



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA



Ana Paula Moura de Carvalho

**Caracterização de peneiras moleculares com
desativação prematura em unidade *off shore* de
desidratação de gás do Pré-Sal**

Orientador

Jo Dweck

Agosto de 2018

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO DE ESCOLA DE QUÍMICA DA UFRJ
Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos EPQB

Ana Paula Moura de Carvalho

moura.ana.rj@gmail.com

**Caracterização de peneiras moleculares com desativação
prematura em unidade *off shore* de desidratação de gás do
Pré-Sal**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração	Processos Químicos
Departamento	Processos Inorgânicos
Orientador	Professor Jo Dweck
Defesa	Agosto de 2018

CIP - Catalogação na Publicação

C331c Carvalho, Ana Paula Moura de
Caracterização de peneiras moleculares com
desativação prematura em unidade off shore de
desidratação de gás do Pré-Sal / Ana Paula Moura de
Carvalho. -- Rio de Janeiro, 2018.
98 f.

Orientador: Jo Dweck.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2018.

1. Peneira Molecular. 2. Desidratação. 3. Análise
térmica. 4. Gás Natural. 5. Pré-Sal. I. Dweck, Jo,
orient. II. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

FOLHA DE APROVAÇÃO**Caracterização de peneiras moleculares com desativação prematura em unidade *off shore* de desidratação de gás do Pré-Sal**

Ana Paula Moura de Carvalho

Tese submetida ao Corpo Docente do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre.

Prof. Jo Dweck, D.Eng., EQ/UFRJ, Orientador

Prof. Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc., EQ/UFRJ

Wilson Mantovani Grava, D.Sc., PETROBRAS

Rio de Janeiro
31 de Agosto de 2018

À minha mãe (*in memoriam*), por formar a pessoa que sou hoje. Ela foi exemplo de professora, mãe, mulher forte e doce. Por ela, mantive o objetivo de concluir essa pesquisa, passando pelas adversidades inerentes ao caminho.

AGRADECIMENTOS

À Petrobras S/A pelo incentivo à qualificação profissional de seus empregados.

Ao Ivan Garcia dos Santos e ao Mario Cezar Carpen, da Petrobras, pela indicação ao mestrado por interesse da empresa e oportunidade de desenvolver curiosidades acerca dos problemas aqui apresentados nas plataformas do Pré-Sal nas unidades de desidratação de gás.

Ao Darley Carrijo de Melo, da Petrobras, pelo fornecimento das amostras e orientações técnicas na condução da pesquisa. Além de ser um bom amigo e incentivador nessa jornada.

À Alessandra Rangel Cassella, da Petrobras, pelo carinho e dedicação direcionados às minhas demandas. Competente e atenciosa, foi determinante nesse trabalho.

Às equipes dos laboratórios do CENPES e do Laboratório de Análises Térmicas (LABAT) da Escola de Química da UFRJ por todo o suporte na execução das análises.

À Professora Heloysa Martins Carvalho Andrade, do Instituto de Química da UFBA, pelas análises de distribuição de poros na fase inicial da pesquisa.

Ao Paolo Contim Nicolato, da Petrobras, pela oportunidade de continuar nessa pesquisa e incentivar o artigo para a Rio Oil & Gas 2018.

Ao meu orientador Professor Jo Dweck, pelo exemplo de pesquisador entusiasmado e comprometido com seus resultados. Agradeço pela paciência e confiança no meu trabalho, perseverando nos períodos em que a Petrobras demandava muito meus esforços. Por admirá-lo tanto, busquei concluir essa dissertação com a máxima qualidade possível no tempo dedicado à vida acadêmica.

Ao meu pai Paulo Roberto Simões de Carvalho, pelo exemplo de pessoa simples, lutadora e feliz. Se é preciso fazer algo, ele faz sem reclamar. Agradeço pelo apoio que demos um ao outro no momento do falecimento da minha mãe ano passado, pelos “bom dia” e “boa noite” de todos os dias desde então, mesmo à distância.

Ao meu irmão Paulo Roberto Moura de Carvalho, pelo suporte emocional e matemático em alguns momentos difíceis das disciplinas cursadas. Admiro sua disciplina para o balanceamento das atribuições profissionais e acadêmicas. Como ele costuma dizer, “A marine can stand anything”.

Ao meu marido Alberto e minha filha Aline, pelo amor incondicional. Por eles, faço tudo. Por mim, eles fazem tudo. Agradeço pela compreensão nos momentos dedicados à pesquisa e não a eles. Pela grandeza de saber que a conclusão dessa etapa era importante para nós como família.

A Deus, por tudo o que vivemos em todas as dimensões desse grande sistema.

*“É fazendo que se aprende a fazer aquilo que se
deve aprender a fazer. ”*

- Aristóteles –

RESUMO

CARVALHO, Ana Paula Moura de. **CARACTERIZAÇÃO DE PENEIRAS MOLECULARES COM DESATIVAÇÃO PREMATURA EM UNIDADES OFF SHORE DE DESIDRATAÇÃO DE GÁS DO PRÉ-SAL**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Orientador: Professor Jo Dweck, Dr. Eng.

Os fluidos produzidos em campos do Pré-Sal possuem alta pressão de reservatório e elevados teores de CO₂ na fase gasosa. O histórico operacional indica baixa eficiência das unidades *off shore* de desidratação de gás que utilizam a tecnologia de peneiras moleculares. Trata-se de uma tecnologia dominada para a utilização em unidades em terra (*on shore*) nas plantas de tratamento de gás (UPGN), porém inovadora na aplicação em mar com gás produzido. A desativação de peneiras moleculares foi avaliada através da caracterização de materiais por diversas técnicas, com o objetivo de avaliar as características adsorptivas, morfológicas, químicas e mineralógicas que estão sendo alteradas durante o processo de desidratação dos gases associados. O tempo de vida útil esperado é de três anos e as amostras avaliadas apresentaram desativação prematura em suas campanhas operacionais, com vida útil reduzida pela metade do tempo esperado. Este fato motivou essa pesquisa com o objetivo de investigar o que causava a desativação do material. A comparação de propriedades de peneiras moleculares virgem e usada possibilita compreender a razão de sua desativação por espécies contaminantes e modificação da estrutura cristalina, fatores que resultam na redução da eficiência do processo. A desativação da peneira molecular foi, principalmente, decorrente da formação de coque em sua superfície e da perda de cátions (Ca e K) da estrutura cristalina, determinantes para o tamanho de poro e polaridade da peneira. As peneiras usadas apresentaram caráter ácido enquanto que a peneira virgem apresentou caráter alcalino. As fases cristalinas do material foram mantidas após a campanha operacional. Em decorrência dos fatores identificados para desativação do material, essa pesquisa sugere que melhorias do processo de tratamento do gás precisam ser avaliadas no sentido de evitar a presença de hidrocarbonetos líquidos nos vasos de peneira molecular por serem precursores de coque. Sugere-se, ainda, uma avaliação do tipo de peneira atualmente utilizada no sentido de verificar sua adequação à desidratação de um gás *off shore* e se a relação Si/Al igual a 3 está com desempenho satisfatório para as características do gás do Pré-Sal.

Palavras-chave: Peneira Molecular, Desidratação de gás, Análise térmica, Pré-Sal.

CARVALHO, Ana Paula Moura de. **CHARACTERIZATION OF MOLECULAR SIEVES PRESENTING PREMATURE DEACTIVATION IN OFFSHORE GAS DEHYDRATION UNITS**. Thesis presented as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science M.Sc. (emphasis on Chemical and Biochemical Process Engineering) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, EQ/UFRJ, Rio de Janeiro, 2018.

Supervisor: Professor Jo Dweck, D.Sc.

ABSTRACT

Pre-Salt fluids produced in fields have high reservoir pressure and high CO₂ content in the gas phase. Operating history indicates low efficiency of units using molecular sieve technology. It is a dominated technology at the onshore units in the gas treatment plants (UPGN), but innovative as an application for produced gas dehydration at offshore units. The molecular sieves deactivation was evaluated through the material characterization by several techniques, in order to evaluate the adsorptive, morphological, chemical and mineralogical characteristics that are being altered during the dehydration process. The expected useful life is three years and the samples showed premature deactivation in their operational campaigns, with half the useful life. This fact motivated this research with the objective of investigating what caused the material deactivation. The properties comparison of fresh and spent molecular sieves makes it possible to understand the reason for its deactivation by contaminants and crystalline structure modification. The molecular sieve deactivation was due mainly to the coke formation on its surface and the cations loss (Ca and K) from the crystalline structure that are relevant for the pore size and polarity. The crystalline phases were preserved after the operational campaign. This research suggests that improvements at the gas treatment process need to be evaluated in order to avoid the presence of liquid hydrocarbons in the molecular sieve vessels because they are coke precursors. It is also suggested an evaluation of the molecular sieve type currently used in order to verify its suitability for an offshore gas dehydration and if the Si/Al ratio (Si/Al=3) is satisfactory for the Pre-Salt gas characteristics.

Keywords: Molecular sieve, Gas dehydration, Thermal Analysis, Pre-Salt.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de blocos de processo geral de uma plataforma do Pré-Sal (adaptado de NUNES et al., 2012).	17
Figura 2: Etapa de separação trifásica em uma plataforma (VAZ, MAIA e SANTOS, 2008).	18
Figura 3: Diagrama do racional que levou aos objetivos da pesquisa, adotado o caminho azul.	20
Figura 4: Desidratação por adsorção em peneira com regeneração por temperatura (TSA), com configuração de 3 vasos (adaptado de SANTOS et al., 2017).	27
Figura 5: Desenho esquemático do progresso da zona de transferência de massa (MTZ) ao longo do leito de peneira molecular (SANTOS et al., 2017).	28
Figura 6: Bloco fundamental da estrutura das zeólitas, o tetraedro TO_4 conectado com quatro vizinhos compartilhando seus átomos de vértice O (WANG, 2007).	31
Figura 7: Tipo de estrutura da zeólitas A, estrutura vista através do plano [001] (Baerlocher, McCusker e Olson, 2007).	36
Figura 8: Diâmetro de poros da Zeólita A plano [100] (BAERLOCHER, McCUSKER e OLSON, 2007).	37
Figura 9: Tipo de estrutura da Chabazita, plano normal [001] (Baerlocher, McCusker e Olson, 2007).	37
Figura 10: Diâmetro de poros da Chabazita, plano [001] (BAERLOCHER, McCUSKER e OLSON, 2007).	37
Figura 11: Tipo de estrutura da Erionita, plano [001] (BAERLOCHER, McCUSKER e OLSON, 2007).	38
Figura 12: Diâmetro de poros da Erionita, plano [001] (BAERLOCHER, McCUSKER e OLSON, 2007).	38
Figura 13: Formação de um sítio ácido de Lewis via desidroxilação de dois sítos ácidos Brønsted por aquecimento de zeólitas (WANG, 2007).	40
Figura 14: Diagrama esquemático das amostras analisadas e a região do vaso de onde foram coletadas.	48
Figura 15: Análise térmica TG-DTG-DTA em ar de peneira virgem e usada (meio do vaso A, campanha 2).	54
Figura 16: Deconvolução de picos da curva DTG da peneira virgem.	54
Figura 17: Curvas TG,DTG e DSC para peneira virgem e usadas topo, meio e fundo, em Ar.	55
Figura 18: Imagem da análise no DSC ótico até 50°C (1,5 min do vídeo).	56
Figura 19: Imagem da análise no DSC ótico até 180°C (8,0 min do vídeo).	57
Figura 20: Imagem da análise no DSC ótico até 290°C (13,4 min do vídeo), fim da análise.	57
Figura 21: DSC ótico até 300°C evidenciando variação no volume do pellet de peneira molecular virgem.	58
Figura 22: Distribuição de microporos pelo método Horvath-Kawazoe para peneira molecular virgem.	59
Figura 23: Distribuição de mesoporos pelo método BJH para peneira molecular virgem.	59
Figura 24: Gráfico de comparação dos teores de Silício e Alumínio com base nos resultados de FRX (Tabela 1).	61
Figura 25: Comparação dos teores de Na, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Cl, Sr e S com base nos resultados de FRX (Tabela 3).	62
Figura 26: Curvas TG e DTG, em N_2 , das amostras de peneira virgem e usadas da campanha 1.	64
Figura 27: Curvas TG e DTG, em N_2 , das amostras de peneira virgem e usadas da campanha 2.	64
Figura 28: Curvas TG e DTG, em Ar, das amostras de peneira virgem e usadas da campanha 1.	65
Figura 29: Curvas TG e DTG, em Ar, das amostras de peneira virgem e usadas da campanha 2.	65
Figura 30: Curvas TG, DTG e DTA, em N_2 e Ar, da amostra de peneira virgem.	66
Figura 31: Curvas TG, DTG e DTA, em N_2 e Ar, da amostra de peneira Usada Topo das campanhas 1 e 2.	67
Figura 32: Curvas TG, DTG e DTA, em N_2 e Ar, da amostra de peneira Usada Meio das campanhas 1 e 2.	68
Figura 33: Curvas TG, DTG e DTA, em N_2 e Ar, da amostra de peneira Usada Fundo das campanhas 1 e 2.	68
Figura 34: Curva TG-MS da Peneira Virgem em atmosfera inerte.	69
Figura 35: Curva TG-MS da Peneira Virgem em Ar.	70
Figura 36: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Topo em atmosfera inerte.	71

Figura 37: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Topo em Ar.....	71
Figura 38: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Meio em atmosfera inerte.....	71
Figura 39: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Meio em Ar.....	72
Figura 40: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Fundo em atmosfera inerte.....	72
Figura 41: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Fundo em Ar.....	72
Figura 42: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Topo em atmosfera inerte.....	73
Figura 43: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Topo em Ar.....	73
Figura 44: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Meio em atmosfera inerte.....	73
Figura 45: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Meio em Ar.....	74
Figura 46: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Fundo em atmosfera inerte.....	74
Figura 47: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Fundo em Ar.....	74
Figura 48: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira virgem em N ₂ e Ar.....	75
Figura 49: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira usada topo 1 em N ₂ e Ar.....	76
Figura 50: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira usada meio 1 em N ₂ e Ar.....	78
Figura 51: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira usada fundo 1 em N ₂ e ar.....	78
Figura 52: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira gasta topo 2 em N ₂ e ar.....	79
Figura 53: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira usada meio 2 em N ₂ e ar.....	79
Figura 54: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira gasta fundo 2 em N ₂ e ar.....	80
Figura 55: Correlação entre o teor de resíduo carbonoso contendo enxofre e o calor gerado em sua combustão durante análises térmicas em ar das peneiras usadas.....	81
Figura 56: Comparação das massas de água dessorvida e teores de resíduo carbonoso das peneiras usadas.....	81
Figura 57: Análises DRX da campanha 1 com fases identificadas.....	83
Figura 58: Análises DRX da campanha 2 com fases identificadas.....	84
Figura 59: Curva TG, DTG e DTA, em N ₂ , da amostra de peneira virgem.....	92
Figura 60: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra de peneira virgem.....	92
Figura 61: Curva TG, DTG e DTA, em N ₂ , da amostra Usada_2_Topo.....	93
Figura 62: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_2_Topo.....	93
Figura 63: Curva TG, DTG e DTA, em N ₂ , da amostra Usada_2_Meio.....	94
Figura 64: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_2_Meio.....	94
Figura 65: Curva TG, DTG e DTA, em N ₂ , da amostra Usada_2_Fundo.....	95
Figura 66: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_2_Fundo.....	95
Figura 67: Curva TG, DTG e DTA, em N ₂ , da amostra Usada_1_Topo.....	96
Figura 68: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_1_Topo.....	96
Figura 69: Curva TG, DTG e DTA, em N ₂ , da amostra Usada_1_Meio.....	97
Figura 70: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_1_Meio.....	97
Figura 71: Curva TG, DTG e DTA, em N ₂ , da amostra Usada_1_Fundo.....	98
Figura 72: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_1_Fundo.....	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resumo dos principais tipos de peneira molecular usadas comercialmente em desidratação de gás.	35
Tabela 2: Resultados das análises de CHNS na Fase 2 da pesquisa.	60
Tabela 3: Resultados das análises de FRX na Fase 2 da pesquisa.	61
Tabela 4: Resultados das análises de acidez (pH) na Fase 2 da pesquisa.	63
Tabela 5: Medidas para cálculo do calor de combustão do resíduo carbonoso.	80
Tabela 6: Identificação das fases cristalinas presentes nas amostras de peneira molecular.	82

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

BJH	método de Barret, Joyner e Halenda para distribuição de poros (mesoporos)
CHNS	análise elementar de Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Enxofre
DRX	difratometria de raios-X
DTG	termogravimetria derivativa
FPSO	Floating production storage and offloading
FRX	fluorescência de raios-X
HK	método de Horvath-Kawazoe para distribuição de poros (microporos)
ICDD	International Centre for Diffraction Data – Base de dados para DRX
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IZA	International Zeolite Association
TG	termogravimetria
TG-MS	Análise termogravimétrica acoplada ao espectrômetro de massas
TSA	Temperature Swing Adsorption (Adsorção com regeneração por temperatura)
UPGN	Unidade de Processamento de Gás Natural
ZTM	Zona de transferência de massa (no processo de adsorção)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DE CENÁRIO: FLUIDOS DO PRÉ-SAL	15
1.2. VISÃO GERAL DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE PETRÓLEO E GÁS	16
1.3. MOTIVAÇÃO E METODOLOGIA DA PESQUISA	19
1.4. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	22
2. OBJETIVOS.....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. DESIDRATAÇÃO DE GÁS POR PENEIRA MOLECULAR	24
3.2. DEFINIÇÃO E TIPOS DE PENEIRA MOLECULAR.....	30
3.3. PROPRIEDADES DA PENEIRA IMPORTANTES PARA A DESIDRATAÇÃO	39
3.4. PROBLEMAS OPERACIONAIS E DESATIVAÇÃO DAS PENEIRAS	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	47
4.2. ANÁLISES REALIZADAS NA FASE 1 PARA ESTUDOS INICIAIS	49
4.3. ANÁLISES REALIZADAS NA FASE 2 PARA ESTUDOS COMPLEMENTARES .	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1. FASE 1: COMPARAÇÕES INICIAIS PENEIRA VIRGEM X USADA	53
5.2. FASE 2: COMPARAÇÃO DE DUAS CAMPANHAS OPERACIONAIS.....	60
5.2.1. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA	60
5.2.2. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO	63
5.2.2.1. ANÁLISES TÉRMICAS SIMULTÂNEAS.....	63
5.2.2.2. ANÁLISE TÉRMICA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (TG-MS).....	69
5.2.3. ANÁLISE DOS EFEITOS TÉRMICOS EM AR	75
5.2.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA	82
6. CONCLUSÕES	85
7. TRABALHOS FUTUROS.....	87
8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
A. ANEXOS	92

1. INTRODUÇÃO

O capítulo apresenta uma contextualização do cenário motivador dessa pesquisa e fornece uma visão geral sobre o processo de tratamento de óleo e gás em uma plataforma típica do Pré-Sal para que o leitor entenda em que etapa do processo a unidade de desidratação, objeto da pesquisa, está inserida. Ainda no capítulo de introdução, descreve-se a motivação e o racional utilizado até chegar ao objetivo da pesquisa.

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO DE CENÁRIO: FLUIDOS DO PRÉ-SAL

A indústria do petróleo no Brasil teve um marco importante com o início da produção das jazidas da região Pré-Sal em 2009. A produção diária de petróleo no Pré-sal passou da média de aproximadamente 41 mil barris por dia, em 2010, para o patamar de 1 milhão de barris por dia em meados de 2016. Um crescimento de quase 24 vezes (PETROBRAS, 2016).

Conforme apresentado por Gouveia (2010), o gás do Pré-sal é um gás rico, com grande quantidade de componentes intermediários (C_3^+), como propano e butano. Outra característica do Pré-Sal é que o gás possui elevados teores de gás carbônico (CO_2) em torno de 8 a 12% nos campos de Lula, por exemplo. Esse gás com elevados teores de CO_2 não é adequado ao mercado energético, portanto, é preciso separar o CO_2 do gás por meio da tecnologia de separação por membranas, desenvolvida por fornecedores.

Existem algumas tecnologias para remoção de CO_2 e a que tem sido adotada nas plataformas em produção no Pré-Sal é a tecnologia de Permeação em Membranas. Essa tecnologia tem baixo custo unitário, flexibilidade operacional, instalação simples (equipamento não rotativo), não utiliza solventes etc. Essa aplicação inovadora possibilitou o atingimento da marca de reinjeção de mais de três milhões de toneladas de CO_2 nos campos de Lula e Sapinhoá, evitando a emissão para a atmosfera, além de ser um meio de aumento da recuperação de óleo (PETROBRAS, 2017).

Além do alto teor de CO_2 , o Pré-Sal tem como característica elevadas pressões de reservatório. No momento em que um reservatório começa a produzir, é preciso recompor a pressão perdida através da injeção de água e/ou gás. Como as pressões são mais elevadas, a

plataforma precisa especificar o teor de água em níveis baixos o suficiente para eliminar o risco de formação de hidrato no gás a medida que a pressão aumente. A formação dos chamados hidratos é favorecida por presença de água no gás natural em condições de elevada pressão e baixa temperatura, formando um sólido esbranquiçado. O risco dos hidratos nas instalações de produção é de entupimentos e bloqueios que acarretam perda de confiabilidade operacional e paradas (CAMPBELL 2014).

Para evitar a formação do hidratos, tem-se alguns métodos, tais como: (1) Aquecimento do gás para afastar o ponto de operação do gás do envelope de hidrato (equilíbrio termodinâmico), (2) Injeção de produto químico com ação anticongelamento que evita aglomeração dos flocos formados, reduzindo a temperatura de formação do hidrato, sendo os mais utilizados etanol e monoetilenoglicol e (3) Desidratação do gás, reduzindo o teor de água no gás, atuando na alteração da composição do gás, logo, alterando o envelope de hidrato afastando dos pontos de pressão e temperatura usuais nos sistemas de produção.

Em resumo, as características do Pré-Sal trouxeram como unidades de processamento de gás na plataforma: a de desidratação por peneira molecular e a de remoção de CO₂ por membranas poliméricas. Nessa pesquisa, o foco será na unidade de desidratação de gás por peneira molecular.

1.2. VISÃO GERAL DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE PETRÓLEO E GÁS

A corrente proveniente de um poço de perfuração *off shore*, segundo Thomas (2004), é constituída por água, petróleo e gás natural associado. A separação dessa mistura trifásica água/petróleo/gás se faz necessária pelo fato da indústria ter interesse econômico nas frações óleo e gás. A Figura 1 mostra o diagrama de blocos dos processos típicos em um plataforma do Pré-Sal para a especificação do petróleo para exportação, da água para descarte e do gás para os diversos destinos (*gas lift*, combustível interno, injeção e exportação). Ainda observando a Figura 1, observa-se em branco os blocos das unidades de processamento do gás produzido e nas elipses, as correntes externas à instalação produtiva.

O gás produzido possui contaminantes característicos. O gás sai do reservatório saturado em água e pode conter gás carbônico (CO₂) e o ácido sulfídrico (H₂S). A necessidade dos

tratamentos colocados na Figura 1 vem do objetivo de evitar problemas no transporte do gás devido à formação de hidratos, danos às tubulações devido à corrosão e elevação da perda de carga devido ao escoamento bifásico pela possibilidade de condensação do gás saturado. O H_2S pode ser tratado com adição de sequestrante conforme teor esperado pelo reservatório.

