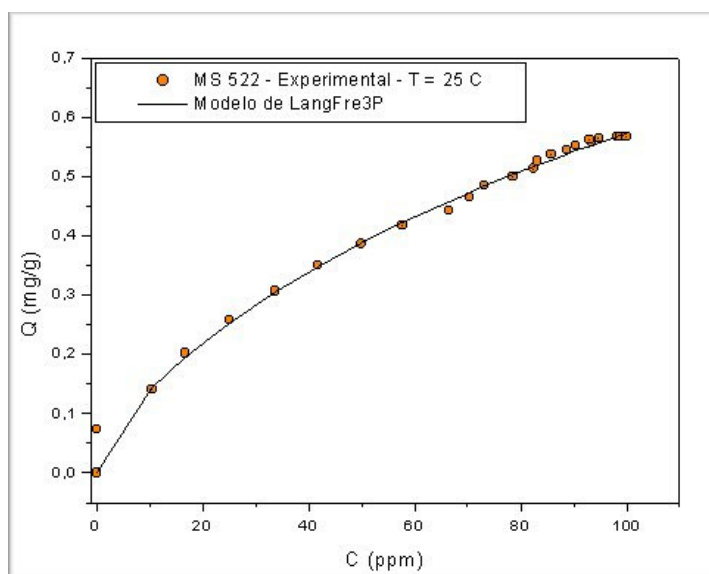


Figura 50. Isotherma de adsorção para a amostra 5A 522 a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 17. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: MS 522 a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Parâmetros						
	Langmuir*	Freundlich	LangFre	LangFre3P*	LangExtend	Toth
q_s	1,004	-	1,763	2,116	49384E10	345,949
b	0,0130	0,0389	0,0149	0,002	0,4281	0,023
c		1,7091	0,753	0,727	57191E11	0,101
R	0,994	0,995	0,995	0,995	0,9918	0,991

*Simplex e quasi-Newton

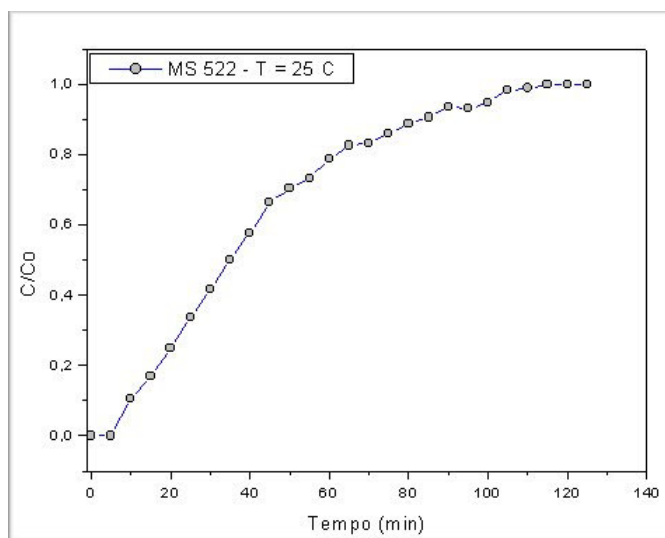


Figura 51. Curva de ruptura para a amostra 5A 522 a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A curva de ruptura para a amostra 5A 522 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentada na figura 51 inicia a saturação já nos primeiros 5 minutos. Em seguida temos um crescimento acentuado e saturação em 110 minutos. A mesma amostra a um temperatura de $76\text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme apresentado na figura 53, teve uma pequena redução no tempo de saturação, atingindo a saturação em 80 minutos. A partir-se destes dois experimentos conclui-se que na faixa de temperatura e pressão estudadas o material não é adequado para remoção de H_2S , devido a rápida saturação. A diminuição no tempo de saturação, decorrente do aumento de temperatura, representa uma diminuição na capacidade de adsorção de 15 % .

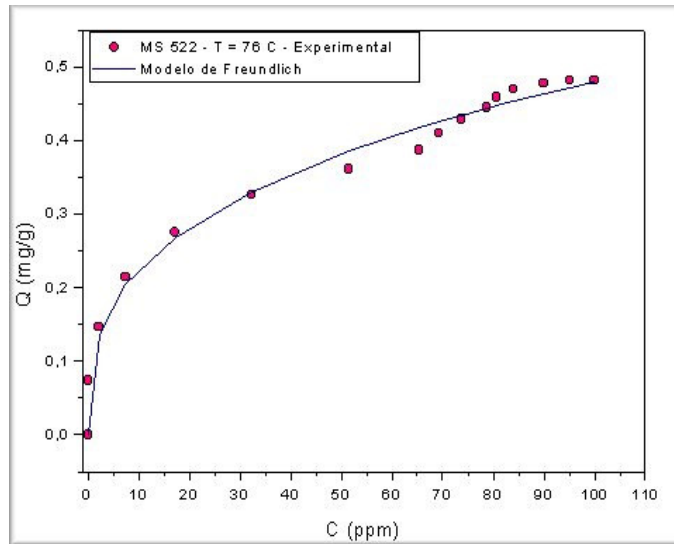


Figura 52. Isoterma de adsorção para a amostra 5A 522 a $T = 76\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Percebe-se na figura 52 que um incremento na temperatura para $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ torna mais visível o preenchimento da monocamada, uma vez que ocorre a acentuação do perfil da isoterma entre 50 e 70 ppm. Assim como a isoterma apresentada na figura 50 temos uma isoterma do tipo IV.