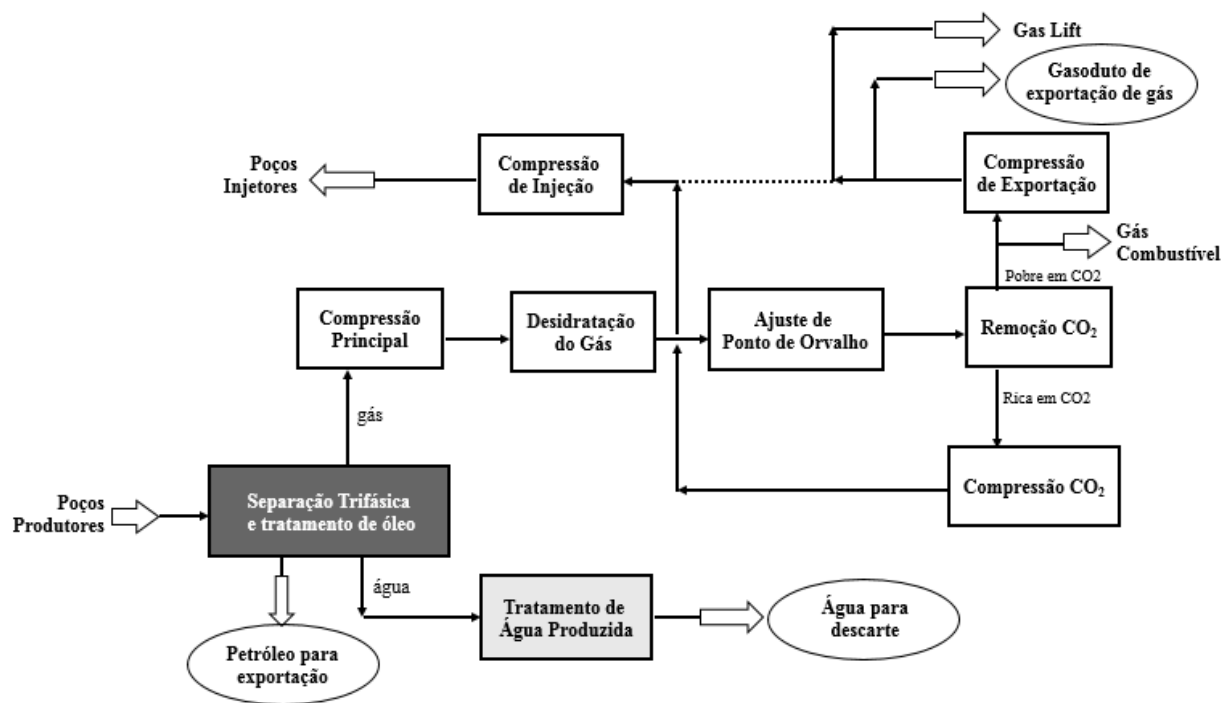


Figura 1: Diagrama de blocos de processo geral de uma plataforma do Pré-Sal (adaptado de NUNES et al., 2012).

A remoção da água do óleo faz-se necessária em virtude da tendência à formação de emulsões estáveis com o petróleo, o que aumenta a viscosidade do fluido resultante, aumentando a resistência ao escoamento em tubulações e demais processamentos em uma refinaria, por exemplo. Conforme Hernandez-Valencia *et al.* (2001), o processamento primário consiste na separação de petróleo, gás e água sob condições controladas, para que possam ser transferidos para as refinarias (petróleo), Unidades de Processamento de Gás Natural (UPGNs) e no tratamento da água para reinjeção ou descarte. A água representa ainda possibilidades de problemas de incrustação e corrosão nas vias de exportação de gás e petróleo.

A Figura 2 mostra a separação trifásica dos fluidos produzidos — petróleo, gás e água — que se faz necessária tanto sob o ponto de vista econômico como sob o ponto de vista técnico, pois a presença de água no gasoduto de exportação de gás pode promover a formação

de hidratos, produzindo depósitos que reduzem o diâmetro da tubulação disponível ao escoamento, chegando ao total bloqueio ao fluxo (CARROLL, 2003).

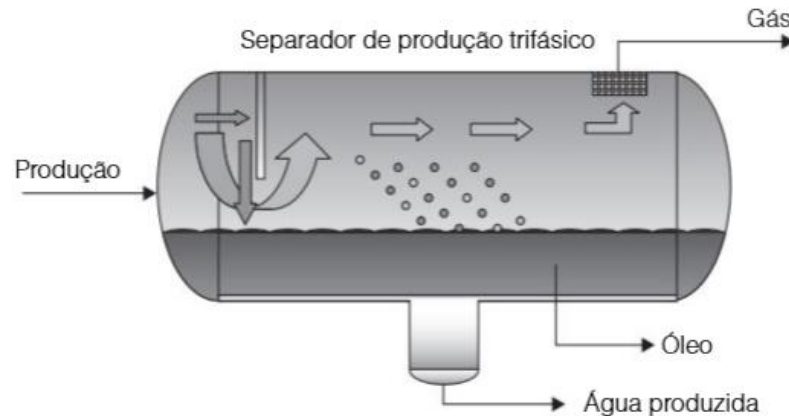


Figura 2: Etapa de separação trifásica em uma plataforma (VAZ, MAIA e SANTOS, 2008).

Após a separação trifásica, o petróleo segue para desidratação e dessalgação em equipamentos conhecido como tratadores de óleo (TO) que são tratadores eletrostáticos. Devido ao petróleo do Pré-Sal poder ser exportado diretamente das unidades de *Floating Production Storage and Offloading* (FPSO), sem passar por uma refinaria, as plataformas possuem facilidades para desidratar e dessalgar o petróleo de forma a especificá-lo para exportação (THOMAS, 2004). A água produzida, quando enquadrada nas condições de descarte definidas pela legislação, pode ser lançada ao mar.

Já o processamento do gás (blocos brancos na Figura 1) consiste da compressão, desidratação, ajuste de ponto de orvalho (de hidrocarbonetos) e remoção de CO₂ para que o gás seja utilizado como gás combustível e como método de elevação (*gas lift*) nos poços de produção, sendo o excedente exportado através de gasodutos. O gás excedente é processado nas UPGNs para ser especificado como Gás Natural, conforme legislação específica. Nessas unidades, o gás é desidratado e fracionado, especificando o teor de etano para o chamado “gás natural combustível (GNC)”, separando a mistura de propano e butano, que forma o “gás liquefeito de petróleo (GLP)”, e ainda produzindo um produto denominado “gasolina natural” que se trata da fração de pentano e outros pesados (C₅₊), conforme descrito por Vaz, Maia e Santos (2008).

1.3. MOTIVAÇÃO E METODOLOGIA DA PESQUISA

Os fluidos produzidos em campos do Pré-Sal possuem temperaturas elevadas e altos teores de CO₂ na fase gasosa. O histórico operacional indica baixa eficiência das unidades *off shore* de desidratação de gás utilizando a tecnologia de peneiras moleculares, já dominada para a utilização em unidades em terra (*on shore*) nas plantas de tratamento de gás (UPGN), porém inovadora na aplicação em mar com gás produzido.

As novas plataformas do tipo *Floating production storage and offloading* (FPSOs) vem apresentando problemas com essas unidades de peneiras moleculares, acarretando em troca prematura do inventário dos leitos das torres de desidratação. Há a hipótese de problemas relacionados ao gás, como a condensação retrógrada de hidrocarbonetos. Há outra hipótese relacionada ao sólido adsorvente, cuja investigação requer o conhecimento das características dos materiais das peneiras moleculares, antes e após o uso no processo de desidratação, pois através desse entendimento pode-se compreender as propriedades do material. Por outro lado, a perda das características originais das peneiras, logicamente haverá a perda das propriedades desejadas para a eficiência do processo.

Nesse contexto, essa dissertação apresenta uma avaliação das peneiras moleculares através de sua caracterização por diversas técnicas, de forma a mapear as características adsorptivas, morfológicas, químicas e mineralógicas que estão sendo alteradas durante a desidratação de gás natural rico e com altos teores de CO₂.

A motivação da pesquisa veio do problema da desativação prematura das peneiras das peneiras moleculares em unidade *off shore* de desidratação de gás. A investigação do problema possui duas vertentes: (1) investigação pelo lado do gás e (2) investigação pelo lado do material da peneira. A Figura 3 mostra o diagrama do racional que levou aos objetivos dessa pesquisa e o caminho adotado está destacado em azul.

A investigação pelo lado do gás é uma abordagem termodinâmica, avaliando o equilíbrio líquido/vapor do fluido de processo nas condições operacionais de pressão, temperatura e composição. Os modelos de equações de estado utilizados devem considerar os elevados teores de CO₂ e pressões próximas ao ponto crítico do CO₂ puro.

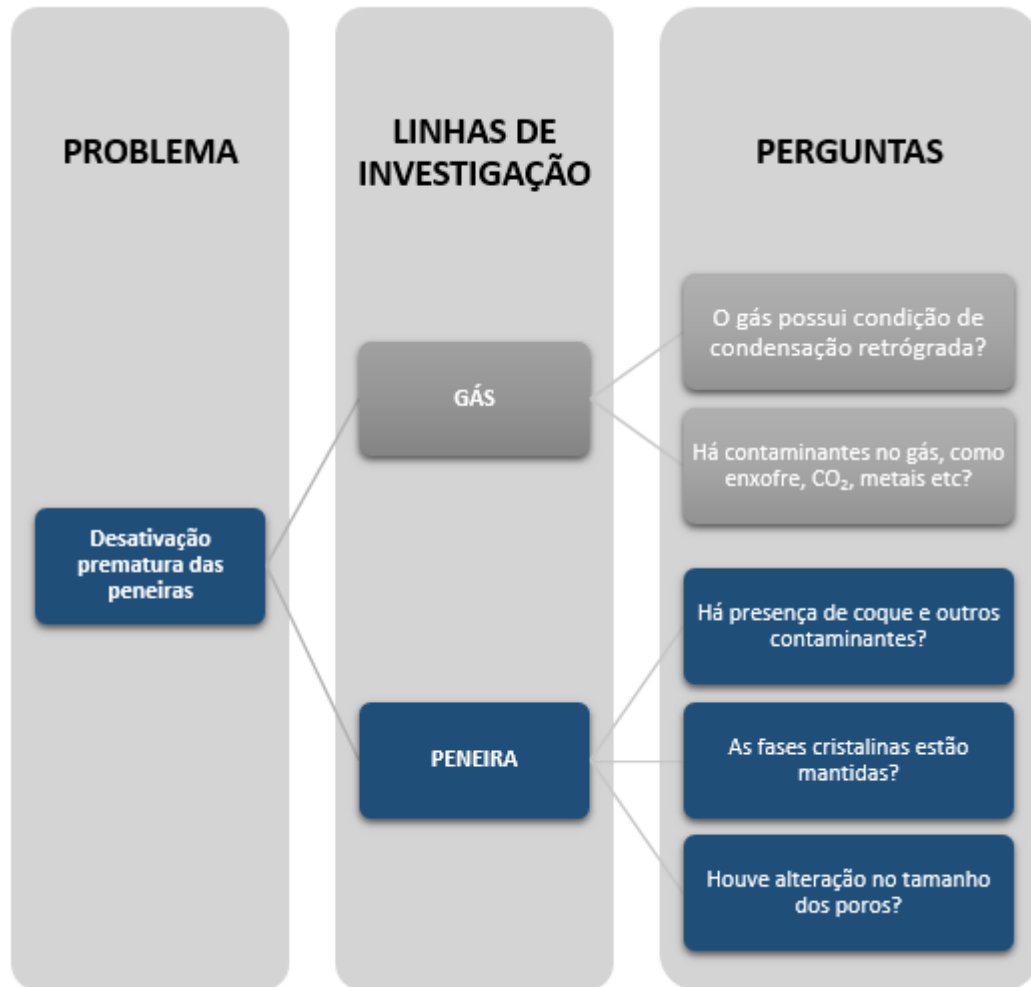


Figura 3: Diagrama do racional que levou aos objetivos da pesquisa, adotado o caminho azul.

A investigação pelo lado do material da peneira molecular é uma abordagem inovadora de tecnologia inorgânica, posto que a peneira molecular é um material cerâmico, avaliando como a estrutura e as propriedades do material sofreram alteração após uma campanha operacional. Conhecendo o material virgem e o material gasto, é possível mapear as alterações e investigar que mecanismo seria responsável por aquela alteração. Essa abordagem é menos explorada nos estudos acadêmicos, principalmente porque não é estratégico para os detentores das tecnologias de produção das peneiras moleculares a difusão desse conhecimento.

A estratégia adotada nessa pesquisa foi a abordagem pelo lado do material, justamente por ser uma área desconhecida para quem é usuário da tecnologia de peneira molecular, investigando as alterações no material através de análises de caracterização dos materiais

cerâmicos virgem e usado. Conforme representado na Figura 3, objetiva-se responder às perguntas com base na investigação do material da peneira molecular desativadas:

- (1) Há presença de coque e outros contaminantes?
- (2) As fases cristalinas estão mantidas?
- (3) Houve alteração no tamanho dos poros?

O plano tático da pesquisa seguiu o diagrama racional da Figura 3 e levou aos objetivos descrito no capítulo 2, considerando duas fases: (1) FASE 1 com a realização de estudo preliminar para comparação do comportamento da peneira virgem com a peneira gasta e (2) FASE 2 com a realização de estudo complementar para avaliação de duas campanhas operacionais diferentes.

1.4. ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O texto foi estruturado em oito capítulos e um anexo. O capítulo 1 traz a introdução ao tema da pesquisa realizada, contemplando: (1) a contextualização do cenário que envolvia o cerne da pesquisa; (2) a visão geral do processo de tratamento de óleo e gás para entendimento da função da unidade de desidratação de gás por peneiras moleculares que é objeto da pesquisa; (3) a motivação da pesquisa e o caminho que levou ao delineamento dos objetivos e (4) a estrutura da dissertação. O capítulo 2 descreve de forma direta o objetivo geral e os objetivos específicos desse trabalho acadêmico.

O capítulo 3 entra na pesquisa propriamente dita com o levantamento bibliográfico dos principais temas associados ao objetivo da pesquisa, considerando: (1) descrição do processo de desidratação de gás pela tecnologia de peneira molecular; (2) definição do que é uma peneira molecular e quais são os principais tipos existentes para desidratação de gás; (3) elenco das propriedades da peneira molecular que são relevantes ao tema estudado e (4) principais mecanismos de desativação das peneiras moleculares.

O capítulo 4 descreve os materiais e métodos utilizados para executar essa pesquisa, com a identificação das amostras de peneira molecular coletadas e breve descrição dos métodos analíticos que foram adotados.

O capítulo 5 é o relato e a discussão dos resultados. Relata os resultados da fase inicial das análises, fase 1, com o objetivo de obter as primeiras percepções acerca do comportamento da peneira virgem e da peneira usada. Descreve os resultados da fase complementar, fase 2, na qual se visava comparar o comportamento de peneiras usadas em duas campanhas operacionais distintas para verificar se o padrão de comportamento se mantinha ou se era um evento de desativação pontual. Os resultados são das análises laboratoriais de pH, CHNS, FRX, DRX, Análises térmicas simultâneas e análise térmica acoplada ao espectrômetro de massas TG-MS. Nesse capítulo ainda é apresentado um cálculo do calor de combustão associado ao evento exotérmico de maior proporção identificado por DSC.

Por fim, o capítulo 6 traz a conclusão de todo o trabalho feito, o capítulo 7 sugere trabalhos futuros e o capítulo 8 são as referências bibliográficas utilizadas. O anexo contempla os resultados individuais das análises térmicas simultâneas.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal foi identificar as modificações que ocorreram nas peneiras moleculares enquanto material, tendo em vista que estão apresentando desativação prematura, por caracterização de peneiras virgem e usadas, através de análises do material cerâmico antes e após o processo de desidratação de gás em uma unidade *off shore* do Pré-Sal.

Os objetivos específicos da pesquisa foram:

Em uma primeira fase, realizar estudo preliminar para comparação do comportamento da peneira virgem com a peneira usada por análises térmicas e análise de distribuição de poros.

Em uma segunda fase, realizar estudo complementar visando a comparação de duas campanhas operacionais, considerando:

- Verificação da acidez do material de peneira molecular virgem e usado através da medição do pH, investigando o quanto o material foi degradado e perda de característica química dos sítios ativos;
- Verificação da composição química da peneira, tanto dos componentes ativos e estruturantes quanto dos possíveis contaminantes, através de análise de fluorescência de raios X (FRX), investigando elementos químicos que reduziram em quantidade e quais elementos aumentaram ou apareceram no material sólido;
- Verificação de alterações na estrutura cristalina da peneira molecular através da análise de difração dos raios X (DRX), investigando o quanto a estrutura se degradou posto que essa característica está intimamente ligada à capacidade de adsorção da peneira molecular;
- Verificação da capacidade de adsorção através das análises térmicas (TG/DTA/DSC e TG-MS), investigando as perdas de massa por dessorção e por outras transformações térmicas à medida que o material é exposto ao aumento de temperatura controlado;
- Comparação das duas campanhas operacionais diferentes para verificar se o comportamento é similar;
- Identificação dos potenciais agentes causadores da desativação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma revisão dos aspectos tecnológicos relevantes para o embasamento da abordagem do problema da desativação prematura das peneiras moleculares, tema dessa dissertação. A descrição do processo de desidratação do gás por peneira molecular, a definição e os tipos mais comuns de peneiras, as propriedades do material relevantes à desidratação e os mecanismos de desativação são tópicos abordados, assim como algumas metodologias analíticas disponíveis para monitoramento das propriedades.

3.1. DESIDRATAÇÃO DE GÁS POR PENEIRA MOLECULAR

O gás produzido é composto principalmente de metano com quantidades decrescentes de etano, propano e componentes mais pesados. Normalmente, é saturado com vapor de água e pode conter gases inertes e gases ácidos, como dióxido de carbono (CO_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S) e mercaptans. A impureza mais comum no gás natural que requer tratamento é a água. O gás produzido pode ser processado e injetado de volta ao reservatório, pode ser exportado para compor a malha de gás do país, pode ser usado em *gas lift* (método de elevação para produção do petróleo) e pode ainda ser usado como combustível na própria plataforma (ECKERSON, JOHNSON e CHILINGARIAN, 1987).

Para o tratamento do teor de água no gás, a desidratação por peneiras moleculares é a tecnologia que consegue o menor valor de água residual no gás tratado, podendo chegar à ordem de 1 ppmv. As peneiras moleculares são o foco desse trabalho e para localizar essa unidade de desidratação no processo completo da plataforma, ver Figura 1 no capítulo anterior.

Entre as tecnologias de desidratação de gás existentes, cita-se a absorção de água com solventes, a adsorção de água em sólidos e a condensação direta da água. A tecnologia de absorção é difundida nas plataformas, porém, após o marco do Pré-Sal, o requisito do teor de água no gás ficou mais rígido devido às altas pressões de injeção de gás no reservatório e as longas distâncias no gasoduto de exportação. Portanto, com o Pré-Sal, a tecnologia de adsorção em sólidos entrou no esquema de processo das plataformas na Bacia de Santos. O requisito de teor de água é da ordem de 1 ppmv e o meio sólido comumente usado nessa

aplicação é o das peneiras moleculares (zeólitas), conforme Campbell (2014). A desidratação de gás na plataforma utilizando a tecnologia de peneiras moleculares foi uma inovação em processamento de gás.

De acordo com Kohl e Nielsen (1997), a operação unitária de adsorção é de importância crescente em tratamento de gás e forma a base para processos comerciais que removem água em fase de vapor de correntes de gás. Na adsorção, os materiais são concentrados na superfície de um sólido como resultado das forças existentes nessa superfície. Uma vez que a quantidade de material adsorvido está diretamente relacionada com a área de superfície disponível para adsorção, os adsorventes comerciais são geralmente materiais que foram preparados para terem uma área superficial muito grande por unidade de massa. A impureza da fase gasosa é seletivamente concentrada nas superfícies internas do adsorvente enquanto o gás purificado passa através do leito.

Embora a adsorção possa ser praticada com muitos tipos de sólidos, a grande maioria dos adsorventes para desidratação é baseada em alguma forma de sílica, alumina (incluindo bauxita), carbono ou certos silicatos, as chamadas peneiras moleculares, de acordo com Kohl e Nielsen (1997). Os adsorventes à base de sílica e alumina são usados principalmente para a desidratação, enquanto o carvão ativado tem a capacidade específica de adsorver os vapores orgânicos e é muito importante para essa finalidade. As peneiras moleculares têm propriedades incomuns em relação à desidratação e à adsorção seletiva de outros compostos.

Gandhidasan, Abdulghani e Al-Mubarak (2001) afirmam que a tecnologia de peneiras moleculares com regeneração por temperatura, operadas em alta pressão, é amplamente utilizada em unidades de tratamento de gás de grandes capacidades, citando como exemplo de peneira molecular a zeólita 4A.

O processo de desidratação por peneira molecular é um processo contínuo, porém operado em ciclos: o ciclo de adsorção e o ciclo de regeneração. Os processos de adsorção regenerativa são normalmente baseados no uso de um ou mais ciclos. Nessa revisão bibliográfica será visto apenas o ciclo de regeneração por temperatura, que é a base da unidade em avaliação nessa pesquisa.

O ciclo de regeneração por temperatura, conhecido no termo em inglês por TSA — *Temperature Swing Adsorption* — se baseia na dessorção do componente adsorvido pelo aumento da temperatura. Kohl e Nielsen (1997) descrevem que o gás a ser tratado é passado através de um leito de peneira a uma temperatura relativamente baixa, por vezes ambiente, até o leito estar saturado com a impureza a esta temperatura do ciclo de adsorção. A temperatura do leito é então aumentada, e mais vazão de gás é passada através do leito até que o equilíbrio seja atingido na temperatura mais alta. A diferença entre a capacidade de adsorção na baixa temperatura e da quantidade dessorvida na alta temperatura representa a capacidade líquida de remoção, às vezes chamada de "capacidade de adsorção".

Os ciclos de TSA requerem uma quantidade considerável de calor para elevar a temperatura do adsorvente e do vaso, bem como para fornecer o calor de adsorção aos componentes a serem dessorvidos. Kohl e Nielsen (1997) informam ainda que o ciclo de aquecimento e resfriamento é demorado, geralmente acima de uma hora. Como resultado, os processos de TSA são usados principalmente para a remoção de pequenas concentrações de impurezas dos gases. Frequentemente, uma purga de gás inerte é usada em combinação com o aumento da temperatura para garantir a regeneração completa.

A unidade tem no mínimo 2 vasos com leito de peneira molecular, sendo um vaso em ciclo de adsorção (desidratação) e o outro vaso em ciclo de dessorção (regeneração). O número de vasos é dependente da vazão a ser tratada em decorrência da velocidade do gás no leito e do grau de flexibilidade que se deseja na plataforma quando na ocasião da troca de inventário dos vasos.

A Figura 4 mostra uma configuração típica observada em unidades de grande capacidade de vazão de gás nas plataformas do Pré-Sal, onde se observa uma configuração com três vasos, sendo dois em ciclo de adsorção (linha azul) e um vaso em ciclo de regeneração (linha vermelha). A unidade opera com ciclos entre dois estados, adsorção e dessorção, cada um com temperatura característica, sendo o ciclo de adsorção em torno de 25 °C e o de regeneração, 260 °C. À baixa temperatura, a adsorção é mais favorecida do que a dessorção, enquanto que na alta temperatura a dessorção predomina (SANTOS *et al.*, 2017).