Tabela 18. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: MS 522 a $T = 76\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Parâmetros						
	Langmuir*	Freundlich	LangFre	LangFre3P*	LangExtend	Toth**
q_s	0,519	-	3,3214	0,7560	1,021	971,127
b	0,0745	0,1049	0,0317	0,0235	18648,21	30117,80
c	-	3,0318	0,3616	0,5684	1572,73	0,0506
R	0,971	0,989	0,989	0,984	0,986	0,989

*Simplex, **Simplex e quasi-Newton

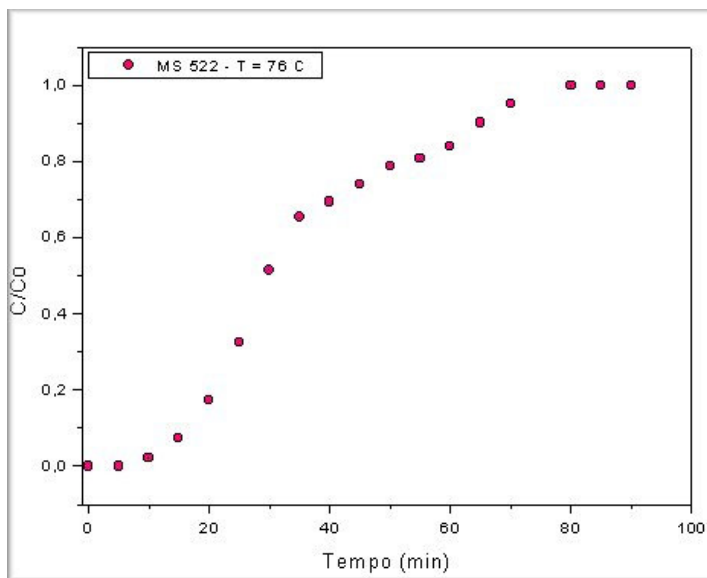


Figura 53. Curva de ruptura para a amostra 5A 522 a $T = 76^{\circ}\text{C}$.

As isotermas para a amostra 5A SZ5 estão representadas nas figuras 54 e 56. Percebe-se nestas figuras que incrementos na temperatura diminuem a capacidade de adsorção da amostra SZ5 evidenciando uma adsorção do tipo física. Os modelos aplicados representam muito bem a dessulfurização do gás natural, fato este que pode ser comprovado através dos elevados coeficientes de correlação (R) apresentados nas tabelas 19 e 20. Optamos pelo modelo que apresentou o maior R , no caso o modelo de Langmuir-Freundlich 3P a 25°C e o de Toth a 76°C .

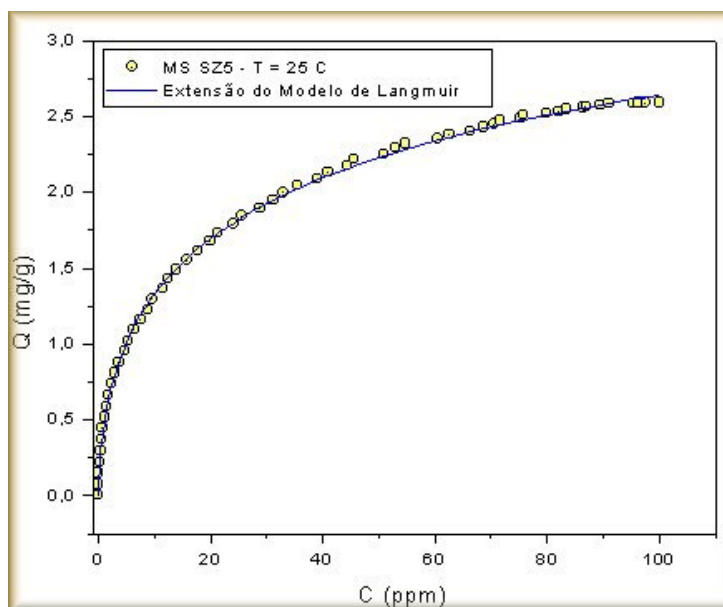


Figura 54. Isoterma de adsorção para a amostra SZ5 a $T = 25^{\circ}\text{C}$.

Tabela 19. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: MS SZ5 a $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Parâmetros						
	Langmuir*	Freundlich	LangFre	LangFre3P*	LangExtend	Toth
q_s	1,004	-	1,763	2,106	49384E10	324,018
b	0,0130	0,0389	0,014	0,003	0,428	0,024
c	-	1,7091	0,753	0,727	57192E11	0,102
R	0,994	0,995	0,995	0,995	0,991	0,992

* Simplex e quasi-Newton

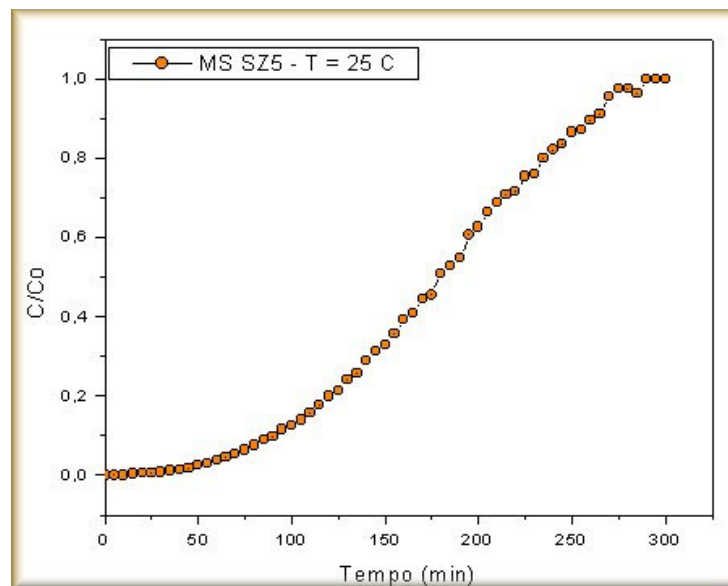


Figura 55. Curva de ruptura para a amostra SZ5 - $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Nas figuras 55 e 57 se apresenta as curvas de ruptura para as amostras 5A SZ5 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e a $76\text{ }^{\circ}\text{C}$. Verifica-se uma maior inclinação na curva para a amostra com maior temperatura, evidenciando uma rápida adsorção nos instantes iniciais e conseqüentemente uma saturação mais rápida que a amostra quando submetida a uma temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. O incremento da temperatura favorece a adsorção nos instantes iniciais, fazendo com que a amostra a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ sature em 275 minutos e a $76\text{ }^{\circ}\text{C}$ em 115 minutos.

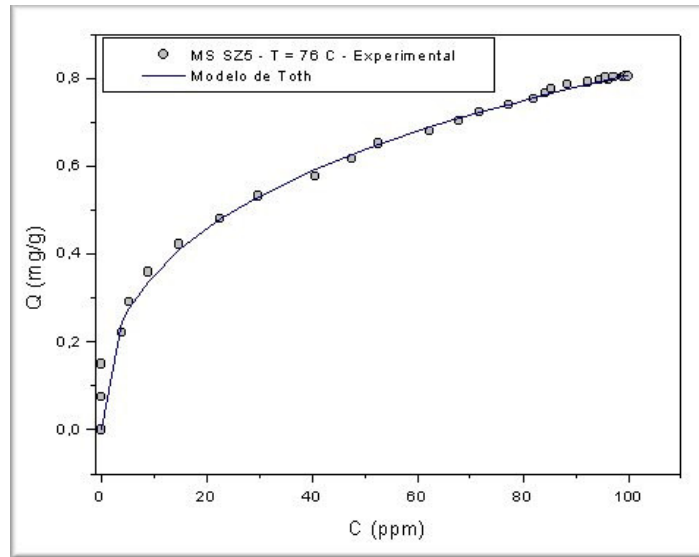


Figura 56. Isotherma de adsorção para a amostra SZ5 a T = 76 °C.

Tabela 20. Parâmetros obtidos para os modelos das isothermas de dessulfurização. Amostra: MS 522 a T = 76 °C.

Parâmetros						
	Langmuir*	Freundlich	LangFre	LangFre3P	LangExtend	Toth
qs	0,932	-	4,754	38463E10	2,025	45,420
b	0,053	0,156517	0,0317	0,1	7958,293	11,001
c	-	2,802833	0,404	20820E11	1355,457	0,100
R	0,983	0,992	0,992	0,986	0,991	0,993