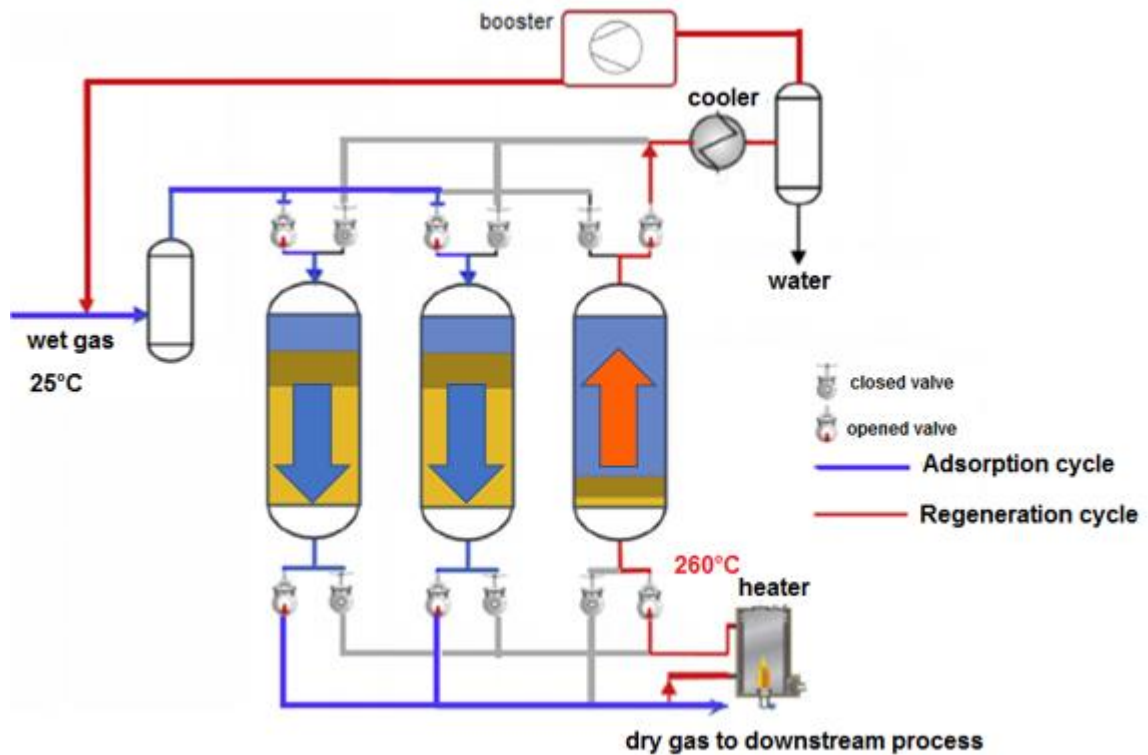


Figura 4: Desidratação por adsorção em peneira com regeneração por temperatura (TSA), com configuração de 3 vasos (adaptado de SANTOS et al., 2017).

O dimensionamento e a operação dessas unidades são desafiadores, pois vários parâmetros alteram-se ao longo da campanha, como a mudança de composição do gás ao longo da vida útil da plataforma. A mudança de composição do gás acarreta em alteração no teor de água, vazão, temperatura, pressão e tempo de residência no leito de peneira. Santos *et al.* (2017) relatam que projetar uma unidade dessas exige uso de simuladores calibrados corretamente em termos das isothermas de adsorção e da zona de transferência de massa.

A Figura 5 mostra a evolução dos fenômenos que ocorrem no interior do leito de peneira molecular, descritos para o ciclo de adsorção. A zona saturada em água (*equilibrium zone*, EZ) move-se através do leito como uma frente ao longo do eixo axial (x), como mostrado na Figura 5. O perfil seguinte à zona de equilíbrio é a zona de transferência de massa ZTM (*mass transfer zone*, MTZ) que se caracteriza pelos efeitos difusivos das espécies no sólido. Após a zona de transferência de massa, vem o sólido ainda seco conhecido como a zona ativa (*active zone*, AZ). Nessa configuração, o gás é perfeitamente desidratado e especificado em termos de teor de água. Quando a frente da zona de transferência de massa chega ao final do leito, ocorre

o chamado *breakthrough* ou ponto de ruptura, que se caracteriza pelo fato de que a primeira vazão de gás chega ao final do leito com um teor de água acima do especificado (SANTOS *et al.*, 2017; CAMPBELL, 2014).

Ressalta-se que o tamanho dessas zonas (equilíbrio, transferência de massa e ativa) é variável conforme a idade do leito na sua campanha operacional e a composição do gás em relação ao projeto (YANG, 1987).

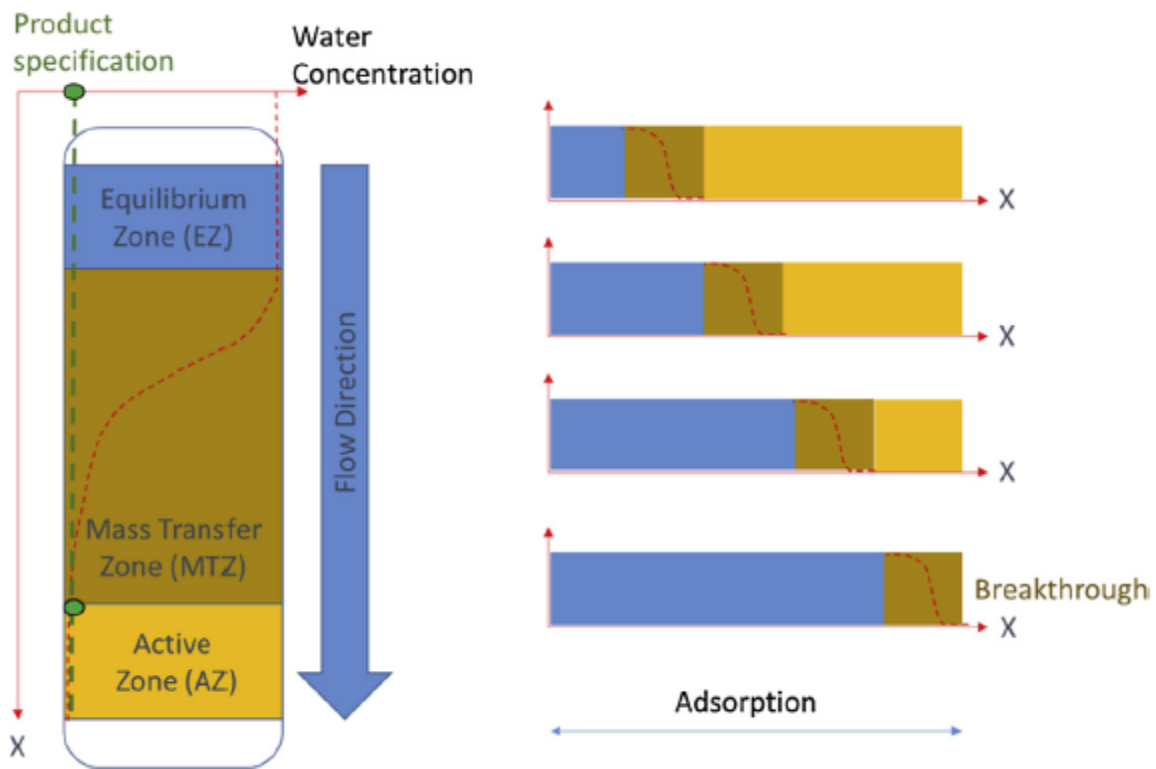


Figura 5: Desenho esquemático do progresso da zona de transferência de massa (MTZ) ao longo do leito de peneira molecular (SANTOS *et al.*, 2017).

Farag *et al.* (2011) estudou, em uma planta piloto, o efeito das principais variáveis operacionais da unidade de desidratação por peneira molecular. Verificou que o aumento do teor de água no gás de entrada leva a uma redução acentuada na eficiência da desidratação, além disso, o aumento da vazão de gás na entrada também reduz a eficiência, acarretando na redução do tempo do ciclo de adsorção. Já o aumento da pressão e a redução da temperatura no gás de entrada aumentam a eficiência de desidratação, levando ao aumento do ciclo de adsorção. Quando na etapa de projeto, a melhoria de eficiência traduz-se em menores quantidades de peneira necessária, logo, menores tamanhos de vaso.

Nessa pesquisa, vale ressaltar alguns aspectos que tornam a zona de transferência de massa alongada, acima do que foi projetado, evidenciando problemas operacionais. Para entender o que aumenta a zona de transferência de massa (ZTM), é preciso entender de forma geral os fatores dimensionantes dela.

Os seguintes fatores afetam o comprimento da ZTM (KOHL e NIELSEN, 1997):

- Tipo de adsorvente;
- Tamanho de partícula;
- Velocidade do gás;
- Profundidade do leito (ou comprimento);
- Temperatura;
- Concentração de adsorbato no gás;
- Concentração de outros componentes do gás;
- Pressão;
- Necessidade de remoção necessária (especificação do produto);
- Possível decomposição ou polimerização de contaminantes no adsorvente.

O tipo de adsorvente, tamanho de partícula e velocidade do gás são os principais fatores. A velocidade do gás tem um forte efeito no comprimento e na taxa de movimento da ZTM. Sua taxa de movimento é diretamente proporcional à velocidade do gás. A ZTM diminui com o tamanho da partícula; portanto, é vantajoso usar partículas o menor possível, conforme os limites de perda de carga (queda de pressão). As limitações de queda de pressão também afetam o comprimento do leito, que geralmente deve ser tão grande quanto possível, uma vez que a zona de equilíbrio aumenta com o aumento do comprimento do leito (YANG, 1987).

Conforme descrito por Kohl e Nielsen (1997), o comprimento do ZTM é determinado pela taxa de transferência de massa do adsorbato da fase gasosa para a sua localização final em superfícies sólidas dentro dos poros do adsorvente. Quando essa taxa de transferência de massa é extremamente alta, a ZTM é reduzida a um plano, chamada de "frente estequiométrica". A taxa global de transferência de massa de adsorbato no leito é afetada pela difusão externa do gás até as superfícies externas das partículas de peneira, dispersão axial e retorno para a fase gasosa e difusão interna dentro dos poros da peneira.

A modelagem da transferência de massa interna nos poros é muito complexa. Yang (1987) descreve que essa estimativa envolve quatro mecanismos: difusão gasosa, fluxo convectivo devido à difusão, fluxo superficial na parede do poro e fluxo viscoso. Comparando

massa externa com massa interna e transferência de calor, Yang (1987) conclui que a maior resistência está dentro dos poros para transferência de massa e no filme de gás para transferência de calor. No entanto, a taxa de transferência de calor não é normalmente usada em projetos, pois o gás é simplesmente assumido como estando à mesma temperatura das partículas com as quais está em contato. Devido à complexidade das abordagens fundamentais para prever o comprimento da ZTM, Yang (1987) afirma que é possível estimar com dados operacionais ou de testes, usar correlações empíricas simples ou criar parâmetro conservador na determinação do comprimento do leito necessário.

3.2. DEFINIÇÃO E TIPOS DE PENEIRA MOLECULAR

A fase ativa da peneira molecular é composta por materiais conhecidos como zeólitas. O termo zeólita vem do grego [zein (ferver) + lithos (pedra)] e foi aplicado pela primeira vez em 1756 pelo mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt. Observou-se que, após aquecimento rápido, a rocha começava a desprender vapor. As zeólitas constituem um grupo numeroso de minerais que possuem uma estrutura porosa, sendo naturais ou sintéticas (LUZ, 1995).

Zeólitas são materiais porosos com uma estrutura tridimensional composta por aluminossilicatos cristalinos que formam poros de tamanho uniforme e são, comumente, referidas como peneiras moleculares (THEO, 2007).

As zeólitas são aluminossilicatos hidratados que possuem uma estrutura aberta e podem acomodar grande variedade de cátions das famílias dos metais alcalinos e alcalinos terrosos, como o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , entre outros, sendo estruturadas em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo TO_4 ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}, \text{B}, \text{Ge}, \text{Fe}, \text{P}, \text{Co}$) unidos nos vértices através de átomo de oxigênio. Em 1925, Weigel e Steinholf foram os primeiros a constatar que a zeólita chabazita absorvia seletivamente moléculas orgânicas menores e rejeitava as maiores. Em 1932, McBain denominou esse fenômeno de peneiramento molecular, e já nas décadas de 40 e 50, as pesquisas sobre as propriedades das zeólitas tomaram um impulso grande. A partir de então, ficou claro o potencial de utilização das zeólitas em processos industriais. Algumas zeólitas mais comuns são: analcime, chabazita, heulandite, natrolita, filipcita e estilbita (GIANNETO, 1989).

A estrutura das peneiras moleculares apresenta cavidades e caminhos que são conectados e possuem dimensão molecular. Esse tipo de estrutura microporosa confere às zeólitas uma superfície interna muito grande, quando comparada à sua superfície externa. Assim, favorece a transferência de massa nos espaços intracristalinos, limitada justamente pelo diâmetro dos poros das zeólitas. Portanto, apenas entram ou saem do poro as moléculas cujas dimensões são inferiores a um valor, que varia conforme o processo de sintetização da zeólitas e, pois, conforme a molécula que se deseja “peneirar” (BRECK, 1974).

A estrutura da zeólita possui microporos distribuídos de forma ordenada com diâmetros inferiores a 2 nm. Em comparação com os de outros materiais microporosos, uma estrutura de zeólita é construída exclusivamente a partir do tetraedro TO_4 (T denota Si, Al ou P, etc.). A Figura 6 mostra que cada tetraedro TO_4 é conectado com quatro vizinhos compartilhando seus átomos de vértice O, formando uma estrutura de zeólita tridimensional de quatro conectores. Embora todas as zeólitas sejam formadas a partir do tetraedro TO_4 , as diferentes maneiras pelas quais eles podem ser conectados levam à rica variedade de estruturas zeolíticas (LI e YU, 2014).

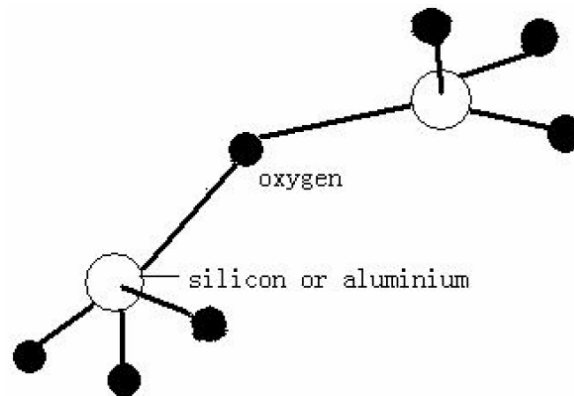


Figura 6: Bloco fundamental da estrutura das zeólitas, o tetraedro TO_4 conectado com quatro vizinhos compartilhando seus átomos de vértice O (WANG, 2007).

O processo de síntese de uma peneira molecular, de acordo com Breck (1974), deve considerar propriedades como: aspectos estruturais, razão Si/Al, tamanho do poro e densidade da rede que é o número de átomos por cela unitária. Campbell (2001) informa que o tamanho do poro é a abertura bidimensional da zeólita e é determinada pelo número de átomos tetraédricos ligados em sequência. As possibilidades de interações tridimensionais acarretam em diversas geometrias, formando as grandes cavidades internas e uma série de canais que

atravessam toda a estrutura. Segundo IZA (2016), existem 218 códigos de tipo de estrutura de zeólitas que foram descobertas, porém Theo (2007) relata que apenas 17 delas possuem interesse comercial.

As zeólitas eram conhecidas por serem materiais com microporos, porém em 2008, o termo “material nanoporoso” foi aplicado para zeólitas em uma conferência do tema (JOHNSON e ARSHAD, 2014).

Além das características obtidas diretamente pela forma da estrutura, há ainda técnicas de modificação quanto à atividade de adsorção, com a inserção de cátions, por exemplo. Essa flexibilidade na estrutura e nos componentes conforme a aplicação de interesse, conferindo seletividade a um dado grupo de moléculas de acordo com tamanho, forma e polaridade, cria um ramo vasto de aplicação das "peneiras moleculares" (CAMPBELL, 2001).

Auerbach, Carrado e Dutta (2003) descrevem que se pode dividir as zeólitas em três grupos:

[1ª grupo] A, X, Y e mordenita: Apresenta baixa razão Si/Al que confere ao material uma alta capacidade de troca iônica. Devido à polarização de suas várias pontes Si-O-Al tem-se um acentuado efeito higroscópico, sendo bastante utilizados como dessecantes e em processos de separação e purificação;

[2ª grupo] ZSM-5 e silicalita: Apresenta alta razão Si/Al Através da aplicação de íons quaternários de amônio e cátions alcalinos durante a síntese, criam-se novas estruturas. Estes materiais são efetivos para adsorver moléculas orgânicas, mesmo em baixas concentrações, alta umidade e altas temperaturas;

[3ª grupo] AlPO_4 , SAPO ("Silico-Aluminophosphate") e MeAlPO: Fosfatos aluminosilicato-metálicos são sintetizados sem cátions alcalinos presentes, usando-se aminas orgânicas e compostos de amônio quaternário como agentes direcionadores. Resultam em materiais com diferenças bastante acentuadas, levando a propriedades próprias.

Luz (1995) e Flanigen *et al.* (2010) definem a fórmula empírica da zeólita como sendo $\text{M}_{(2/n)}\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$, onde “y” pode ter valores variando de 2 a 200, “n” é a valência de cátions e “w” representa a água contida nos canais intracristalinos da zeólita.

A estrutura básica primária tetraédrica pode levar a redes tridimensionais bastante diversificadas, com várias lacunas e espaços vazios, que tornam os zeólitas importantes em processos de purificação, adsorção, catálise, entre outros. Como exemplo, cada AlO_4 na rede cristalina traz uma carga negativa na estrutura, que deve ser contrabalanceada por um cátion. Os cátions são móveis na estrutura, frequentemente envolvidos em trocas iônicas. As moléculas de água, presentes em espaços da estrutura cristalina, são removidas reversivelmente por aquecimento, sem alterações significativas na estrutura básica, mesmo considerando que tais espaços podem representar 50% do volume dos cristais (AFONSO *et al.*, 2004).

Ruthven (1984) cita outra característica das peneiras moleculares que é a sua capacidade de separar gases ou líquidos por tamanho molecular ou polaridade. As aberturas dos poros ou "gaiolas" são do mesmo tamanho que muitas moléculas. Alguns tipos de peneiras são elencados abaixo conforme o tamanho do poro (complemento na Tabela 1):

- Peneiras moleculares tipo 3A: excluirá a possibilidade de retenção da maioria das moléculas, exceto a água. Ele é usado para desidratação de gás natural, secagem de olefinas, secagem de etanol, etc. Geralmente é feito por troca iônica de Potássio (K) em um Tipo 4A no lugar do Sódio (Na).
- Peneiras moleculares tipo 4A: Esta forma sódica do cristal do Tipo A é um adsorvente barato, geralmente usado para a secagem. Outras formas processadas podem ser usadas para remoção de dióxido de carbono.
- Peneiras moleculares tipo 5A: Esta é a forma trocada de cálcio do cristal A. As fortes forças iônicas do íon cálcio divalente o tornam um excelente adsorvente para a remoção de dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e outras moléculas fracamente polares. Este produto também é usado para separar hidrocarbonetos de cadeia linear normal de hidrocarbonetos ramificados.
- Peneiras moleculares do tipo 13X: A forma de sódio do cristal do Tipo X tem uma abertura de poros muito maior do que os cristais do Tipo A. Também possui a capacidade teórica mais alta dos adsorventes comuns e taxas de transferência de massa

muito boas. Ele pode remover impurezas grandes demais para caber em um cristal do tipo A e é usado para separar o nitrogênio do oxigênio.

- Peneiras moleculares do tipo Y: Similar ao cristal X, exceto pelo fato de ter uma proporção maior de sílica para alumina. É melhor que 13X em algumas aplicações. Nas altas taxas de sílica / alumina, pode adsorver moléculas hidrofóbicas na presença de água e possui uma leve resistência a ácidos.
- Pentasils: Cristais de alta proporção de sílica / alumina que podem remover orgânicos de correntes de gás e líquido contendo água.
- Mordenita: Uma peneira molecular altamente resistente ao ambiente ácido.

Tabela 1: Resumo dos principais tipos de peneira molecular usadas comercialmente em desidratação de gás.

Tipo	Diâmetro de poro [Å]	Calor de Adsorção [btu/lb H ₂ O]	Capacidade de água em equilíbrio*	Moléculas adsorvidas	Moléculas excluídas	Aplicações
3A	3	1800	20-23	Moléculas com diâmetro efetivo menores que 3 Å. Exemplos: H ₂ O e NH ₃	Moléculas com diâmetro efetivo maiores que 3 Å. Exemplos: Etano	Desidratação de hidrocarbonetos insaturados tais como propeno, butadieno e acetileno. Também usado para líquidos polares, como metanol e etanol.
AW 300	4	1800	13	Moléculas com diâmetro efetivo menores que 4 Å. Exemplos: Etanol, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Moléculas com diâmetro efetivo maiores que 4 Å. Exemplos: Propano	Usada comercialmente para desidratar correntes contendo contaminantes ácidos.
4A	4	1800	22-28,5	Moléculas com diâmetro efetivo menores que 4 Å. Exemplos: Etanol, H ₂ S, CO ₂ , SO ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	Moléculas com diâmetro efetivo maiores que 4 Å. Exemplos: Propano	Usado em sistemas estáticos como na refrigeração doméstica, em componentes eletrônicos, em produtos químicos perecíveis e em sistemas de pintura e plástico. Usado em sistemas de desidratação em fluxo para secagem de hidrocarbonetos saturados.
AW 500	5	1800	20	Moléculas com diâmetro efetivo menores que 5Å. Exemplos: n-C ₄ H ₉ OH, n-C ₄ H ₁₀ , C ₃ H ₈ até C ₂₂ H ₄₈	Moléculas com diâmetro efetivo maiores que 5Å. Exemplos: compostos iso e compostos cíclicos acima de 4 carbonos	Usada comercialmente para desidratar correntes contendo contaminantes fortemente ácidos.
5A	5	1800	21,5-28	Moléculas com diâmetro efetivo menores que 5Å. Exemplos: n-C ₄ H ₉ OH, n-C ₄ H ₁₀ , C ₃ H ₈ até C ₂₂ H ₄₈	Moléculas com diâmetro efetivo maiores que 5Å. Exemplos: compostos iso e compostos cíclicos acima de 4 carbonos	Separação das parafinas normais das de cadeia ramificada e cíclica através de um processo seletivo de adsorção
1	10	1800	28,5-36	Moléculas com diâmetro efetivo menores que 10Å.	Moléculas com diâmetro efetivo maiores que 10Å. Exemplo: (C ₄ F ₉) ₃ N	Tratamento da corrente de alimentação em plantas de produção de ar sintético e remoção de H ₂ S e mercaptans em gás natural e hidrocarbonetos líquidos

*Lb H₂O/100 lb peneira @17,5 mmHg e 25°C

EXEMPLOS DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

Nesta parte serão apresentados alguns exemplos de zeólitas e sua estrutura cristalina. Serão apresentadas as unidades construtoras e esquemas reconhecidos pela IZA International Zeolite Association (IZA, 2016).

Baerlocher, McCusker e Olson (2007) informam que, segundo a IUPAC, as designações para diferenciar os diferentes tipos de estruturas de zeólitas consistem em três letras maiúsculas. Os códigos geralmente são derivados dos nomes dos materiais e não incluem números e caracteres que não sejam letras. A atribuição de códigos está sujeita a revisão e autorização pela Comissão de Estrutura da IZA. As informações que se seguem sobre os três exemplos de tipos de zeólitas foram obtidas em IZA (2016).