*Simplex e quasi-Newton

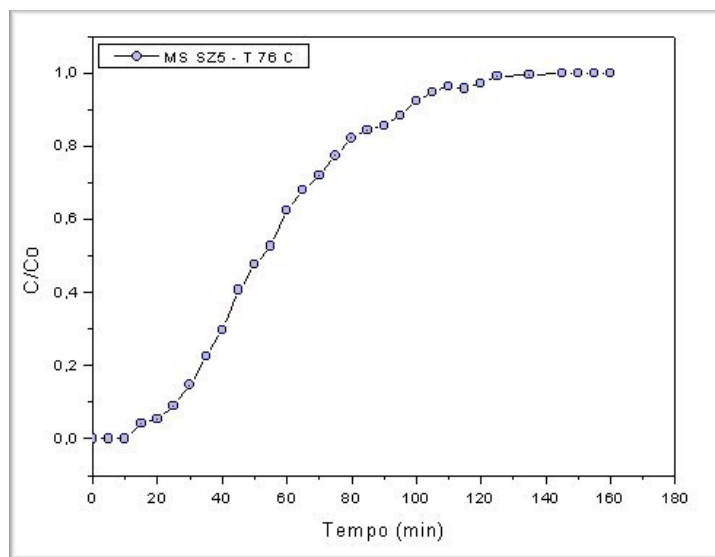


Figura 57. Curva de ruptura para a amostra SZ5 a T = 76 °C.

Para fins comparativos com os demais adsorventes empregados neste trabalho, comparamos os dados obtidos com uma amostra comercial denominada de SLFT (figura 58). A forma da isoterma (tipo VI) sugere adsorção em multicamadas. O modelo que melhor correlacionou estes dados foi o de Freundlich, conforme pode ser observado na tabela 21. O material apresentou capacidade máxima de adsorção de 3,2 mg H₂S/g adsorvente.

Sua curva de ruptura mostrada na figura 59 também sugere adsorção em multicamadas sendo de 850 minutos o tempo de saturação deste material.

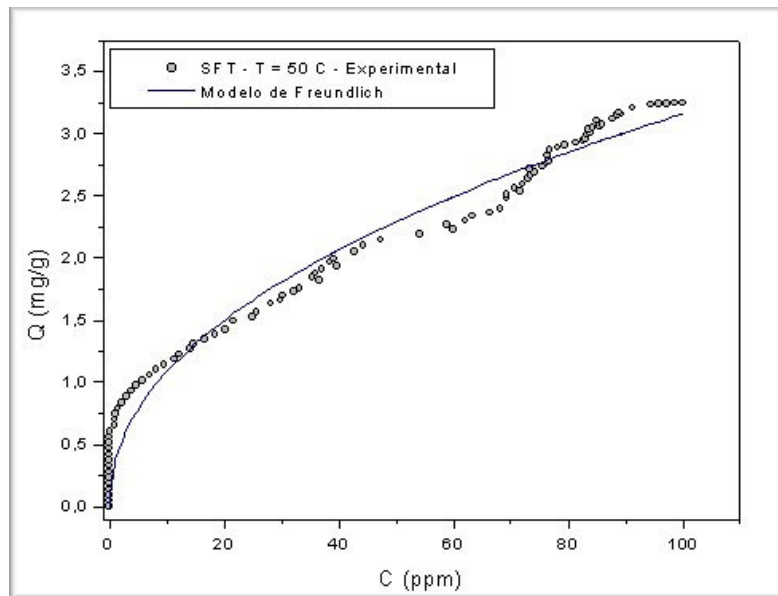


Figura 58. Isotherma de adsorção para a amostra SLFT a T = 50 °C.

Tabela 21. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: SLFT a T = 50 °C.

Parâmetros						
	Langmuir	Freundlich	LangFre	LangFre3P	LangExtend	Toth
q _s	4,456	-	654,462	19,51893	340,6387	170657E2
b	0,023	0,373	0,0006	0,000429	3,360658	2,5238
c	-	2,156	0,464	0,523792	1932,648	0,0382
R	0,963	0,983	0,982	0,980	0,981	0,981

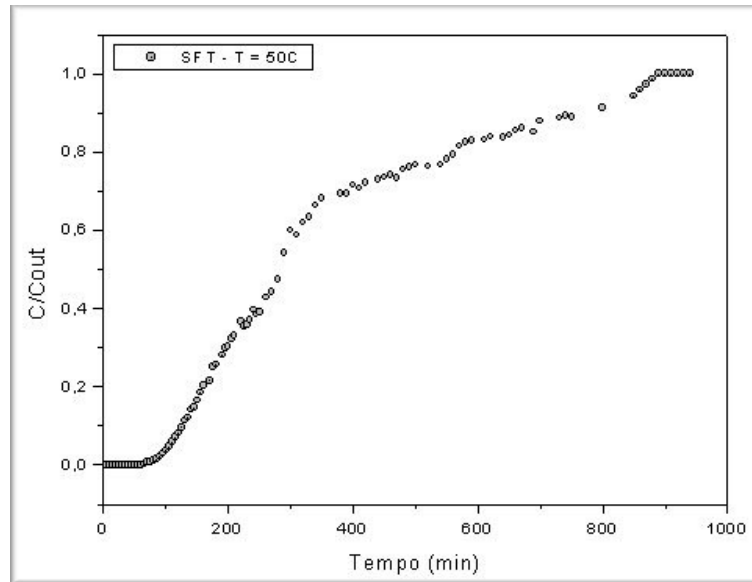


Figura 59. Curva de ruptura para a amostra SLFT - T = 50 °C.

A zeólita 13X com isoterma mostrada na figura 60, apresentou os melhores resultados para a dessulfurização de gás natural. A isoterma para esta amostra a 25 °C tem uma capacidade máxima de adsorção de 53 mg H₂S/g adsorvente. Na tabela 22 temos os dados obtidos com os diversos modelos empregados, sendo que o modelo que melhor correlacionou estes dados foi o de Toth.

Sua curva de ruptura mostrada na figura 61 tem um longo tempo de saturação (aproximadamente 36 horas).

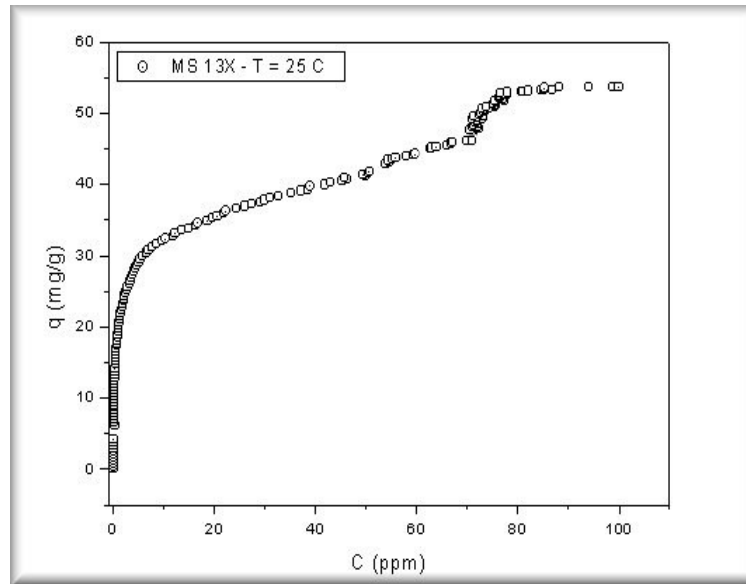


Figura 60. Isoterma de adsorção para a amostra 13X a T = 25 °C.

Tabela 22. Parâmetros obtidos para os modelos das isotermas de dessulfurização. Amostra: 13X a T = 25 °C.

Parâmetros						
	Langmuir	Freundlich	LangFre	LangFre3P	LangExtend	Toth
q_s	37,540		-	45,221	-	48,782
b	1,0191	17,764	-	0,5166	-	3,647
c	-	4,339	-	0,604	-	0,452
R	0,973	0,968	-	0,983	-	0,984

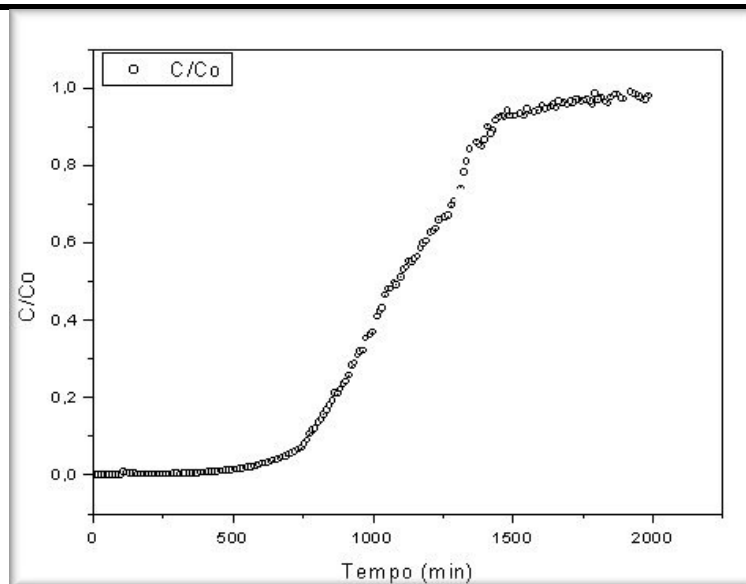


Figura 61. Curva de ruptura para a amostra 13X - T = 25 °C.

Na figura 62 se apresenta um gráfico com as quantidades máximas de adsorção de todas as amostras usadas e na tabela 23 estes valores. Percebemos que a amostra 13 X foi o adsorvente que apresentou melhor desempenho, seguido da zinox 380, SLFT e SZ5 e 522. Como comentado anteriormente a amostra 522 não é uma boa escolha para a dessulfurização, por apresentar um pequeno tempo de saturação e uma baixa capacidade de adsorção.