ZEÓLITA A (código LTA)

A unidade de construção é uma cavidade com 24 átomos (T), seis anéis de 4 membros e oito anéis de 6. As cavidades são conectadas por anéis de 4, formando eixos de conexão cúbicos. A estrutura resulta em uma supercavidade com 11,9 Å, cortada por canais tridimensionais que se ligam por poros esféricos com oito oxigênios (O) de 4,1 Å. A Figura 7 mostra a célula unitária da Zeólita A que possui estrutura cúbica, $a = 11,9 \text{ \AA}$ e a Figura 8 mostra o diâmetro dos microporos da Zeólita A, evidenciando a abertura de 4,1 Å no plano [100]. A fórmula química empírica é $[\text{Na}_{12} (\text{H}_2\text{O})_{27}]_8 \cdot [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12} \text{O}_{48}]_8$.

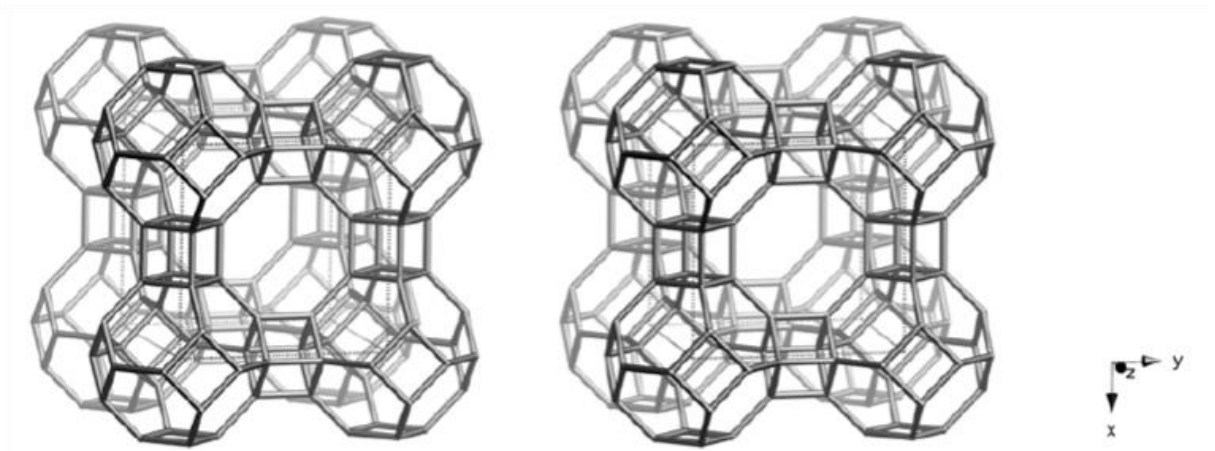


Figura 7: Tipo de estrutura da zeólitas A, estrutura vista através do plano [001] (Baerlocher, McCusker e Olson, 2007).

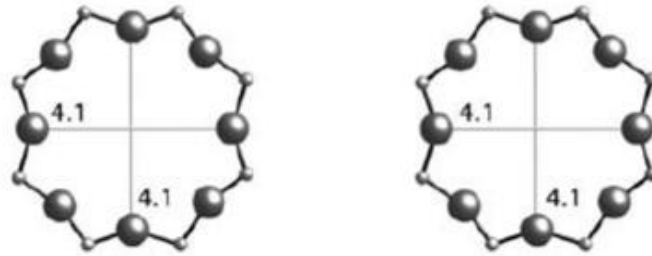


Figura 8: Diâmetro de poros da Zeólita A plano [100] (BAERLOCHER, McCUSKER e OLSON, 2007)

ZEÓLITA CHABAZITA (código CHA)

A Figura 9 mostra a célula unitária da Chabazita que possui estrutura trigonal, $a = 13.7\text{Å}$, $c = 14.8\text{Å}$ e a Figura 10 mostra o diâmetro dos microporos da Chabazita, evidenciando a abertura de $3,8\text{Å}$ no plano [001]. Ressalta-se que esse diâmetro é variável devido à flexibilidade considerável da estrutura, segundo Baerlocher, McCusker e Olson (2007). A fórmula química empírica é $[\text{Ca}_6(\text{H}_2\text{O})_{40}] \cdot [\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]$.

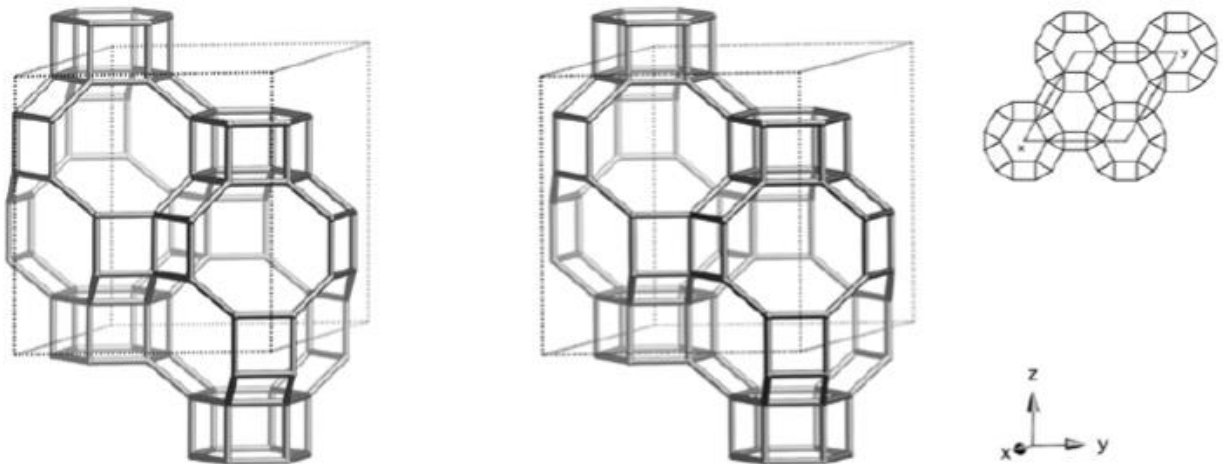


Figura 9: Tipo de estrutura da Chabazita, plano normal [001] (Baerlocher, McCusker e Olson, 2007).

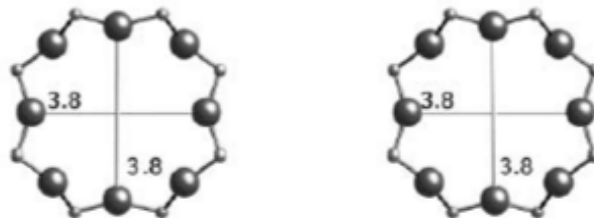


Figura 10: Diâmetro de poros da Chabazita, plano [001] (BAERLOCHER, McCUSKER e OLSON, 2007)

ZEÓLITA ERIONITA (código ERI)

A Figura 11 mostra a célula unitária da Erionita que possui estrutura hexagonal, $a = 13.1\text{\AA}$, $c = 15.2\text{\AA}$ e a Figura 12 mostra os diâmetros dos microporos da Erionita, evidenciando aberturas de poro da ordem de $3,6\text{\AA}$ e $5,1\text{\AA}$ no plano $[001]$. A fórmula química empírica é $[(\text{Ca},\text{Na}_2)_{3,5}\text{K}_2(\text{H}_2\text{O})_{27}] \cdot [\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}]$.

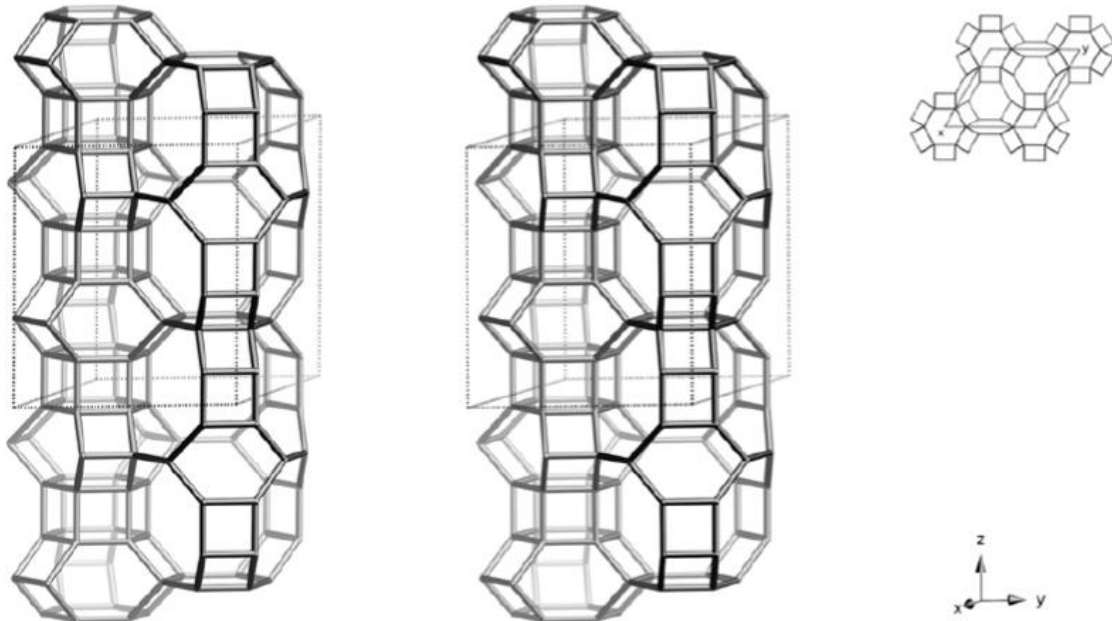


Figura 11: Tipo de estrutura da Erionita, plano $[001]$ (BAERLOCHER, McCUSKER e OLSON, 2007).

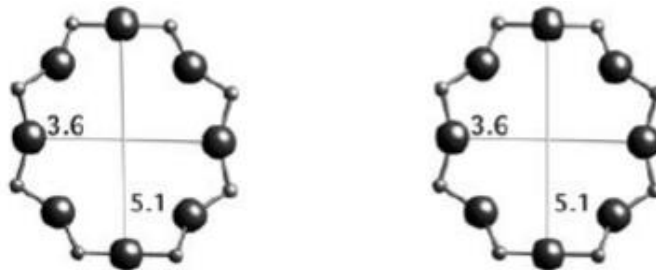


Figura 12: Diâmetro de poros da Erionita, plano $[001]$ (BAERLOCHER, McCUSKER e OLSON, 2007).

3.3. PROPRIEDADES DA PENEIRA IMPORTANTES PARA A DESIDRATAÇÃO

Nesse item serão abordadas as principais propriedades que as peneiras moleculares possuem e porque são importantes no processo de desidratação.

As peneiras moleculares estão geralmente disponíveis como *pellets* cilíndricos, esferas ou pó. Os *pellets* são formados por extrusão e geralmente têm um diâmetro fixo de 1/16 ou 1/8 in, e um comprimento variável igual a 1 a 4 vezes o diâmetro

As características das peneiras são determinadas por: (1) estrutura específica da rede cristalina, (2) tamanho e posição dos canais; (3) características de composição química e térmica e (4) localização dos sítios ativos (LI e YU, 2014).

A maioria das estruturas das peneiras moleculares pode ser sintetizada dentro de uma faixa bastante extensa de razão silício/alumínio (FLANIGEN *et al.*, 2010). Mesmo após a síntese, pode-se alterar a zeólita, alterando-se sua composição química e, conseqüentemente, suas propriedades. Entre os principais meios citam-se os tratamentos térmicos e hidrotérmicos, e a extração de alumínio por via ácida, recompondo a rede com Si proveniente de haletos ou hexafluorsilicatos, além de outros elementos como Ti, Va e Fe que podem entrar na composição da rede (JOHNSON e ARSHAD, 2014).

A presença de alumínio confere maior densidade de carga negativa sobre o átomo de oxigênio ao qual está ligado, assim aumenta-se a necessidade de cátions para o balanceamento da carga. Esses cátions podem ser facilmente trocados sobre condições adequadas. Quanto maior o número de alumínios, maior a capacidade de troca iônica para a zeólita (CAMPBELL, 2001).

A proporção de alumínio é uma propriedade extremamente importante, afetando a distribuição da densidade de carga negativa na rede, a capacidade de troca iônica, a densidade e força dos ácidos de Brønsted, assim como a estabilidade térmica, a hidrofobicidade das superfícies interna e externa, e as dimensões da cela unitária. A Figura 13 mostra uma representação da formação de um sítio ácido de Lewis a partir da zeólita.

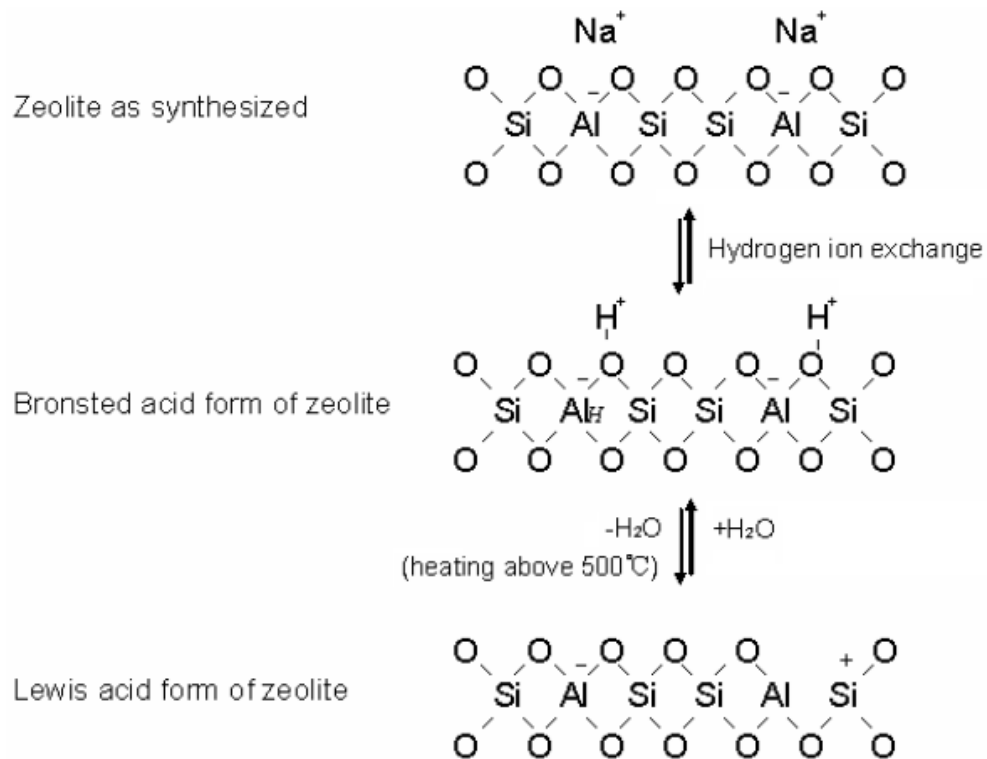


Figura 13: Formação de um sítio ácido de Lewis via desidroxilação de dois sítos ácidos Brønsted por aquecimento de zeólitas (WANG, 2007).

O metal adicionado à estrutura da zeólita confere alterações nas propriedades. A cinética de desidratação de zeólita 4A com cobalto, níquel e cobre (II) por meio de TG e DTA na faixa de temperatura de 20 a 500°C, e o número de moléculas de água na zeólita com metal inserido nas amostras foram calculadas por Afzal *et al.* (2000). Observou-se que, à medida que o raio iônico do metal hidratado aumentou, o número de moléculas de água também aumentou. A perda de água das amostras de zeólita geralmente ocorreu na faixa de temperatura de 100–300 °C e foi manifestada nos gráficos de DTA por um efeito endotérmico estendido. As curvas de DTA demonstraram que a posição do pico se deslocou para temperaturas mais baixas à medida que a concentração de metal aumentou ou, em outras palavras, a água de hidratação aumentou. Os parâmetros cinéticos (ordem de reação e energia de ativação) foram calculados pelo método de Coats e Redfern. Descobriu-se que o processo de desidratação seguia a cinética de primeira ordem (AFZAL *et al.*, 2000).

O cátion presente na estrutura também influencia na desidratação. No estudo de Erten *et al.* (2008), uma zeólita sintética contendo sódio, chamada de NaX, foi modificada seguindo

o método de troca catiônica convencional a 70 °C, onde 82% do Na⁺ foi trocado por Li⁺, 81% do Na⁺ foi trocado por K⁺, 79% do Na⁺ foi trocado por Ca²⁺ e 48% do Na⁺ foi trocado por Ce³⁺. A análise térmica foi usada para avaliar o comportamento de desidratação das zeólitas sintetizadas. A interação mais forte com a água foi encontrada na zeólita com Lítio (Li) e a temperatura necessária para a desidratação completa aumentou com a diminuição do tamanho do cátion (tamanho dos cátions: K⁺ > Ce³⁺ > Ca²⁺ > Na⁺ > Li⁺).

Além da adsorção da água, a adsorção de CO₂ também foi estudada por Erten *et al.* (2008) em duas condições de temperatura (5 e 25 °C). A cinética da adsorção do CO₂ diminuiu com o aumento da temperatura e o calor de adsorção foi mais alto para a zeólita rica em Potássio (K). Ou seja, mesmo comportamento apresentado pela molécula de água. Erten *et al.* (2008) concluiu que tanto a desidratação quanto as propriedades de adsorção de CO₂ estão relacionadas ao cátion introduzido na estrutura da zeólita.

Outro estudo avaliou a interação da água com zeólitas trocadas com Na⁺ de diferentes estruturas (LTA, FAU, ERI, MOR e MFI) por meio de dessorção programada por temperatura. A dessorção não isotérmica da água mostra, dependendo do tipo de zeólita, perfis de dessorção estruturados de forma diferente. Em todos os casos, os perfis possuíam dois intervalos principais, e constatou-se que todas as amostras em estudo possuíam pelo menos dois tipos de cátions diferentes (HUNGER *et al.*, 1997).

Outra informação importante é a presença de compostos contaminantes. Beyer (2002) descreve os tipos de análises para caracterização das peneiras, tais como: composição química, pH, DRX, FRX, Análise térmica, entre outros. As peneiras moleculares sulfatadas foram sintetizadas e caracterizadas por DRX, infravermelho, análises químicas, medidas de acidez e isoterma de adsorção-dessorção de N₂. A sulfatação levou a mudanças estruturais na estrutura do sólido, aumentando a acidez e a acessibilidade dos sítios ácidos. Os sítios ácidos de Brønsted e Lewis de intensidade elevada melhoraram a conversão de álcoois (LIMA *et al.*, 2011).

Além do desenvolvimento na produção das zeólitas sintéticas, o progresso nas técnicas analíticas de determinação de estrutura é outro fator importante que levou ao rápido crescimento do número de tipos de estruturas de zeólitas durante os últimos anos. Em particular, novos métodos de determinação de estrutura por difração de raios-X (DRX), por

microscopia eletrônica (MEV) e pela combinação dos dois levaram à solução estrutural de muitas estruturas complexas de zeólita, tais como aquelas consistindo de um grande número de átomos distintos na composição da rede (LI e YU, 2014). Isso indica um caminho de inovação em termos de estruturas zeolíticas.

3.4. PROBLEMAS OPERACIONAIS E DESATIVAÇÃO DAS PENEIRAS

Um tópico discutido entre profissionais envolvidos nas unidades de desidratação de gás por peneiras moleculares é a ocorrência de problemas operacionais e o impacto deles na desativação das peneiras. A principal consequência do mau funcionamento ou do efeito dos contaminantes é a desativação prematura da peneira. Às vezes, é possível corrigir o problema modificando as condições de operação (tempo de adsorção, procedimento de regeneração), mas, geralmente, isso exige a troca do inventário do leito de peneira molecular. Outra razão para a substituição prematura da peneira é quando a queda de pressão aumenta para níveis inaceitáveis (TERRIGEOL, 2012).

Bombardieri e Elizondo (2008) mostraram que o leito de peneira molecular tem uma vida útil de cerca de 2.000 ciclos de regeneração quando operado adequadamente. Problemas operacionais com esta unidade podem reduzir a vida útil a cerca de 500 ciclos de regeneração, reduzindo a disponibilidade da unidade e, conseqüentemente, o resultado econômico da unidade de produção.

O envelhecimento da peneira molecular provoca uma redução gradual da capacidade de adsorção. Esse processo de envelhecimento é esperado no dimensionamento do sistema, no entanto, a perda de capacidade pode ser prematura em relação às especificações do projeto (JENSEN *et al.*, 2012).

Dois mecanismos que levam à perda de capacidade podem ocorrer: (1) envelhecimento hidrotérmico, que depende da quantidade de regeneração e da qualidade do adsorvente; (2) degradação por contaminação devido à presença de hidrocarbonetos pesados resultando na formação de coque na superfície adsorvente durante o ciclo de regeneração, desativando permanentemente os poros ativos (DABROWSKI, 2001). Há também a possibilidade de co-adsorção de moléculas indesejáveis, como CO₂ e H₂S, cujo efeito principal é o alongamento da zona de transferência de massa (ZTM), que reduz a capacidade de

desidratação e forma caminhos preferenciais. Todos esses mecanismos resultam na redução do tempo de ciclo e, a cada ciclo de regeneração, a estrutura cristalina da peneira molecular modifica-se.

O envelhecimento hidrotérmico é favorecido quando a peneira é aquecida sem usar uma rampa de aquecimento, acarretando em uma forte diferença de temperatura no vaso. No fundo, a peneira molecular estará muito quente e irá desorver rapidamente a água adsorvida, enquanto as camadas no topo do vaso estarão ainda à temperatura de adsorção. A água desorvida na camada inferior irá condensar na camada superior. Esse fenômeno é chamado de retrocondensação. Retrocondensação não significa condensação de hidrocarbonetos, o que pode acontecer para o gás associado no ponto de orvalho do hidrocarboneto (MEYER, 2003).

O contato direto da peneira molecular com a água líquida e os hidrocarbonetos que se evaporam rapidamente nesta zona de refluxo de líquido resulta na quebra acelerada das partículas da peneira. Isso acarreta pontos de resistência ao escoamento poroso de forma não uniforme através do leito de peneira molecular e, conseqüentemente, gera caminhos preferenciais ao escoamento nas regiões de menor resistência ao escoamento, com isso, a ZTM fica alongada e o sintoma percebido pela operação é a desativação prematura do leito demonstrada pelo gás não especificado em água (CAMPBELL, 2001).

A desativação de zeólitas pode envolver sinterização, envenenamento ou incrustação, e os dois últimos envolvem a deposição de contaminantes na superfície da peneira. O efeito de diferentes espécies depende, obviamente, da natureza química da espécie e da peneira. Os contaminantes que envenenam causam a desativação como resultado de adsorção muito forte na superfície de forma a não regenerar, enquanto os incrustantes agem depositando grandes quantidades de material na superfície, prejudicando o acesso aos sítios ativos (TRIMM, 1982).

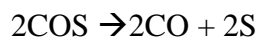
Os contaminantes venenosos tendem a ser seletivos, uma vez que eles desativam a peneira devido à adsorção. Os metais e compostos de enxofre são os venenos mais comuns, mas uma variedade de outros compostos também desativa os sítios. Descobriu-se que a maioria dos compostos tóxicos possui pelo menos um par de elétrons disponível, e tem sido sugerido que a forte adsorção e envenenamento resultam da formação de uma forte ligação dativa. A oxidação do contaminante venenoso resulta na blindagem do par de elétrons disponível (DABROWSKI, 2001).

No processo de desidratação de gás, a retrocondensação é um problema operacional recorrente que ocorre durante o ciclo de regeneração, levando à degradação hidrotérmica da peneira molecular. O ciclo de regeneração pode precisar de condições severas devido aos novos desafios da indústria de gás, tais como: concentrações elevadas de umidade a ser retirada do gás, grandes diferenças de temperatura, gás de regeneração a alta pressão. Essas condições desencadeiam a formação e o refluxo de água líquida livre no topo do vaso (SUCKOW et al., 1992).