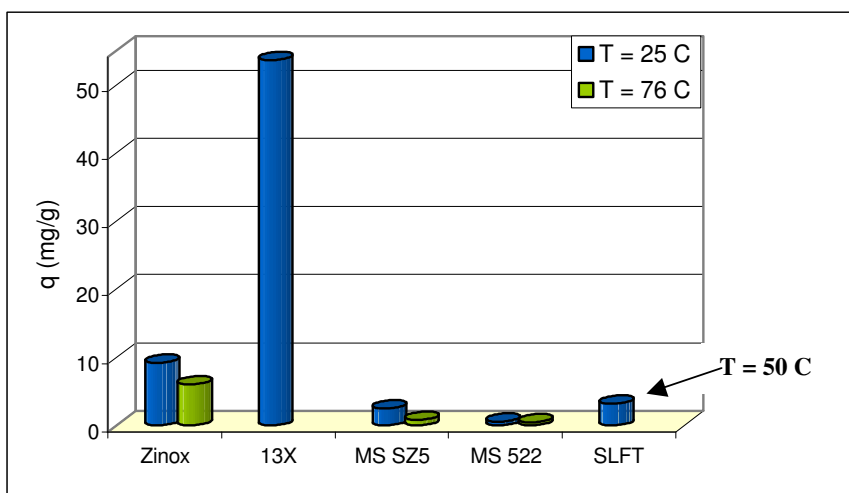


Figura 62. Quantidades máximas adsorvidas para as amostras zinox, 13X, 5A SZ5, 5A 522 a 25 °C e 76 °C.

Nota: Os dados para a amostra SLFT encontram-se na temperatura de 50 °C

Tabela 23 – Quantidades máximas adsorvidas por adsorvente em mg de H₂S por g de adsorvente.

Temperatura °C	Amostra				
	Zinox	13X	MS SZ5	MS 522	SLFT
25	9,25	53,61	2,5	0,57	-
50	-	-	-	-	3,24
76	6,04	-	0,81	0,48	-

Os dados para a amostra SLFT apesar de terem sido obtidos a 50 °C, encontra-se com valor abaixo de amostra que foi feita a 76 °C, no caso a amostra Zinox 380. Como é de se esperar como em todas as amostras, esta quantidade tende a diminuir ainda mais a 76 °C.

VI.1. CONCLUSÕES

- a) O estudo de equilíbrio de adsorção com nitrogênio mostrou que o adsorvente 5A 522 apresenta uma elevada microporosidade quando comparado com as demais amostras empregadas neste trabalho.
- b) As isotermas de adsorção para o H₂S foram determinadas nas temperaturas de 25 °C e 76 °C, sendo características do tipo I (zinox, 5A SZ5 e 13X) e do tipo IV (5A 522) mostrando na primeira inclinação a cobertura de uma monocamada e na segunda inclinação a adsorção devido o efeito da condensação capilar. A amostra de SLFT apresentou isoterma do tipo VI, indicando adsorção em multicamada.
- c) As zeólitas usadas, com exceção da 13X, apresentaram desempenho inferiores às amostras zinox e SLFT, no entanto podem ser usadas para a remoção de H₂S presente em gás natural.
- d) Em todas as amostra um incremento na temperatura resultou em uma menor quantidade adsorvida e uma saturação em um tempo menor, sugerindo que o método TSA pode ser usado para a regeneração do leito;
- e) A zeólita 13X apresentou resultados muito superiores aos demais adsorventes, com tempos de saturação em torno de 36,5 h e quantidades adsorvidas cerca de 50 vezes maior quando comparada com a MS 522;
- f) As equações 12, 13, 16, 19, 20 e 21 foram usadas para correlacionar os dados de equilíbrio de adsorção, sendo que na maioria dos casos os modelos de Toth e o de Freundlich mostraram-se melhores que os demais.
- g) Os modelos propostos correlacionaram muito bem os dados de equilíbrio de adsorção;
- h) O mecanismo de adsorção para a dessulfurização de gás natural com os adsorventes empregados neste trabalho apresenta fortes indícios de ser do tipo físico;

VI.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- a) Realizar um estudo de regeneração do adsorvente;
- b) Verificar a possibilidade do aproveitamento do H_2S que será dessorvido. O aproveitamento pode ser convertendo-lo em H_2SO_4 ou em enxofre elementar, desde que, seja viável do ponto de vista econômico.
- c) Verificar a influência da pressão, e fluxo no processo de adsorção;
- d) Todos os materiais testados apresentam elevados custos nos processos de fabricação, encarecendo-os, logo deve-se partir-se para o estudos de materiais alternativos como a dolomita que encontra-se em nossa região e apresenta preço bastante inferior quando comparado com os adsorventes usados neste trabalho;
- e) Determinar outros parâmetros importantes nos processos de adsorção como Reynolds, Biot, e difusão.
- f) Montar uma unidade piloto na Unidade de Processamento de Gás Natural em Guamaré – RN e acompanhar a dessulfurização.

VII.1. REFERÊNCIAS

ABADIE, E. *Processo de Refinação*, PETROBRAS, 1996.

AI-SHAWABKEH, A. MATSUDA, H.; HASATANI, M., Enhanced SO₂ abatement with water-hidrated dolomitic particles, *AIChE Journal*, 43(1), 173-179, 1997.