Rastelli e Shadden (2007) relatam que, durante o ciclo de regeneração, o gás quente que está saturado com hidrocarbonetos e água entra em contato com a parte superior do topo do vaso e a seção superior do leito da peneira molecular que estão frias em relação ao fundo do vaso, causando condensação no leito e nas paredes do vaso. Estes líquidos condensados acumulam-se, temporariamente, na seção superior do leito de peneira molecular e são depois vaporizados pelo avanço da frente de aquecimento do gás de regeneração.

Um contaminante que resulta de outros dois contaminantes, o CO₂ e o H₂S, é chamado de sulfeto de carbonila (COS), a reação é catalisada por peneiras moleculares durante a desidratação de gás natural. O COS é um contaminante que envenena a peneira, desativando aqueles sítios (EGUREN, 2012).

Ferm (1957) relata que o sulfeto de carbonila (COS) sofre decomposição térmica por qualquer uma das duas reações abaixo. A dissociação pela primeira reação é rápida e atinge um máximo de 640 a 900 °C; que pela segunda reação é lenta e atinge um máximo a 600 °C.



O programa de desenvolvimento global no campo de gás de Luojiashai (índice elevado do gás ácido) escolheu o processo molecular da adsorção da peneira para desidratar o gás ácido, mas o campo de gás não foi desenvolvido até agora. Os equipamentos de adsorção foram aplicados na estação de coleta de Liangfeng da cidade de Wanzhou. Esta é a primeira desidratação de gás ácido usando peneira molecular na China. O gás úmido contém 9% de H₂S, 11% de CO₂ e 200 ppmv de COS. O gás seco flui para uma planta de tratamento de gás natural para remover o H₂S e o CO₂ para atender às especificações de material do gasoduto.

Com redução da eficiência na desidratação do gás, o vaso de peneira é retirado de operação e o leito é descarregado. Na análise das peneiras usadas coletadas, verificou-se presença de partículas quebradas e poeira que compactou em uma camada. Os usos de uma camada protetora (leito de guarda) e outras soluções de processos mostraram-se ineficazes, ou na melhor das hipóteses, oferecem apenas alívio limitado. O que é eficiente é a sintetização de uma peneira com boa resistência mecânica (RASTELLI e SHADDEN, 2007).

Existem diversos fatores que levam à desativação de uma peneira molecular. Alguns desses mecanismos assemelham-se aos mecanismos verificados em catalisadores, pois alguns possuem materiais de natureza semelhante. Trimm (1982) relatou que a desativação de um catalisador pode resultar da adsorção de um composto “venenoso”, tal como enxofre em metais ou álcali, em catalisadores a base de óxidos. Neste caso, a química da superfície catalítica muda e cinética da reação é alterada. O catalisador pode sinterizar, causando uma perda de área de superfície. Outro fator que colabora na desativação é a formação de coque na superfície, pois bloqueia os poros, reduzindo a área de superfície e aumentando resistência à transferência de massa. Não só o coque é indesejado, mas também há o efeito líquido que é o mesmo no âmbito da cinética de adsorção que tem sua velocidade reduzida (TRIMM, 1982).

A deposição de metais alcalinos, como o sódio, encontrado no petróleo, pode chegar às unidades de desidratação quando ocorrem problemas na unidade de tratamento de óleo para dessalgação do mesmo (FURIMSKY, 2007). Algumas moléculas que compõem o gás produzido a ser desidratado podem interferir no processo de adsorção da água. Essas moléculas são consideradas como contaminantes do processo de desidratação por peneiras. Principais contaminantes: gás carbônico (CO_2), gás sulfídrico (H_2S) e hidrocarbonetos pesados que possam condensar na superfície da peneira (VAZ, MAIA e SANTOS, 2008).

Terrigeol (2012) informou que é preciso conhecer os efeitos colaterais dos contaminantes no processo de adsorção: (1) competição de adsorção, (2) degradação da estrutura, (3) bloqueio parcial do leito adsorvente e (4) reações colaterais. Os compostos envolvidos e as causas são variados, mas as consequências são sempre as mesmas: (a) mau desempenho dos leitos, levando a uma desativação prematura, (b) elevada perda de carga de forma inaceitável e (c) dificuldades de descarregamento do leito por formação de aglomerados.

A peneiras moleculares com alto teor de aluminosilicatos são selecionadas para o processo de desidratação do gás também considerando à sua tolerância ao H₂S. Algumas peneiras moleculares especiais são resistentes a ambiente ácido e podem manter sua capacidade de desidratação por longo período. Vale ressaltar que o sulfeto de carbonila (COS) é formado pela reação de H₂S e CO₂, que é catalisada por peneiras moleculares durante a desidratação de gás. A concentração de COS analisada na saída do vaso de peneira aumenta em função do avanço do fluxo de gás de regeneração (quente) ao se deslocar através do leito de peneira (YAN, CHANG e JINLONG, 2010).

A sinterização é um problema na vida de uma zeólita, uma vez que envolve perda de área de superfície e porosidade. As peneiras moleculares são produzidas com alta área superficial. Como resultado, há sempre uma força motriz termodinâmica para minimizar a energia livre da superfície, uma força que é impedida por uma barreira de ativação. À medida que a temperatura aumenta, se essa barreira é superada, o material sinteriza (TRIMM, 1982).

O aumento contínuo na geração de resíduos apresenta um desafio aos pesquisadores no sentido de propor soluções para a reutilização desses materiais. Cada vez mais, vê-se a incorporação desses materiais em cimentos como uma solução para seu confinamento final, o que tem trazido melhorias das propriedades do material resultante, tanto na resistência mecânica como na durabilidade. Materiais pozolânicos são exemplos de resíduos que contribuem para a melhoria das propriedades dos materiais usados como ligantes dada a sua capacidade para: (a) reagir com o hidróxido de cálcio gerado na hidratação do cimento, (b) produzir hidratos semelhantes aos do cimento hidratado responsáveis pela resistência mecânica e (c) contribuir para que a densificação do ligante da matriz, fechando os poros e reduzindo o ataque de agentes externos (PAYÁ et al., 2003).

Zeólitas gastas utilizadas em refino de petróleo nas unidades de craqueamento catalítico fluidizado para produção de correntes na produção de gasolina já foram estudadas para aproveitamento em cimento. Payá et al. (2003) investigou a atividade pozolânica da zeólita gasta de FCC em pastas de cimento Portland. Essa avaliação foi realizada por meio de termogravimetria (TG) de cimento com zeólita gasta incorporada. A percentagem avaliada como ideal foi de 15-20% de zeólita gasta de FCC no cimento Portland.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo aborda os materiais e métodos utilizados nessa pesquisa para a caracterização das peneiras moleculares em avaliação. Essa caracterização fornece informações importantes acerca da composição química, comportamento térmico, identificação de contaminantes e fases cristalinas presentes nas peneiras moleculares usadas e na peneira virgem.

4.1. DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

A pesquisa foi feita em duas fases. A Fase 1 teve o objetivo de comparar o comportamento da peneira virgem com a peneira usada e assim ter as primeiras percepções das diferenças. Tais diferenças de características indicam os fatores que levam à desativação da peneira de forma a não ter eficiência necessária à desidratação do gás. Após os resultados da Fase 1, decidiu-se complementar com mais algumas análises. A Fase 2 teve o objetivo de comparar duas campanhas operacionais diferentes, para verificar se aquelas características da peneira usada se repetiam em campanhas diferentes ou se seria um caso isolado.

A amostra de peneira virgem foi coletada diretamente do material entregue pelo fabricante da peneira antes dele ser carregado nos três vasos da unidade de desidratação. A unidade de desidratação em estudo possui um arranjo de três vasos — Vaso A, Vaso B e Vaso C — e foram coletadas amostras de peneira usada de três regiões distintas de um determinado vaso: Topo, Meio e Fundo. Na Figura 14 estão representadas as regiões amostradas de cada amostra. As análises das amostras foram realizadas nas instalações do Centro de Pesquisas da PETROBRAS e do Laboratório de Análises Térmicas da Escola de Química da UFRJ (LABAT).

Ressalta-se que a amostragem das peneiras usadas somente pode ser feita após todo o período operacional da peneira no vaso da unidade de desidratação. Esse vaso é pressurizado na ordem de 75 bar, não sendo possível a amostragem durante a campanha operacional. Quando a unidade de desidratação chega ao fim de sua campanha, seja por tempo ou por baixo desempenho (desativação da peneira), a unidade é despressurizada e inertizada com

nitrogênio. Após esses procedimentos, é iniciada a retirada do inventário de peneira molecular usada e, assim, as amostras são coletadas conforme a região do vaso.

A Figura 14 é um diagrama explicativo para as amostras que foram analisadas em cada fase da pesquisa. A Fase 1 da pesquisa considerou quatro amostras, uma da peneira virgem e três da peneira usada. Essas três amostras de peneira usada foram coletadas do Vaso A da campanha operacional 2 (mais recente em relação à campanha operacional 1) nas regiões Topo, Meio e Fundo. As amostras foram nomeadas como: Virgem, Usada_2A_Topo, Usada_2A_Meio e Usada_2A_Fundo.

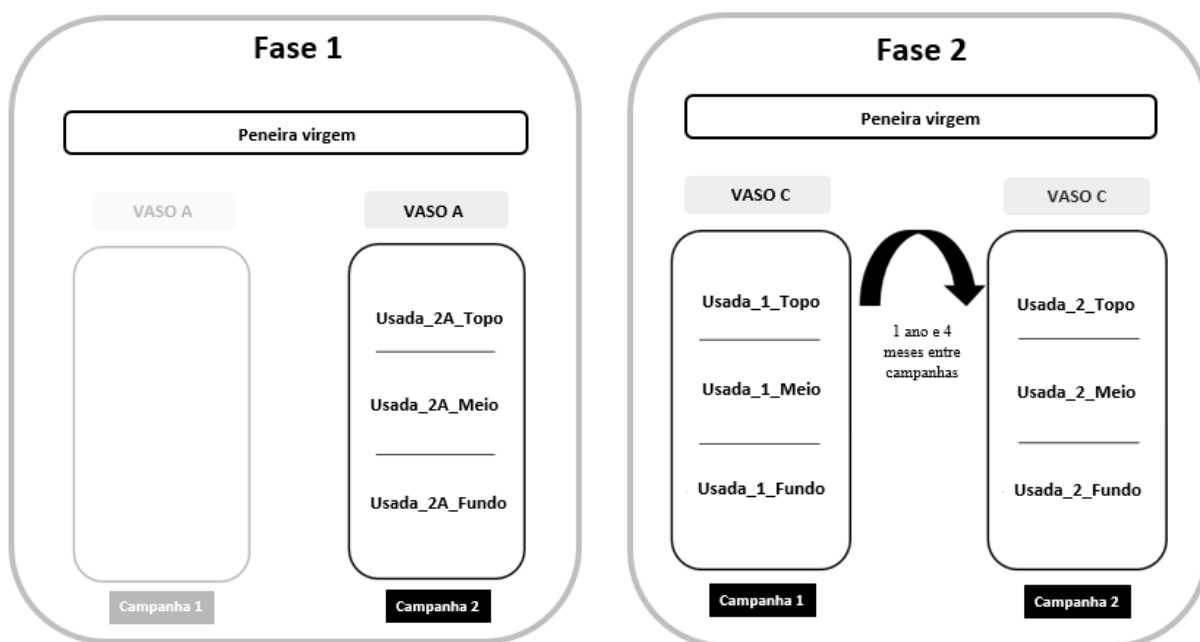


Figura 14: Diagrama esquemático das amostras analisadas e a região do vaso de onde foram coletadas.

A Fase 2 da pesquisa considerou sete amostras, uma de peneira virgem e seis de peneira usada (três regiões do vaso em duas campanhas operacionais). A peneira virgem das duas campanhas operacionais foi de especificação igual. As amostras de peneira usada foram coletadas do Vaso C em duas campanhas operacionais distintas (campanha 1 e campanha 2) e de três regiões: Topo, Meio e Fundo. A campanha 2 foi finalizada um ano e quatro meses após o fim da campanha 1, prematuramente, pois a vida útil esperada é de três anos. As amostras foram escolhidas em virtude de relatos de problemas operacionais pela equipe de Operação da plataforma e a investigação desses problemas foi a motivação dessa pesquisa.

4.2. ANÁLISES REALIZADAS NA FASE 1 PARA ESTUDOS INICIAIS

A Fase 1 da pesquisa foi feita com análises térmicas simultâneas (TG/DTA/DSC), DSC óptico e distribuição de poros. O objetivo dessa fase foi elaborar estudo inicial acerca da comparação do comportamento da peneira virgem com a peneira usada e assim ter as primeiras percepções das diferenças. Tais diferenças de características indicam os fatores que levam à desativação da peneira de forma a não ter eficiência necessária à desidratação do gás.

a) ANÁLISES TÉRMICAS SIMULTÂNEAS

A primeira análise realizada foi a análise térmica simultânea em equipamento da TA Instruments modelo Q-600, realizando análises tanto em nitrogênio quanto em ar. A vazão de gás (nitrogênio ou ar) utilizada foi de 100 mL/min, a faixa de temperatura avaliada foi de temperatura ambiente até 1.000 °C com rampa razão de aquecimento de 20°C/min. Em cada análise usou-se, como amostra, um pellet de peneira (virgem ou usada) da ordem de 10mg, acondicionado em cadinho aberto de alumina.

As curvas de análise térmica apresentam por padrão as medidas apresentadas em base da massa inicial de cada amostra. Portanto, medidas obtidas de curvas de amostras que não tenham a mesma composição, não podem ser diretamente comparadas, pois representam valores calculados em base de composições diferentes.

Para uma correta comparação dos resultados de amostras com composições diferentes — provenientes de processamento diversificado de um mesmo produto inicial — é possível fazer comparações corretas fazendo a correção de base das curvas de análises térmicas seguindo o procedimento detalhado a seguir.

– *Conversão de curvas de análises térmicas para condições de mesma composição*

É preciso verificar se durante as análises térmicas feitas dos diferentes produtos e do produto original que as gerou, há condições de mesma composição a uma dada temperatura na curva de análise termogravimétrica (TG). Após calcinação total, admitiu-se que isso ocorre quando não há mais perda de massa dos materiais originalmente adsorvidos.

Considerando que: (i) a mesma composição seja conseguida na calcinação total do produto original de massa inicial M_i ; (ii) que este estaria com massa calcinada igual a M_{ci} , e

(iii) os outros “n” produtos dele derivados estariam em suas curvas TG com massas calcinadas M_{cn} , todos os pontos das curvas de análise térmica de cada produto “n” são multiplicados por um fator $F = M_{ci}/M_{cn}$ para converter a respectiva curva para a base da massa calcinada do produto original.

É importante notar que:

- Quando se multiplica por uma constante todos os pontos de uma curva de análise térmica, as razões entre a medida inicial e a medida em qualquer ponto da curva, continuam as mesmas;
- Pela curva TG do produto original, tem-se que: M_i unidades de massa iniciais do mesmo, geram M_{ci} unidades de massa do produto calcinado.
- Quando se transforma a curva TG de um produto “n” em base à massa calcinada do produto original, pelo fator $F = M_{ci} / M_{cn}$, a curva TG do produto “n” fica com uma massa calcinada em valor numérico igual a M_{ci} .

Tem-se que a curva de análise térmica transformada, além de estar em base da massa calcinada M_{ci} do produto original, também está em base da massa inicial do produto original M_i . Portanto, apenas nestas bases de mesma composição, as medidas das curvas dos produtos “n” podem ser comparadas adequadamente.

b) ANÁLISE TÉRMICA EM DSC ÓTICO

A análise térmica em DSC ótico é uma análise térmica com acompanhamento em tempo real da morfologia do comportamento da peneira através de uma câmera. O objetivo dessa análise foi verificar variação dimensional e de coloração. A análise foi realizada em equipamento da HITACHI modelo DSC-7000X. A vazão de gás (N_2) utilizada foi de 50 mL/min, a faixa de temperatura avaliada foi de temperatura ambiente até 300 °C com rampa de 20°C/min. A amostra foi um pellet de peneira (da ordem de 10mg) acondicionada em cadinhos aberto de alumina. Após a análise, foram selecionados instantâneos (fotos) do vídeo resultante e realizadas as medições de dimensão do pellet da amostra de peneira molecular.

c) DISTRIBUIÇÃO DE POROS

A análise de distribuição de poros foi realizada no laboratório da Universidade Federal da Bahia. Para verificar a distribuição de poros na região de microporos (< 2 nm), utiliza-se o método Horvath-Kawazoe. A verificação da distribuição de poros na faixa de mesoporos (2 a 50 nm), resultantes da formação dos pellets agregados, é feita pelo método BJH.

4.3. ANÁLISES REALIZADAS NA FASE 2 PARA ESTUDOS COMPLEMENTARES

a) ACIDEZ (pH)

A acidez das amostras de peneira molecular foi medida através da medição de pH. O procedimento foi macerar 50g de peneira molecular e coloca-los em 1 L de água ultrapura por 24h. Depois desse tempo, o pH da solução aquosa foi medido. Esse procedimento foi indicado por Zou *et al.* (2013).

b) ANÁLISE ELEMENTAR CHNS

As análises foram realizadas no Analisador CHNS-O Flash 2000, da Thermo Scientific, baseado no método ASTM D-5291. O método consiste na combustão da amostra em atmosfera de ar a alta temperatura. Após oxidação total, os componentes gasosos passam por cobre aquecido para remoção do excesso de oxigênio e redução de NO_x a N₂. Então, os gases são encaminhados para uma coluna cromatográfica onde é feita a separação e eluição dos componentes (N₂, CO₂, H₂O e SO₃), com a consequente detecção por condutividade térmica.

c) FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

As amostras foram analisadas por FRX para determinação da composição química da peneira virgem e das peneiras usadas. Trata-se de uma análise quantitativa dos elementos químicos contidos na peneira molecular, sendo possível apenas a análise de elementos químicos com número atômico maior ou igual a 9 (Flúor ao Urânio). Ou seja, as análises de FRX não detectam os elementos Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio e Oxigênio. Para esses elementos, foi realizada a Análise Elementar.

As amostras de peneira molecular foram moídas e prensadas com ácido bórico para o preparo das pastilhas. O equipamento utilizado foi o Omnia da Panalytical, modelo Magix Pro. Os resultados de FRX são reportados como se todos os elementos estivessem na forma de óxidos, portanto, os resultados apresentados em proporção dos elementos (%) não somará 100%. Os resultados de FRX são reportados com os elementos na forma de óxidos em base calcinada (normalizado a 100%) e calculados pelo software IQ+.

d) ANÁLISE TÉRMICA SIMULTÂNEA (TG/DTA/DSC)

Os procedimentos de análise térmica simultânea foram realizados na Fase 2 da pesquisa assim como os da Fase 1, conforme descrito no item 4.2 letra a).

e) TG-MS

Foram realizadas análises de TG-MS para identificação dos gases que se desprendem da peneira usada conforme há o aumento da temperatura. As análises foram realizadas em balança termogravimétrica TGA Q 5000, da TA Instruments, tanto em atmosfera inerte (He) quanto oxidante (Ar), da temperatura ambiente até 1000 °C, empregando vazão dos gases de 100 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. O equipamento TG-MS utilizado é apenas de termogravimetria, fornecendo informações de perda de massa sem proceder análises simultâneas por DTA e/ou DSC, como ocorre no equipamento Q-600.

Os gases liberados durante a análise termogravimétrica foram enviados ao espectrômetro de massas ThermoStar TM, da Pfeiffer, através de interface capilar aquecida a 150 °C. A detecção dos sinais no espectrômetro de massas foi realizada por detecção múltipla de íons, selecionando-se a massa de interesse. As espécies de interesse em atmosfera oxidante foram H₂O, CO₂, CO e SO₂ e, em atmosfera inerte, foram H₂O, SO₂, CO₂, CO, CH₄, H₂S, C₂H₆, O₂.

f) DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Com a finalidade de se determinar as fases cristalinas presentes nas amostras de peneira molecular, utilizou-se a técnica de difração de raios X. As amostras foram moídas em gral e pistilo. As análises foram conduzidas no aparelho Panalytical modelo X'Pert Pro. Operou-se com radiação CuK α (40 KV, 35 mA), a faixa angular estudada foi de 7° a 70° com incrementos de 0,0334°, utilizando-se tempo de contagem de 60 segundos por passo e detector X'Celerator.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados obtidos com os métodos descritos no capítulo anterior. Com esses resultados, objetiva-se caracterizar as peneiras moleculares, virgem e usada, de forma a identificar os motivos da desativação das peneiras e, assim, inferir os precursores dessa desativação.

5.1. FASE 1: COMPARAÇÕES INICIAIS PENEIRA VIRGEM X USADA

O primeiro grupo de análises comparou os resultados da peneira molecular virgem com uma peneira molecular usada que estava em operação por menos de dois anos. No primeiro grupo, a análise térmica simultânea foi utilizada para verificar a diferença no comportamento térmico entre a peneira molecular virgem e a usada.

Em uma curva DTG é possível identificar em quantos estágios ocorrem uma decomposição térmica ou uma degradação termo-oxidativa e, pela curva DSC, é possível identificar se existe efeito exotérmico ou endotérmico associado a um evento de perda de massa.

A Figura 15 mostra que a peneira virgem teve uma perda total de 10,8% de massa inicial da amostra de peneira molecular, enquanto que a peneira Usada_2A_Meio perdeu 18,3% de sua massa. A perda de massa da peneira molecular usada ocorreu em dois eventos distintos, o primeiro foi uma perda de 6,8% e o segundo, de 11,4%. Analisando as curvas DTG e DSC da peneira usada, o segundo evento é consistente com um evento exotérmico próximo de 400 °C, que pode estar relacionado à combustão de coque previamente depositado na superfície da peneira durante os ciclos de regeneração. A curva DTG da peneira molecular virgem apresentou um evento de perda de massa com taxa máxima a 180 °C, o mesmo da peneira molecular usada (primeiro evento), relacionado à dessorção de água, um evento característico deste material. Comparando as curvas TG com o método descrito no item 4.2 letra a), estimou-se que a peneira consumida reduziu sua capacidade de adsorção de água em 36,9%, em relação à fresca, após menos de dois anos.

Também é possível notar nas curvas DTG (Figura 16) que há picos sobrepostos no primeiro evento térmico associado à dessorção de água. Devido a essa sobreposição, foi

realizada uma deconvolução dos picos (Figura 15), mostrando que existem quatro picos na região, um maior e três menores. Isto mostra que há uma diversidade de tamanho de poro no material em relação à fase ativa (zeólita) e à fase do ligante.

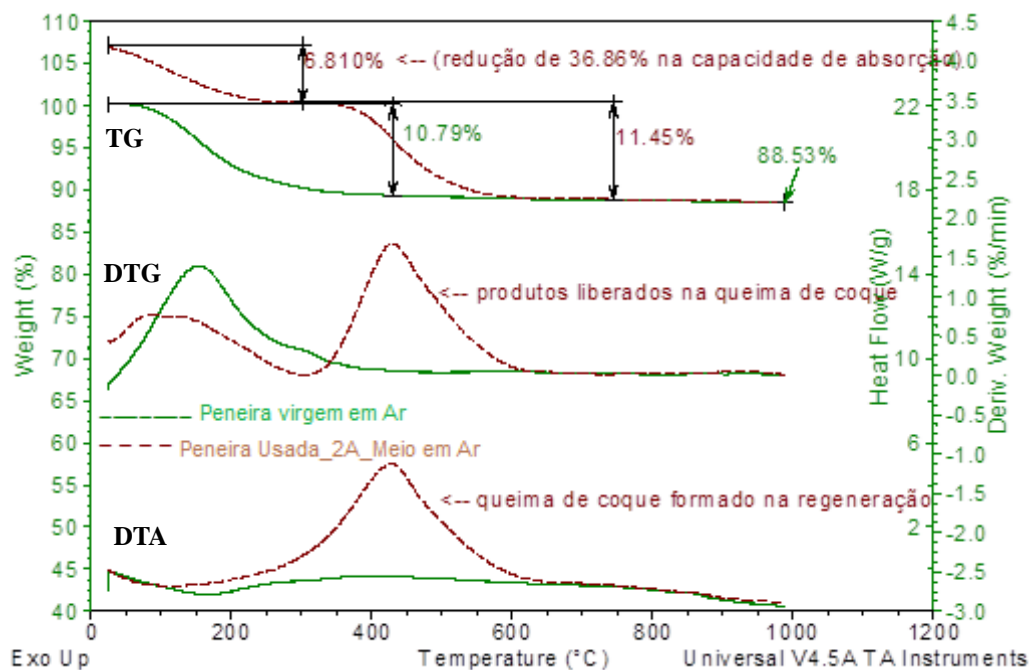


Figura 15: Análise térmica TG-DTG-DTA em ar de peneira virgem e usada (meio do vaso A, campanha 2).

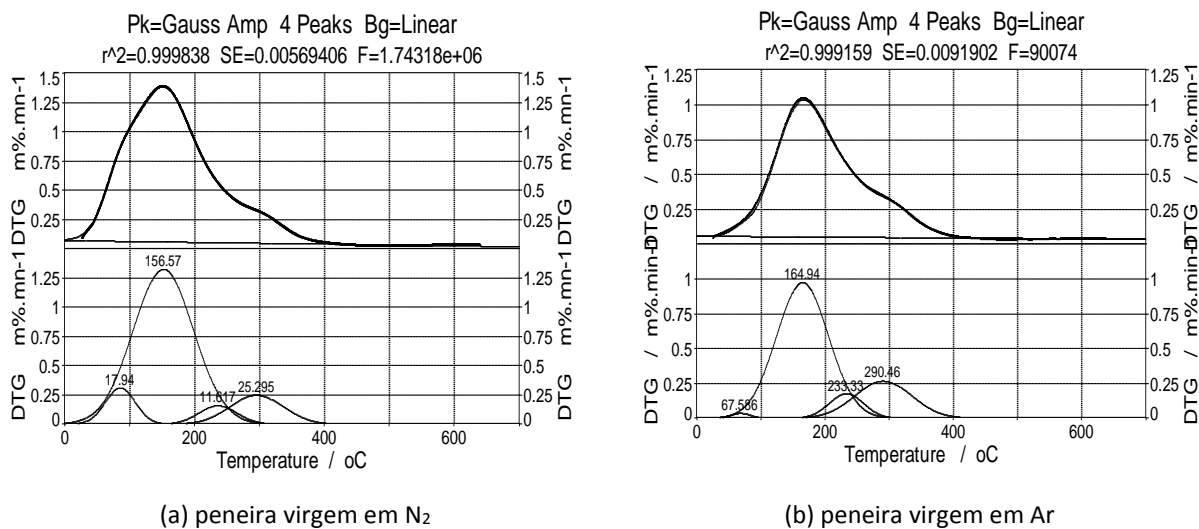


Figura 16: Deconvolução de picos da curva DTG da peneira virgem.

Ambos os processamentos matemáticos de deconvolução foram efetuados com o uso do software PeakFit®. Para o procedimento de deconvolução, os picos foram considerados gaussianos, sendo necessário definir como parâmetros iniciais o número de picos e a largura do pico a meia altura (W1/2).

A Figura 17 mostra as curvas TG-DTG-DSC para as amostras de peneira virgem comparada às amostras de peneira usada (Topo, Meio e Fundo). Observando o primeiro evento de perda de massa, associado à dessorção de água, a peneira virgem perde 10,79%, enquanto que a região do fundo perde 6,69%, meio 6,43% e topo 2,54%. Quanto menos água é dessorvida, menor é a capacidade de adsorção de água da peneira. Ou seja, nessa análise, a região do topo teve uma degradação maior da capacidade de adsorção de água. Outra observação é que as peneiras usadas apresentam um segundo evento de perda de massa, equivalente a um pico exotérmico de 300 a 600 °C, indicador de presença de coque, que em atmosfera oxidante queima, gerando os picos exotérmicos observado nas curvas DSC. A região do fundo do vaso apresentou maior pico DTG e DSC, evidenciando maior quantidade de coque nessa região, como indicado nos estudos de Zhang (1995).

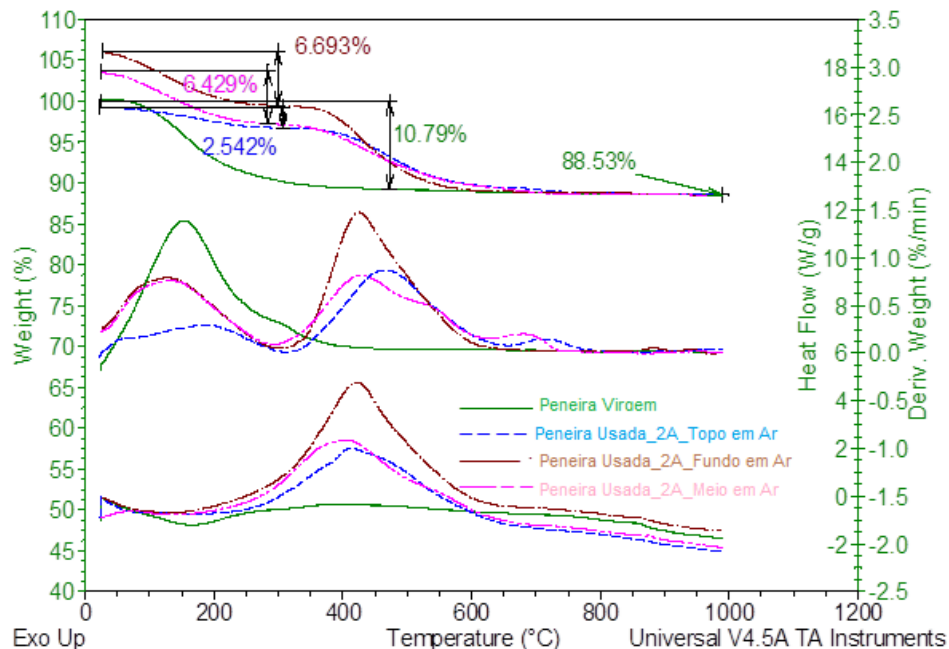


Figura 17: Curvas TG,DTG e DSC para peneira virgem e usadas topo, meio e fundo, em Ar.

A peneira virgem foi ainda analisada em DSC ótico até 300°C, limite do equipamento. A vantagem dessa análise é que uma câmara filma o material em análise em tempo real. A *Figura 18* mostra a imagem da análise no instante de temperatura 50°C, onde o pellet de peneira molecular se encontra na cor original. A *Figura 19* mostra o instante aos 180°C na região onde ocorre o evento endotérmico de perda de massa associado à dessorção da água e, nesse momento, o pellet de peneira molecular muda de tom, ficando um pouco mais escuro. A *Figura 20* mostra o final da análise aos 290°C onde se observa o pellet mais escuro que nos momentos anteriores.

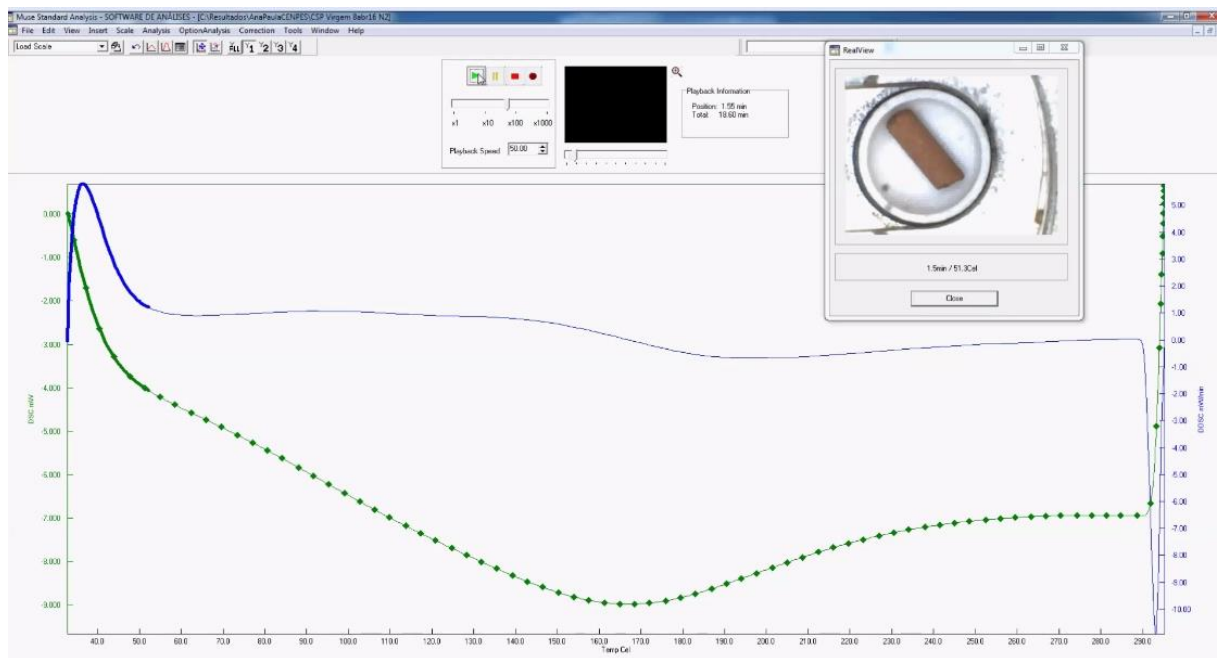


Figura 18: Imagem da análise no DSC ótico até 50°C (1,5 min do vídeo).

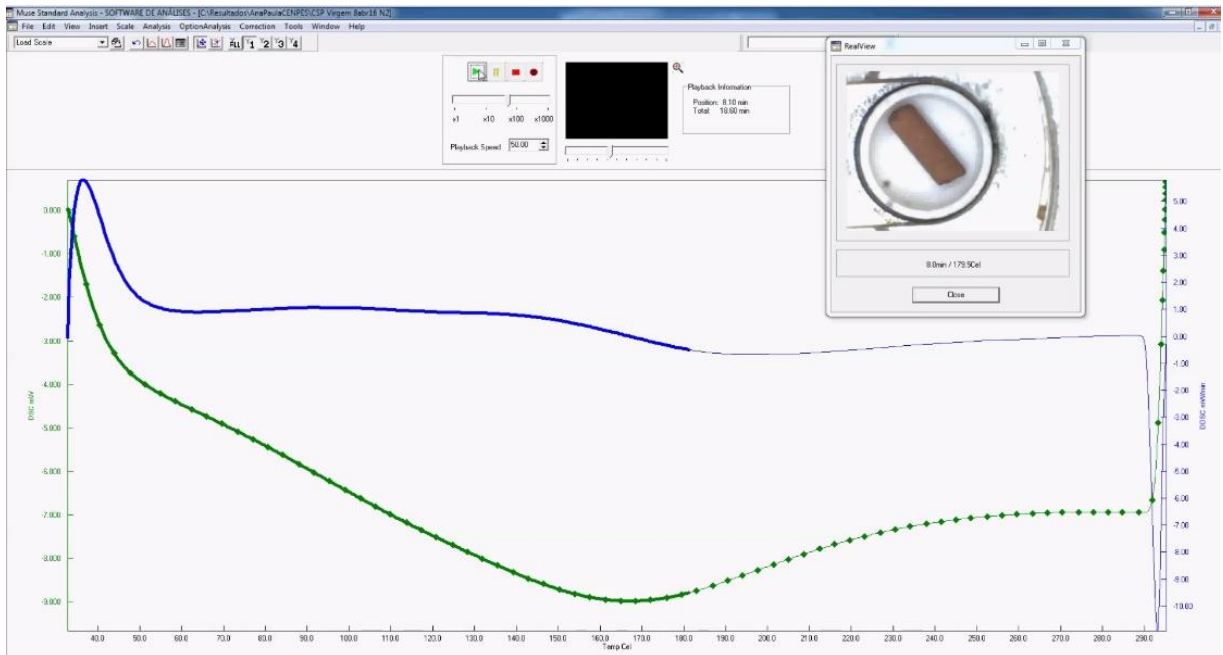


Figura 19: Imagem da análise no DSC ótico até 180°C (8,0 min do vídeo).

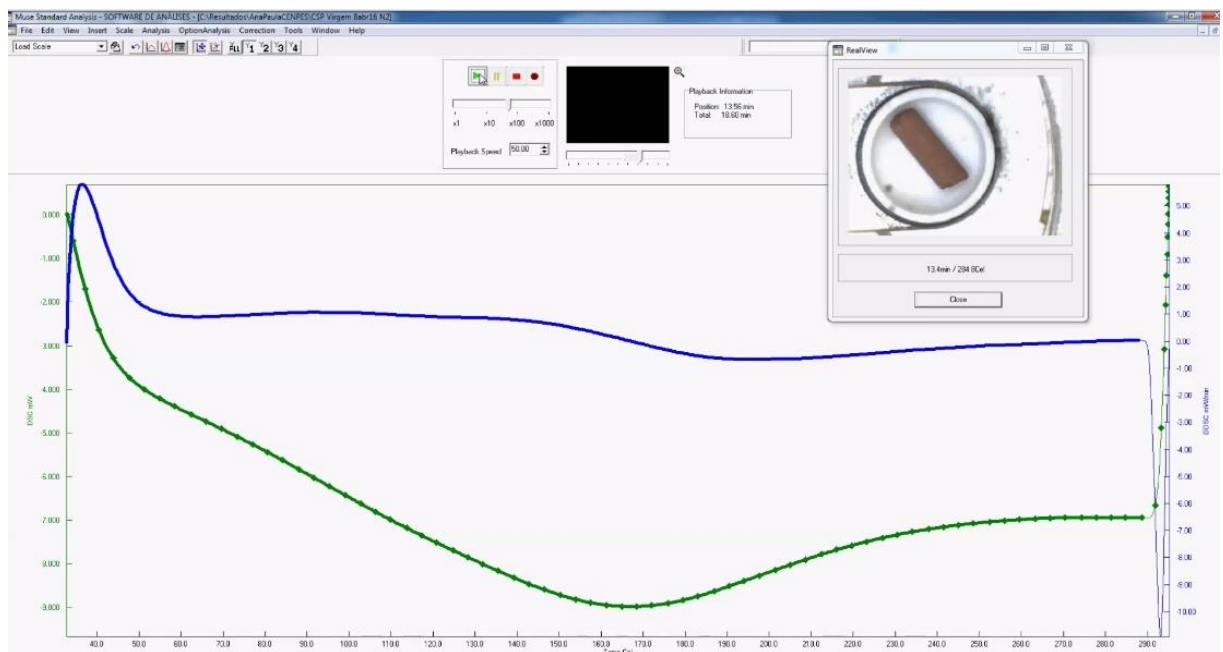


Figura 20: Imagem da análise no DSC ótico até 290°C (13,4 min do vídeo), fim da análise.

Com imagens do pellet retiradas de alguns instantes no tempo da análise, foi realizada a medição das dimensões da amostra durante a análise. A Figura 21 mostra o resultado da análise dimensional do pellet da peneira molecular virgem, por medidas feitas em imagens do pellet em tempo real, aumentadas em monitor, tanto do comprimento L, como do diâmetro D nas temperaturas indicadas, estimando-se o volume V, admitindo geometria cilíndrica.

Observa-se na Figura 21 que há expansão volumétrica entre 100 e 200°C, enquanto que há contração do volume após 200°, terminando a análise em um volume inferior ao do início. Vale ressaltar que são variações pequenas, porém relevantes para o processo de desidratação de gás, indicando que, nas etapas cíclicas de regeneração térmica do leito de peneira molecular por dessorção térmica dos componentes adsorvidos, podem também ocorrer modificações morfológicas nos pellets.

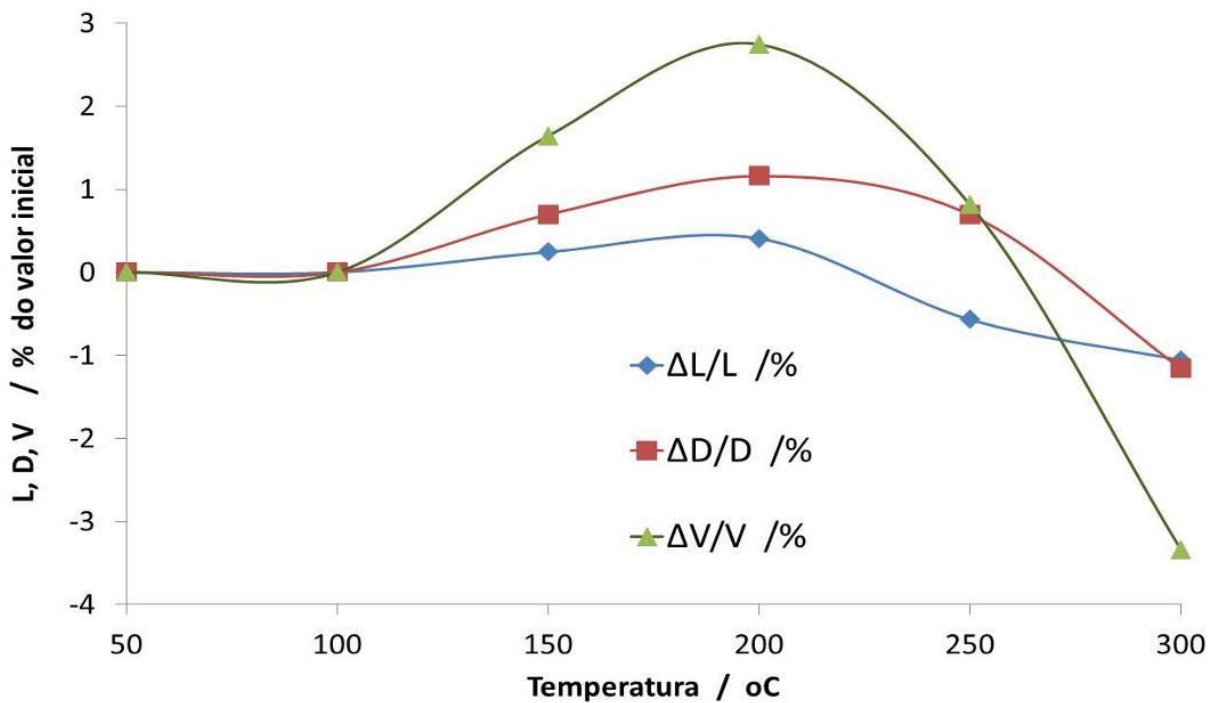


Figura 21: DSC ótico até 300°C evidenciando variação no volume do pellet de peneira molecular virgem.

A Figura 22 mostra a distribuição dos microporos pelo método Horvath-Kawazoe e a Figura 23 mostra a distribuição do tamanho dos mesoporos pelo método BJH para peneira molecular virgem. De acordo com a análise térmica, a peneira molecular possui poros de

diâmetros diferentes em virtude dos diversos picos na curva DTG (Figura 15 e Figura 17), fato confirmado pela análise de distribuição de poros.

A amostra de peneira virgem (600 °C) é uma peneira que foi aquecido até 600 °C e resfriada até temperatura ambiente antes da análise. A Figura 23 também mostra o efeito térmico no volume de poros, a estrutura do material é afetada pela alta temperatura, reduzindo o volume de poros em cada ciclo de regeneração. Consequentemente, a capacidade de adsorção tem uma redução gradual.

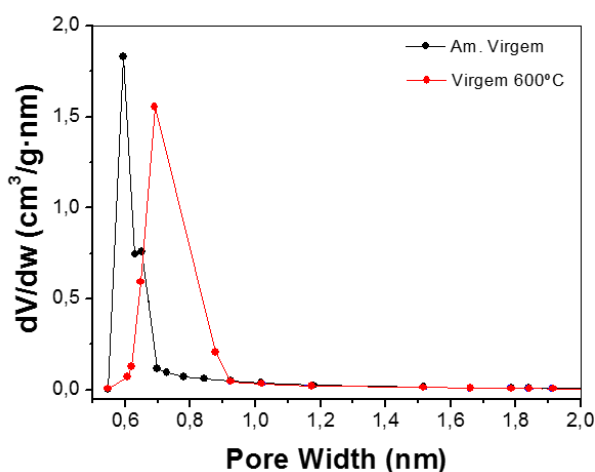


Figura 22: Distribuição de microporos pelo método Horvath-Kawazoe para peneira molecular virgem.

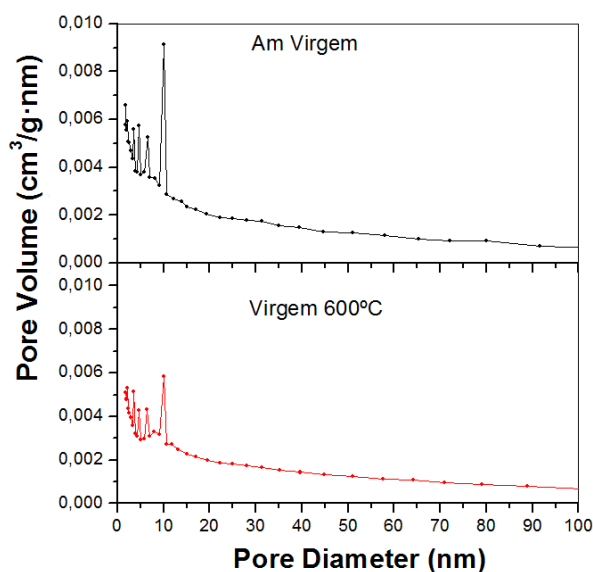


Figura 23: Distribuição de mesoporos pelo método BJH para peneira molecular virgem.

As análises térmicas indicaram que existe uma diversidade de tamanho dos poros em relação às fases ativa e ligante, o que foi confirmado pela deconvolução dos picos (Figura 16) e análise de distribuição de poros (Figuras 19 e 20). Os sólidos porosos são classificados como microporosos (tamanho do poro até 2 nm) ou mesoporosos (tamanho do poro 2 a 50 nm). O microporo é a fase zeólita (ativa) e o mesoporo é a fase ligante.

O DSC ótico e a distribuição de poros só foram realizadas na peneira virgem por terem sido equipamentos cedidos e não houve disponibilidade de tempo para a realização de testes em outras amostras de peneira usada.

5.2. FASE 2: COMPARAÇÃO DE DUAS CAMPANHAS OPERACIONAIS

A segunda fase da pesquisa considerou a comparação do comportamento das amostras de peneira molecular usadas em duas campanhas operacionais. A campanha 1 é a mais antiga e a campanha 2 é mais recente, tendo um período de um ano e quatro meses entre elas, conforme descrito no item 4.1 através da Figura 14. As análises das amostras de peneira usada foram comparadas com as análises da peneira virgem para ter um parâmetro de integridade do material. Nessa fase 2, foi verificada a composição química, o comportamento térmico, o cálculo da energia de combustão do coque e a caracterização textural.

5.2.1. ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Para a caracterização química das amostras de peneira virgem e usadas foram realizadas análises por FRX, análise elementar CHNS e pH.

A análise elementar CHNS é uma técnica para determinação da proporção (em porcentual mássico) de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em uma amostra. Essa análise complementa a análise de fluorescência de raio X (FRX), pois a técnica analítica de FRX não detecta carbono, hidrogênio e oxigênio.