BANDOSZ, T. J., Effect of pore structure and surface chemistry of virgin activated carbons on removal of hydrogen sulfide, *Carbon*, 37, 483-491, 1999.

BOND, G. C. *Heterogeneous Catalysis: Principles and applications*, Oxford Science Publications, 1990.

BRECK, D. W. *Zeolite molecular sieves, structure, chemistry, and use*, John Wiley, 1974.

BRUNER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 1938, p.309.

BUARQUE, H. L. B., *Adsorção multicomponente de xilenos em zeólita Y no equilíbrio*, 1999. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

CAL, M. P., STRICKER, B. W., LIZZIO, A. A., High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon: I. Effects on gas composition and metal addition, *Carbon*, 38, 1757-1765, 2000.

CAL, M. P., STRICKER, B. W., LIZZIO, A. A., GANGWAL, S. K., High temperature hydrogen sulfide adsorption on activated carbon: II. Effects on gas temperature, gas pressure and sorbent regeneration, *Carbon*, 38, 1767-1774, 2000.

CARDOSO, D. *Introdução à Catálise Heterogênea*, Editora da Universidade de São Carlos, São Carlos, 1987.

CHIANG, H. L., TSAI, J. H., CHANG, D. H., JENG, F. T., Difusion of hydrogen sulfide and methyl meercaptan onto microporous alkaline activated carbon, *Chemosphere*, 41, 1227-1232, 2000.

CIOLA, R. *Fundamentos da Catálise*, Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 1981.

DAVIS, M. E. Zeolite and molecular sieves: not just ordinary catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(8), 1675-1683,1991.

DOONG, S. J.; YANG, R. T. Bulk separation of multicomponent gas-mixtures by pressure swing adsorption - pore surface diffusion and equilibrium-models, *AIChE Journal*, 32(3), 397-410, 1986.

DROGUETT, S. E. *Elementos de catalisis heterogenea*, Secretaria General de los Estados Americanos, Santiago, Chile, 1983.

EFTHIMIADIS, E. A.; SOTIRCHOS, S.V. Effects of pore structure on the performance of coal-gas desulfurization sorbents, *Chemical Engineering Science*, 48(11), 1971-1984, 1993.

EFTHIMIADIS, E. A.; SOTIRCHOS, S. V. Experimental validation of a mathematical-model for fixed-bed desulfurization, *AIChE Journal*, 39(1), 99-110, 1993.

FERNANDES Jr., W. E. *Relatório de Estágio Sobre a Unidade de Processamento de Gás Natural de Guamaré - RN*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 1999.

FERNANDEZ, I.; GAREA, A.; IRABIEN, A. Flue-gas desulfurization at medium temperatures. Kinetic model validation from thermogravimetric data, *Fuel*, 77(7), 749-755, 1998.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R.; *Catálise Heterogénea*, Calouste Gulbenkian, Lisboa, Portugal, 1987.

GAREA, A.; VIGURI, J. R.; IRABIEN, A. Kinetics of flue gas desulphurization at low temperatures: Fly ash calcium (3/1) sorbent behaviour, *Chemical Engineering Science*, 52(5), 715-732, 1997.

GIANNETTO P., G., *Zeolitas – Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Editorial innovación Tecnológica, Caracas, Venezuela, 1990.

GOLLAKOTA, S. V.; CHRISWELL, D. Study of an adsorption process using silicalite for sulfur dioxide removal from combustion gases, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(1), 139-143, 1988.

GRAMLICH, V; MEIER, W. M., *Z. Kristallogr.*, 133, 134-149, 1971.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W., *Adsorption, surface area and porosity*, Academic Press, London, 1982.

IRABIEN, A.; CORTABITARTE, F.; ORTIZ, M. I. Kinetics of flue-gas desulfurization at low-temperatures – nonideal surface-adsorption model , *Chemical Engineering Science*, 47(7), 1533-1543, 1992.

International Standard ISO 9277, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method, 1995.

KAJDAS, C.; *Chemia i fizyka ropy naftowej*, WNT, Warszawa, 1979.

KÄRGE, J., RUTHVEN, D. M., *Diffusion in zeolites and other microporous solids*, John Wiley, New York, 1991.

KIKKINIDES, E. S.; YANG, R. T., Simultaneous SO₂/NO_x removal and SO₂ recovery from flue-gas by pressure swing adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30(8), 1981-1989, 1991.

KIKKINIDES, E. S.; YANG, R. T. Effects of bed pressure-drop on isothermal and adiabatic adsorber dynamics, *Chemical Engineering Science*, 48(9), 1545-1555, 1993a.

KIKKINIDES, E. S.; YANG, R. T. Gas separation and purification by polymeric adsorbents - flue-gas desulfurization and SO₂ recovery with styrenic polymers, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(10), 2365-2372, 1993b.