A Tabela 2 mostra os resultados da análise CHNS para peneira virgem e para as peneiras usadas. A peneira virgem não possui teor de carbono detectável pela técnica, enquanto que as peneiras usadas apresentaram teor de carbono de 3 a 6,8%. Foi observado, portanto, um aumento na relação C/H nas peneiras moleculares usadas que é indicador da formação de coque na peneira, conforme verificado nas análises da Fase 1 da pesquisa (item 5.1) e nas análises térmicas da Fase 2 (item 5.2.2 seguinte).

Tabela 2: Resultados das análises de CHNS na Fase 2 da pesquisa.

Elemento	Proporção (% m/m)						
	Virgem	Usada_1_Topo	Usada_1_Meio	Usada_1_Fundo	Usada_2_Topo	Usada_2_Meio	Usada_2_Fundo
C	<0.3	6.6	6.7	4.9	3	5.1	6.8
H	1.2	1.4	1.3	1.4	1.3	1.4	1.3
N	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3
S	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3	<0.3

Os resultados de FRX estão resumidos na Tabela 3 e, para melhorar a visualização, esses mesmos resultados constam nos gráficos da Figura 24 e da Figura 25. O método utilizado nesse equipamento já considera a perda ao fogo. A análise de FRX mostra que a relação silício/alumínio (Si/Al) está consistente com as fases cristalinas identificadas por DRX nas Figura 57 e Figura 58 no item 4.3 letra f) adiante no texto.

Tabela 3: Resultados das análises de FRX na Fase 2 da pesquisa.

Analito	Proporção (%)						
	Virgem	Usada_1_Topo	Usada_1_Meio	Usada_1_Fundo	Usada_2_Topo	Usada_2_Meio	Usada_2_Fundo
Si	31,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0
Al	9,0	9,1	9,0	9,1	9,1	9,0	9,1
Na	3,2	4,3	4,8	4,9	3,6	4,1	4,0
Ca	3,1	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,8
Fe	2,9	2,4	2,2	2,1	2,4	2,4	2,6
K	1,9	1,6	1,5	1,6	1,5	1,6	1,6
Mg	0,8	0,8	0,9	0,8	0,8	0,8	0,8
Ti	0,2	0,5	0,7	0,8	0,7	0,8	0,6
Cl	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2	0,2
Sr	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
S	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1
Mn, Ba, Zn, P, Zr, Ga	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1

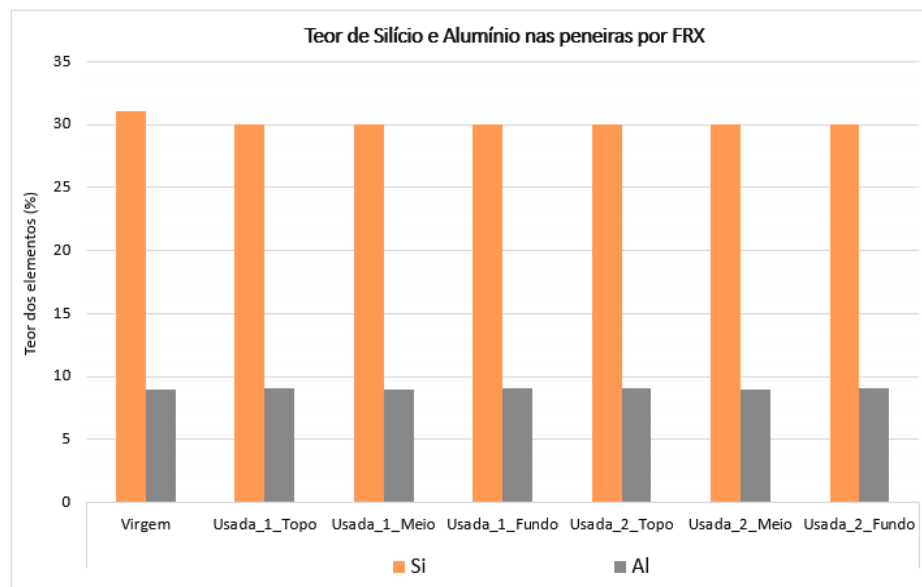


Figura 24: Gráfico de comparação dos teores de Silício e Alumínio com base nos resultados de FRX (Tabela 1).

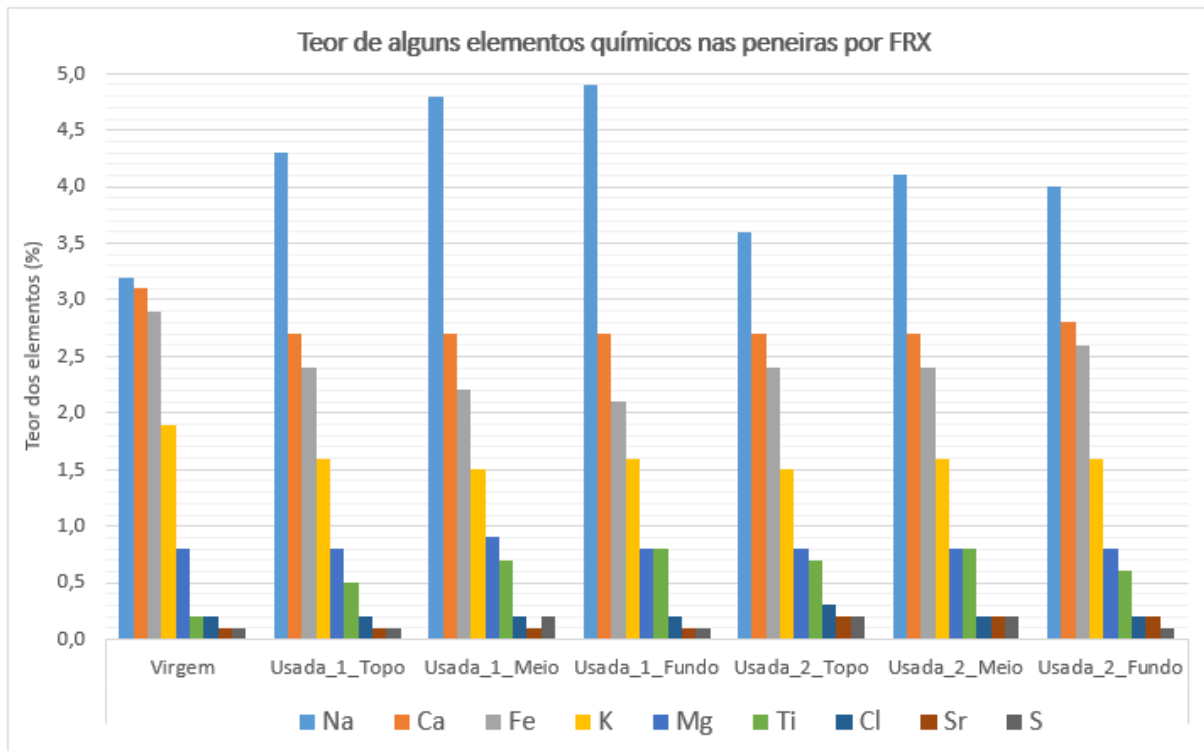


Figura 25: Comparação dos teores de Na, Ca, Fe, K, Mg, Ti, Cl, Sr e S com base nos resultados de FRX (Tabela 3).

A Figura 25 acima mostra os teores dos elementos, excetuando o Silício e o Alumínio já mostrados na Figura 24. Os gráficos foram desmembrados para possibilitar a análise dos elementos de menor teor. O valor de referência adotado é o resultado para a peneira virgem.

Observa-se na Figura 25 que o teor de sódio (Na) aumentou de em todas as amostras de peneira usada (0,4 a 1,7%,) sendo que na campanha 1 esse aumento foi maior. A deposição de metais alcalinos, como o sódio, encontrado no petróleo, pode chegar às unidades de desidratação quando ocorrem problemas na unidade de tratamento de óleo para dessalgação ou por aditivos químicos (FURIMSKY, 2007). O teor de Cálcio (Ca) reduziu cerca de 0,4% em todas as peneiras usadas, assim como o teor de Potássio (K), evidenciando perda de cátions que são adicionados na estrutura da peneira durante o processo de sinterização. A perda desses cátion altera a eficiência da peneira em virtude de alteração no poro e na carga do material. Observa-se ainda que o teor de Titânio (Ti) aumentou em todas a peneiras usadas (0,3 a 0,6%), o que pode indicar algum processo corrosivo ou algum aditivo químico em unidade a montante. Demais componentes não possuem variação de destaque.

Finalizando a caracterização da composição química, a acidez das peneiras moleculares foi avaliada por medições de pH (Tabela 4) e pode-se observar que as peneiras moleculares usadas possuem pH ácido enquanto que a peneira virgem possui uma característica alcalina.

Tabela 4: Resultados das análises de acidez (pH) na Fase 2 da pesquisa.

Amostra	pH
Virgem	9.0
Usada_1_Topo	6.2
Usada_1_Meio	6.0
Usada_1_Fundo	6.6
Usada_2_Topo	6.8
Usada_2_Meio	6.4
Usada_2_Fundo	6.4

Os resultados de composição química estão coerentes com a falta de equilíbrio de carga elétrica relacionada aos sítios ácidos do alumínio que se tornaram livres após os cátions monovalentes ou divalentes terem sido removidos da estrutura devido ao processo de envelhecimento da peneira (WANG, 2007). As análises de FRX confirmam isso pela redução do conteúdo de Potássio (K) e Cálcio (Ca), que interfere tanto no tamanho do microporo quanto na polaridade da peneira molecular, modificando sua capacidade de adsorção.

As peneiras usadas apresentaram caráter ácido, enquanto que a virgem tem pH básico, e menor capacidade de adsorção de água em virtude da deposição de coque em sua superfície evidenciados pelas análises térmicas.

5.2.2. ANÁLISE DO COMPORTAMENTO TÉRMICO

O comportamento térmico é importante de ser conhecido em virtude de a peneira molecular ser submetida a ciclos de temperatura na operação de adsorção/dessorção da água no gás produzido.

5.2.2.1. ANÁLISES TÉRMICAS SIMULTÂNEAS

As análises térmicas individuais de cada amostra encontram-se no Anexo (página 92) e nessa seção são apresentadas figuras comparativas entre os resultados das amostras.

A Figura 26 mostra a comparação da peneira virgem com a peneira usada na campanha operacional 1 e a Figura 27 é a comparação com a campanha operacional 2, ambas as comparações foram em ambiente inerte (N_2). Nas duas figuras é possível verificar que a peneira virgem possui um evento de perda de massa claro referente à dessorção da água, enquanto que as peneiras usadas possuem perda de massa ao longo de toda a faixa de análise térmica (até 1.000 °C). A curva DTG mostra que as peneiras usadas possuem eventos de perda de massa após 300°C, um evento entre 350 e 650°C e outro após 750°C, podendo estar associados à degradação de orgânicos por temperatura.

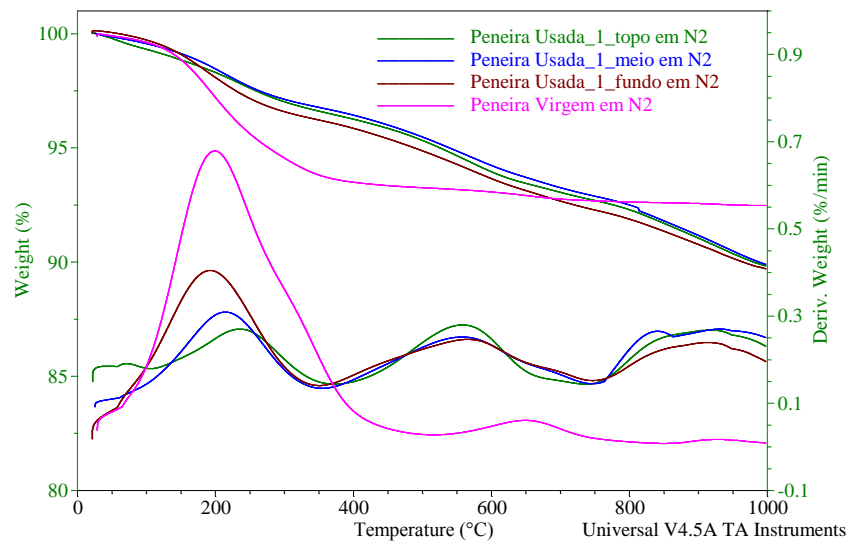


Figura 26: Curvas TG e DTG, em N_2 , das amostras de peneira virgem e usadas da campanha 1.

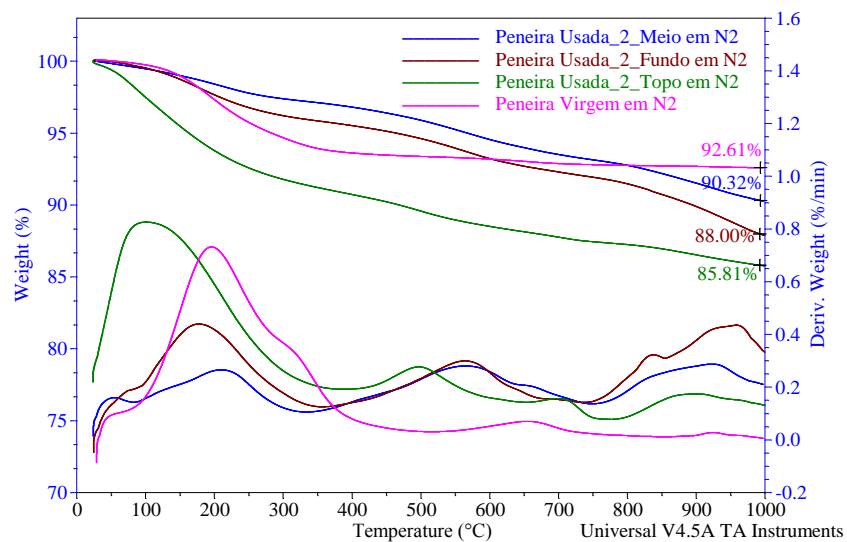


Figura 27: Curvas TG e DTG, em N_2 , das amostras de peneira virgem e usadas da campanha 2.

Quando as peneiras são analisadas em ambiente oxidantes (em Ar), aparece nas peneiras usadas um pico exotérmico na região de 300 a 600 °C relacionado ao coque. Na campanha 1, as peneiras usadas tiveram comportamento térmico semelhantes, perdendo cerca de 13% de massa em relação à massa inicial, sendo a perda de massa associada à perda de água e à queima de coque. A peneira virgem perdeu 8% associados à água. A região do fundo apresentou maior formação de coque em virtude do maior pico DTG (maior perda de massa) em reação às demais peneiras usadas. Esse comportamento foi verificado nas duas campanhas, o que era esperado em virtude de a região do fundo estar mais exposta a temperaturas elevadas no começo do ciclo de regeneração.

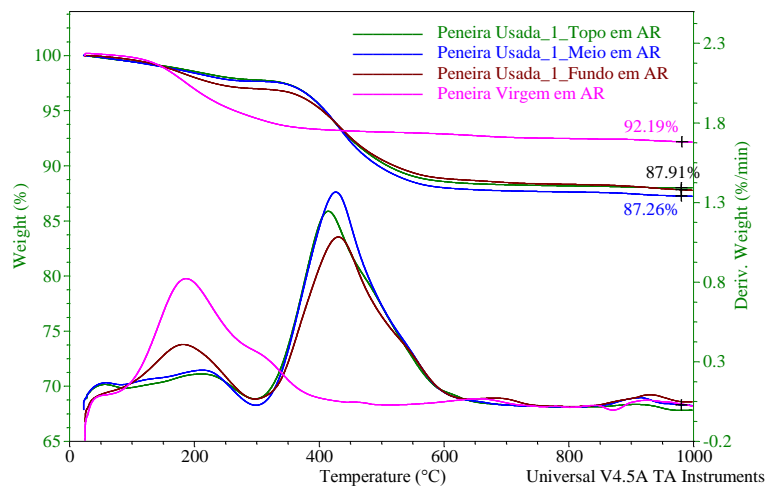


Figura 28: Curvas TG e DTG, em Ar, das amostras de peneira virgem e usadas da campanha 1.

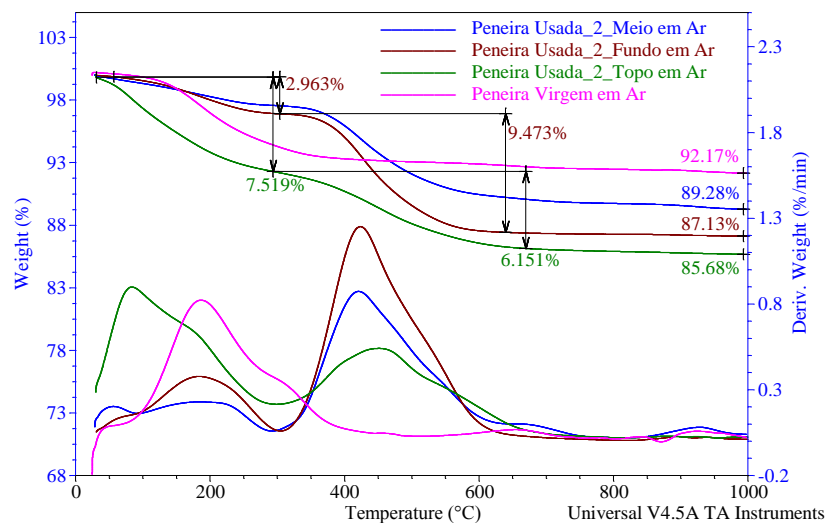


Figura 29: Curvas TG e DTG, em Ar, das amostras de peneira virgem e usadas da campanha 2.

As comparações a seguir são da mesma peneira virgem em ambientes distintos, em Ar e em Nitrogênio. A Figura 30 mostra a comparação da peneira virgem em ar e em nitrogênio, provando que a peneira virgem possui o mesmo comportamento térmico, logo não há compostos oxidáveis na peneira virgem.

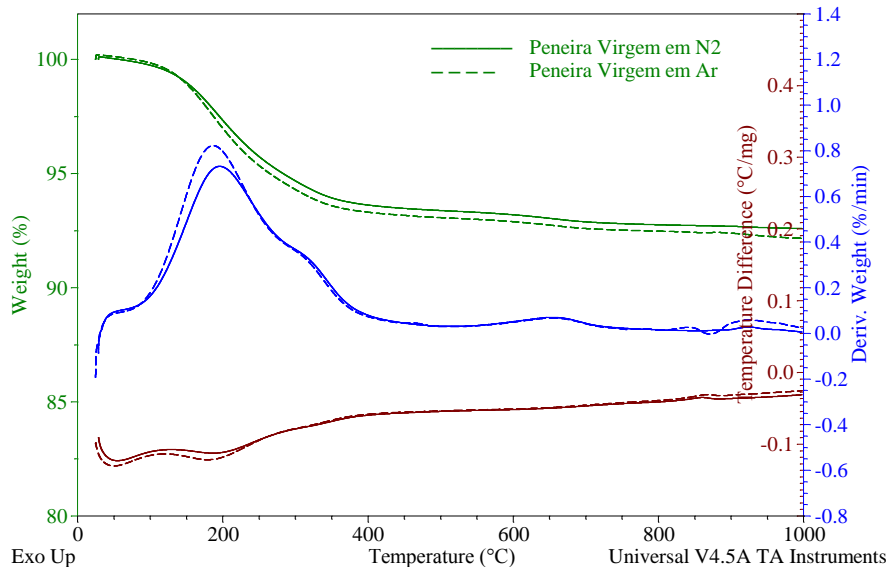


Figura 30: Curvas TG, DTG e DTA, em N₂ e Ar, da amostra de peneira virgem.

A Figura 31 compara as amostras da região do Topo do vaso nas duas campanhas por análise térmica, tanto em ar como em nitrogênio. E as regiões do Meio e do Fundo do vaso são mostradas na Figura 32 e na Figura 33, respectivamente. Nessas três figuras, as curvas com linha sólida são referentes às análises em nitrogênio e as linhas tracejadas, em ar. As curvas em verde são da campanha 2 e as curvas em azul, da campanha 1, conforme legendado em cada figura.

A curva TG-DTG-DTA da Figura 31 mostra um pico exotérmico que ocorre somente no ambiente em ar relacionado à combustão do coque, entre 300 e 600 °C. As campanhas 1 e 2 possuem comportamento semelhante, porém o pico exotérmico é consideravelmente maior para a campanha 1 (Peneira Usada_1_Topo, em Ar). Outra diferença entre as campanhas nessa região do topo do vaso é que a amostra da campanha 2 apresentou pico DTG maior na região da dessorção de água, indicando uma capacidade de adsorção de água maior que a amostra da campanha 1. Esses dois fatos podem estar correlacionados entre si, posto que a formação do

coque na peneira molecular bloqueia os acessos das moléculas de água, reduzindo assim sua capacidade adsortiva. Essas análises mostram que a região do Topo do vaso na campanha 1 sofreu um processo de degradação maior que na campanha 2, provavelmente por algum arraste de hidrocarboneto líquido durante a primeira campanha da unidade de desidratação avaliada.

Observa-se ainda na Figura 31 que acima de 750 °C as amostras analisadas em ambiente inerte apresentam perda de massa. Esse evento fica melhor observado na escala das análises individuais que podem ser vistas em ANEXOS, na Figura 61 (Usada_2_Topo) e na Figura 67 (Usada_1_Topo), ambas em N₂. Nas figuras 44 e 50 é possível observar que essa perda de massa acima dos 750 °C está acompanhada de pico exotérmico na curva DTA. Não é um pico tão elevado quanto os picos de combustão de coque nas análises em ar, mas trata-se de evento exotérmico. Indica que há a degradação de algum composto da peneira molecular.

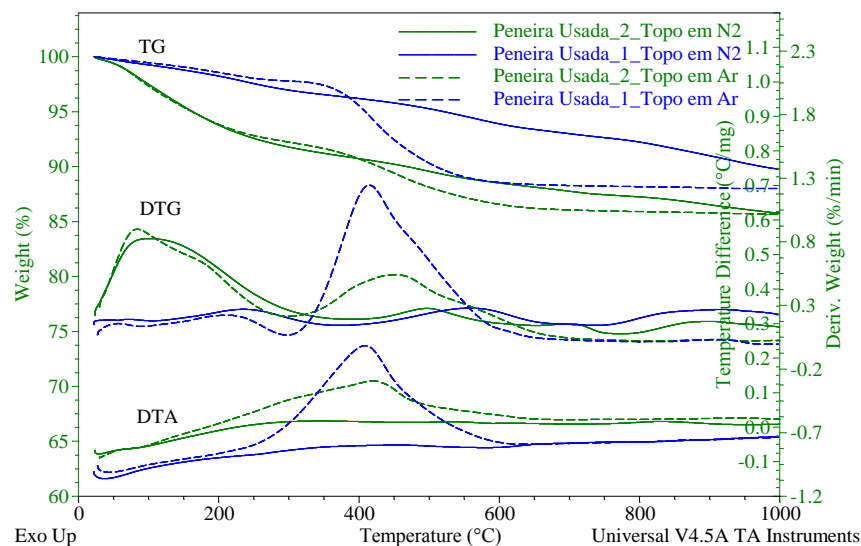


Figura 31: Curvas TG, DTG e DTA, em N₂ e Ar, da amostra de peneira Usada Topo das campanhas 1 e 2.

O pico exotérmico (DTG e DTA) referente à combustão do coque entre 300 e 600 °C também é verificado nas amostras das regiões do meio (Figura 32) e do fundo (Figura 33) do vaso. A região do meio do vaso apresentou maior quantidade de coque na campanha 1, assim como observado na região do topo descrito anteriormente. Nas regiões de meio e fundo também é observada a perda de massa acima dos 750 °C, essa perda ocorre tanto em N₂ como em ar, porém é melhor observada nas análises em N₂ porque não há o pico elevado da combustão do coque. As análises TG-MS descritas a seguir fornecem indicação de que componente está saindo da estrutura nessa degradação acima de 750 °C.