KIKKINIDES, E. S.; SIKAVITSAS, V. I.; YANG, R. T. Natural gas desulfurization by adsorption: feasibility and multiplicity of cyclic steady states, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(1), 255-262, 1995.

KOPAC, T. Non-isobaric adsorption analysis of SO₂ on molecular sieve 13X and activated carbon by dynamic technique, *Chemical Engineering and Processing*, 38(1), 45-53, 1999.

LIN, Y. S.; DENG, S. G. Removal of trace sulfur dioxide from gas stream by regenerative sorption processes, *Separation and Purification Technology*, 3(1), 65-77, 1998.

LU, G. Q.; DO, D. D. Preparation of economical sorbents for SO₂ and NO_x removal using coal washery reject, *Carbon*, 29(2), 207-213, 1991.

LU, G. Q.; DO, D. D. Adsorption of sulfur dioxide on coal reject derived chars, *Sep. Technol.*, 2, 19, 1992.

LU, G. Q.; LAU, D. D. Characterisation of sewage sludge-derived adsorbents for H₂S removal. Part 2: Surface and pore structural evolution in chemical activation, *Gas Sep. Purif.* 10, 2, 103-111, 1996.

MADDOX, R. N.; MORGAN, J., *Gas conditioning and processing – v. 4: gas treating and sulfur recovery*, Campbell Petroleum Series, 4 th, USA, 1998

McMURDIE, H., Powder Diffraction Data, 1, 76, 1986.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C., *Atlas of zeolite structure types*, New York, Elsevier, 1996.

MELLO, M.; EIC, M. Breakthrough study of SO₂ and H₂O adsorption on zeolites from ternary mixtures, *Porous Materials in Environmentally Friendly Processes*, 125: 657-666, 1999.

MOLEND, J.; ZIEMNY, G.; SLAKS, W., Katowice, 1974.

OLSON, D. H., *Zeolite*, 15, 439-443, 1995.

PANDEY, R. A.; MALHOTRA, S. Desulfurization of gaseous fuels with recovery of elemental sulfur: An overview, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 29(3), 229-268, 1999.

Portaria 128, ANP, disponível em: <<http://www.anp.gov.br/Port-01.htm>>. Acesso em 06 de setembro de 2001.

Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD) for CP-3800, Operator's Manual, Varian Analytical Instruments, 1999, USA.

ROGA, B.; WNEKOWSKA, L.; IHNATOWICZ, A., Chemia Węgla, WNT, Warszawa, 1955.

ROGA, B.; TOMKÓW, K., Chemiczna technologia węgla, WNT, Warszawa, 1971.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley, 1984.

RUTHVEN, D. M. Zeolite as selective adsorbents, *Chemical Engineering Progress*, 1988.

RUTHVEN, D. M. Characterization of zeolites by sorption capacity measurements, *Microporous Materials*, 22, 537-541, 1998.

RUTHVEN, D. M.; FAROOQ, S.; KNAEBEL, K. S. *Pressure Swing Adsorption*, VCH, 1994.

SHAW, D. J., *Introdução à química dos colóides e de superfícies*, Edgard Blucher, 1975.

SING, K. S. W., Reporting Physisorption data for gas/solid systems. In: Engineering Foundation Conference, Bavari, 1983, *Proceeding (Fundamental of Adsorption)*. MYERS, A. L., BELFORT, G. (editors), New York: Foundation Engineering, 1984, p. 567-583.

SIPS, R. , *On the structure of a catalyst surface*, J. Chem. Phys. , v. 16, p.490, 1948.

SOUSA-AGUIAR, E. F.; BARROS, M. A. S. D., *Zeólitas, fundamentos e aplicações ambientais*, Curso CYTED, Natal, RN, 2001.

SUNDARAM, N. A noniterative solution for periodic steady-states in gas purification pressure swing adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 32(8), 1686-1691, 1993.

TANTET, J., EIC, M., DESAI, R., Breakthrough study of the adsorption and separation of sulfur dioxide from wet gas using hydrophobic zeolites, *Gas Separation and Purification*, 9(3), 213-220, 1995.

TOWNSED, R. P.; van BEKKUM, H.; et al. *Ion Exchange in Zeolite*, in: Introduction to Zeolite Science and Practice, Eds. Stud. Sur. Sc. Cat., 58, 359, 1991.

TREACY, M. M. J., HIGGINS, J. B. (Editors), Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, 4 th, International Zeolite Association, Elsevier, 2001.

WAKITA, H.; TACHIBANA, Y.; HOSAKA, M., Removal of dimethyl sulfide and t-butylmercaptan from city gas by adsorption on zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials*, 46, 237-247, 2001.

WIECKOWSKA, J. *Catalytic and adsorptive desulfurization of gases*, Catalysis Today, 24 (4), 405-465, 1995.

YANG. R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*, Butterworth, 1987.

YAO, C., *Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data*, Separation and Purification Technology, 19, 237-242, 2000.