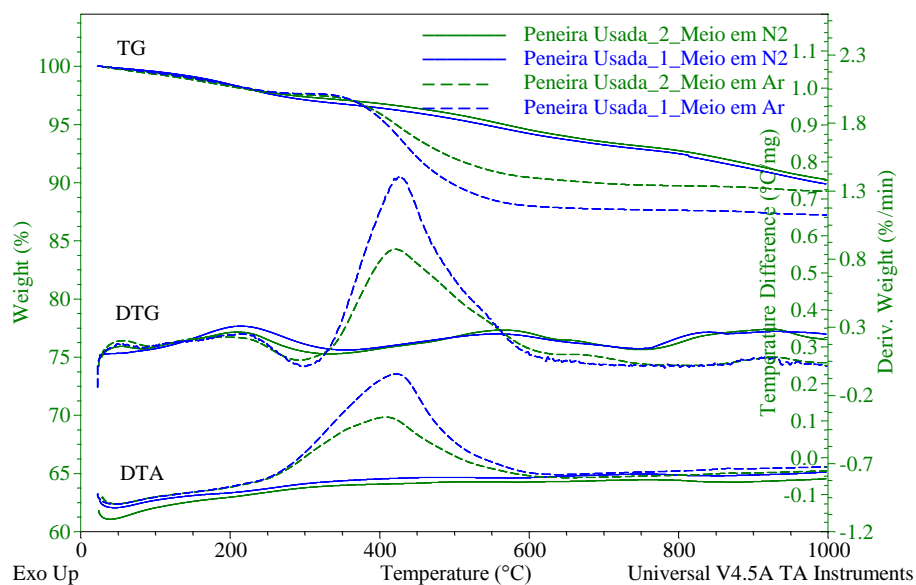


Figura 32: Curvas TG, DTG e DTA, em N₂ e Ar, da amostra de peneira Usada Meio das campanhas 1 e 2.

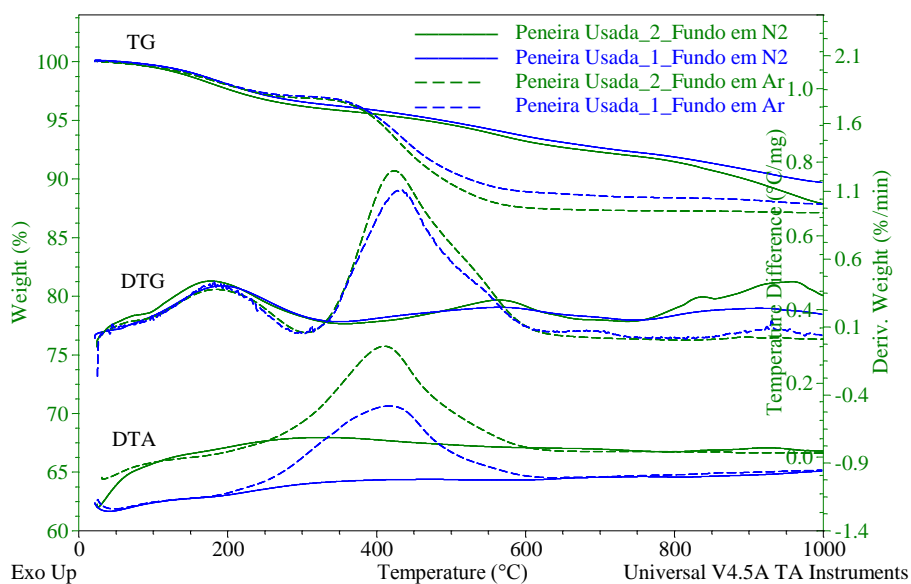


Figura 33: Curvas TG, DTG e DTA, em N₂ e Ar, da amostra de peneira Usada Fundo das campanhas 1 e 2.

5.2.2.2. ANÁLISE TÉRMICA COM ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (TG-MS)

De acordo com os resultados encontrados nas análises térmicas simultâneas, houve a necessidade de identificar que tipo de compostos estavam relacionados aos eventos de perda de massa conforme o aumento da temperatura. Foram realizadas análises térmicas com o acoplamento de espectrômetro de massas com o objetivo de identificar esses compostos. As espécies de interesse em atmosfera oxidante (em Ar) foram H₂O, CO₂, CO e SO₂ e, em atmosfera inerte (em Hélio), foram H₂O, SO₂, CO₂, CO, CH₄, H₂S, C₂H₆, O₂.

A peneira virgem foi analisada em ar e em hélio e os resultados estão na Figura 34 e na Figura 36. A peneira virgem em atmosfera inerte possui um evento de perda de massa maior da temperatura ambiente até cerca de 400 °C e um pequeno evento entre 600 e 700 °C. O primeiro evento, como esperado, está relacionado à água conforme pico azul na Figura 34. O segundo evento, de pouca perda de massa, está relacionado ao CO₂ ou algum outro composto com a mesma massa, conforme pico vermelho na Figura 34. O comportamento térmico em ar e em atmosfera inerte possui o mesmo padrão para a peneira virgem.

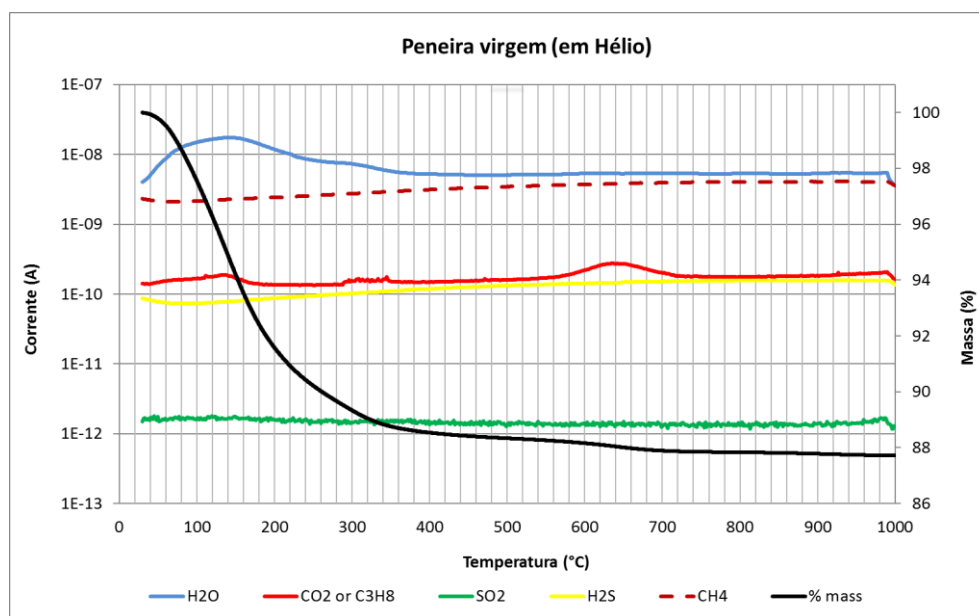


Figura 34: Curva TG-MS da Peneira Virgem em atmosfera inerte.

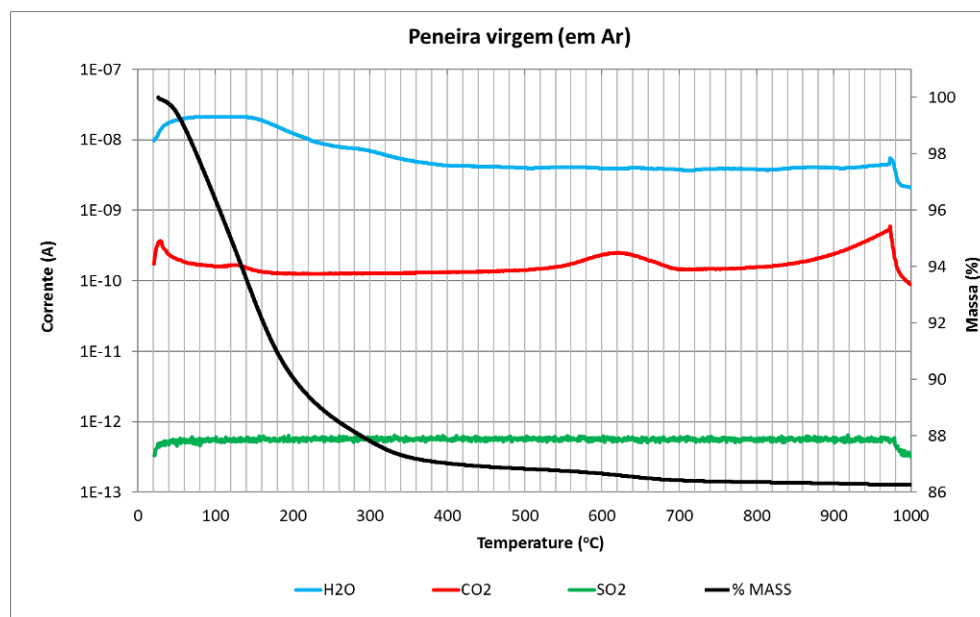


Figura 35: Curva TG-MS da Peneira Virgem em Ar.

A peneira usada coletada da região do topo do vaso da campanha 1 está analisada na Figura 36 e na Figura 37 em Hélio e em Ar, respectivamente. Na análise em atmosfera inerte (Figura 36), as primeiras evoluções de gases são água e CO₂ até 180 °C. Entre 200 e 800 °C há uma longa região de liberação de CO₂, indicando possível degradação térmica de um composto. Entre 200 e 450 °C, há dois picos de SO₂ e um terceiro pico acima dos 800 °C. Já em Ar (Figura 37), o pico de SO₂ acontece apenas na região próxima aos 300 °C e o maior evento de perda de massa está relacionado ao CO₂ em virtude da combustão do coque. Entende-se por coque um composto carbonoso com elevada relação C/H.

As amostras de peneiras usadas que se seguem (Figura 36 e Figura 47) apresentaram comportamentos semelhantes. As análises em atmosfera inerte apresentaram a dessorção da água até 180 °C em quantidades diferentes para cada região do vaso, porém mantendo a temperatura de ocorrência da dessorção. É possível ainda verificar duas etapas de desprendimento do SO₂, a primeira entre 200 e 500 °C e a segunda acima de 800 °C. As amostras em Ar apresentaram um pico de SO₂ na região de 400 a 500 °C e não apresentaram o pico em temperatura elevada. Esse fato é um indicador de que a combustão verificada pelo pico de CO₂ entre 200 e 600 °C altera o composto que gera o SO₂, fazendo com que seja degradado em uma etapa e a uma temperatura inferior ao verificado na análise em atmosfera inerte.

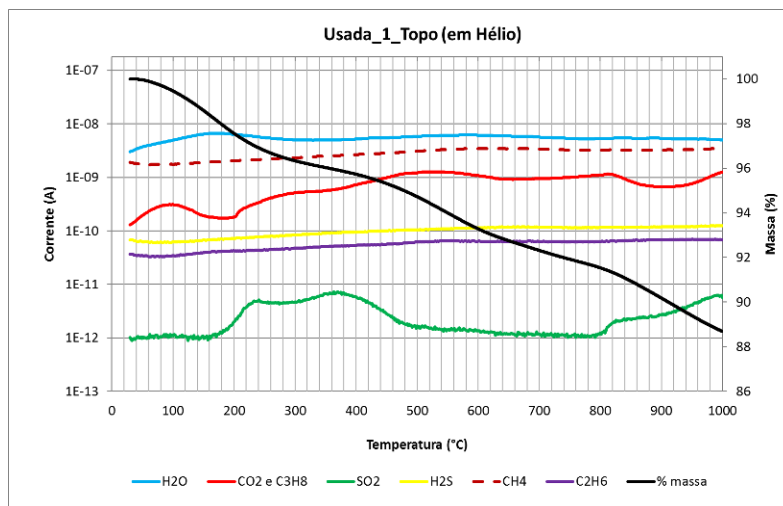


Figura 36: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Topo em atmosfera inerte.

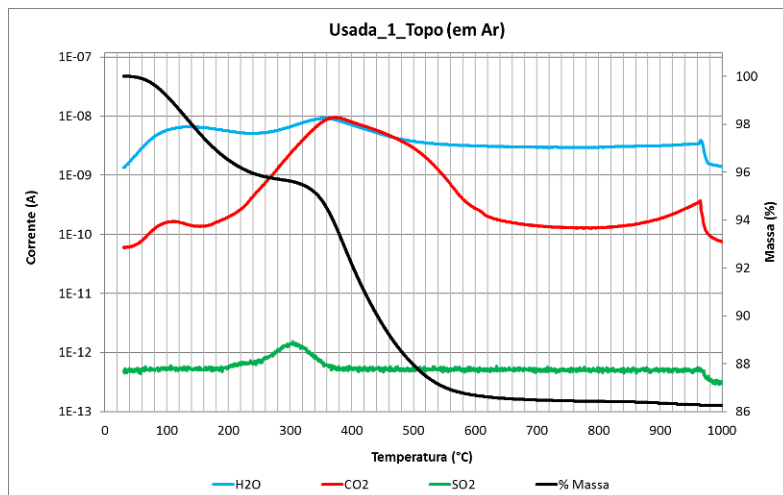


Figura 37: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Topo em Ar.

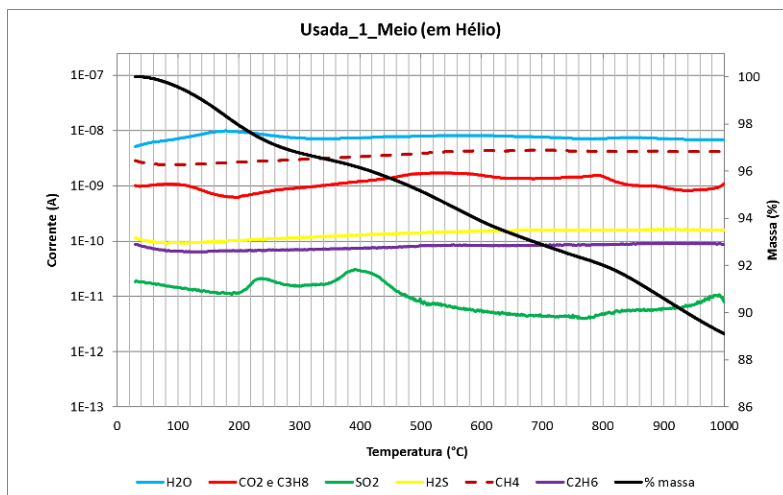


Figura 38: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Meio em atmosfera inerte.

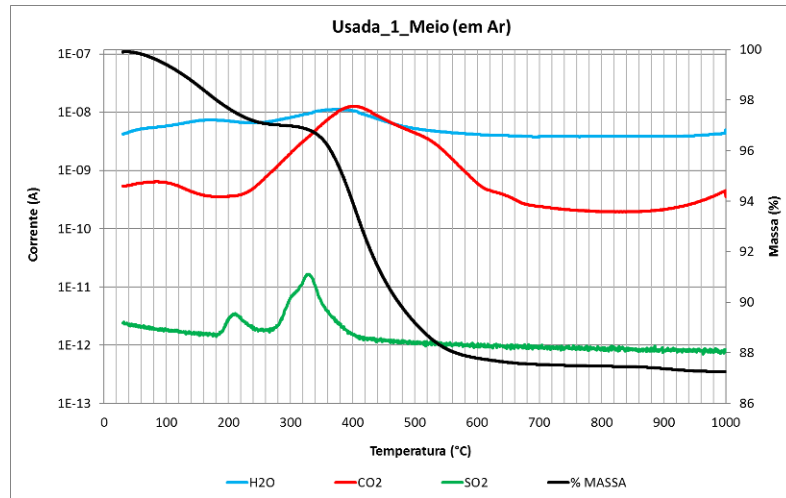


Figura 39: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Meio em Ar.

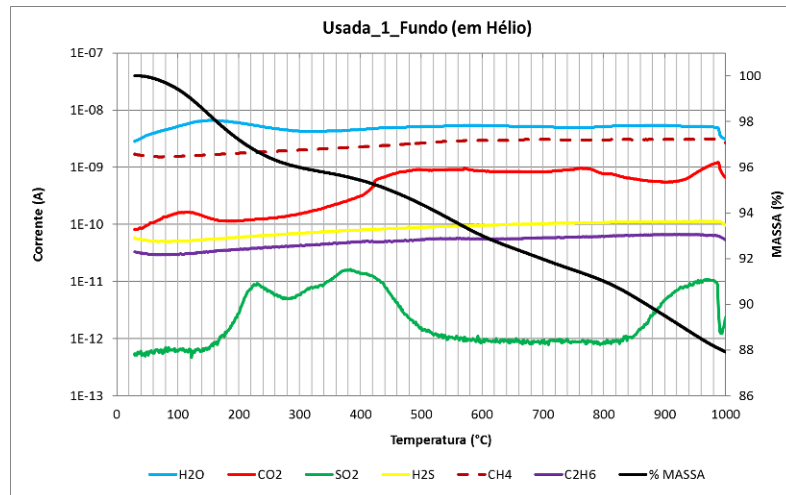


Figura 40: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Fundo em atmosfera inerte.

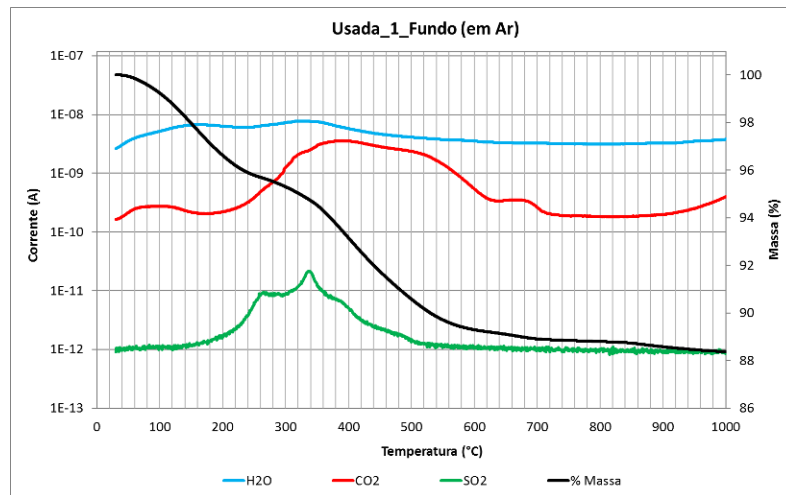


Figura 41: Curva TG-MS da Peneira Usada_1_Fundo em Ar.

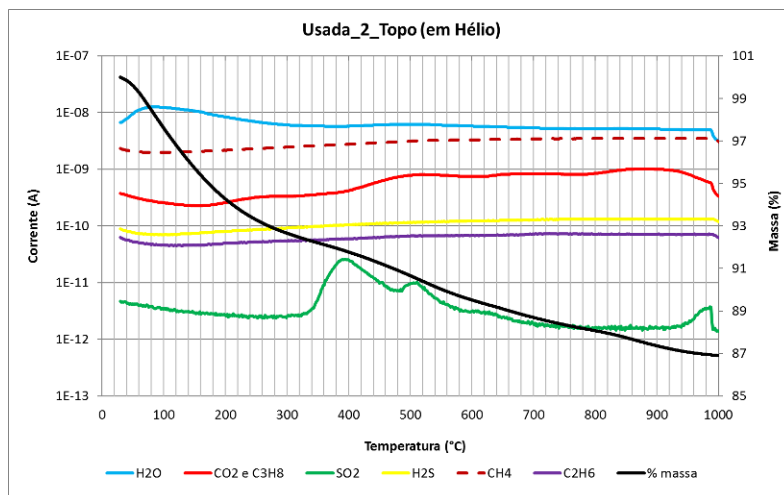


Figura 42: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Topo em atmosfera inerte.

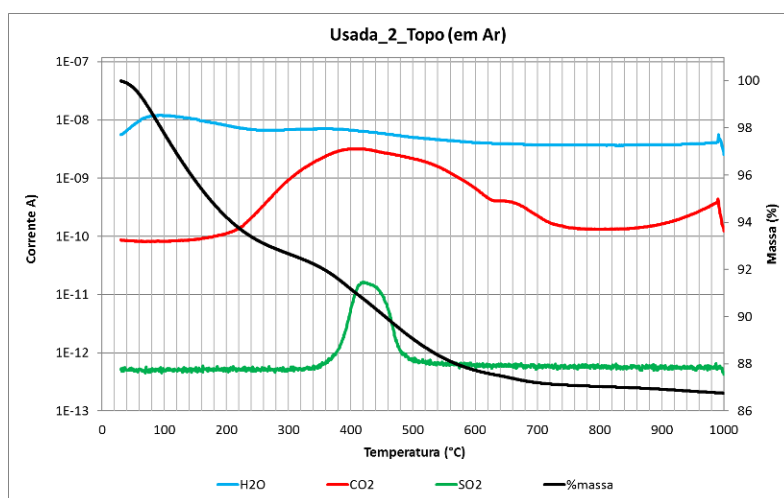


Figura 43: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Topo em Ar.

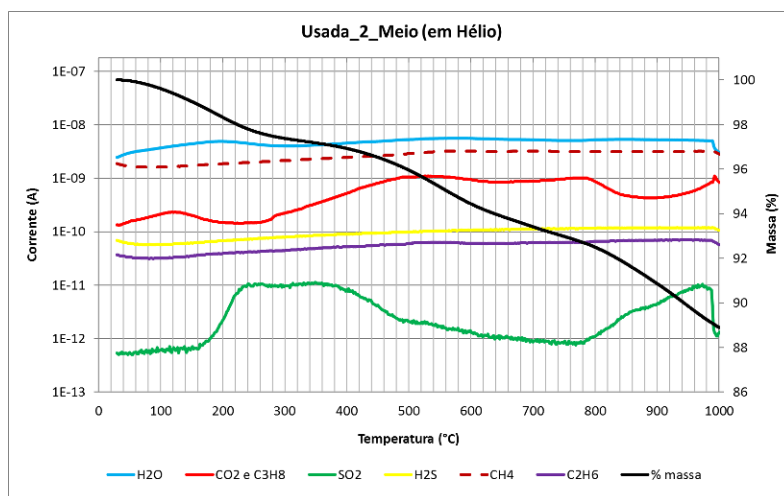


Figura 44: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Meio em atmosfera inerte.

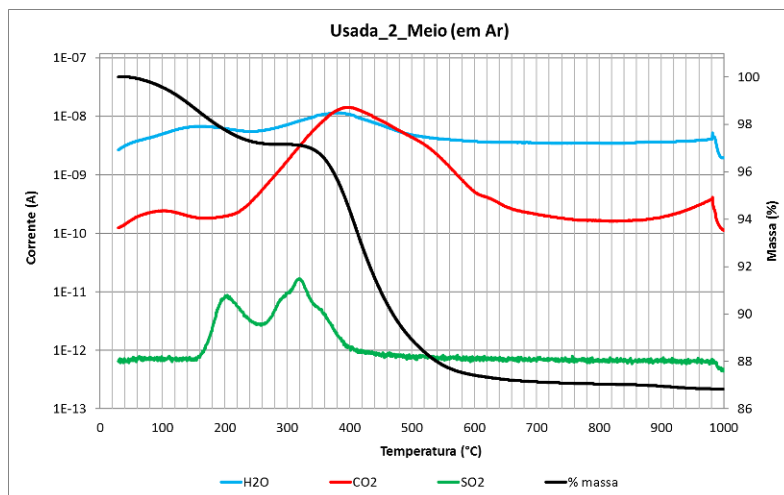


Figura 45: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Meio em Ar.

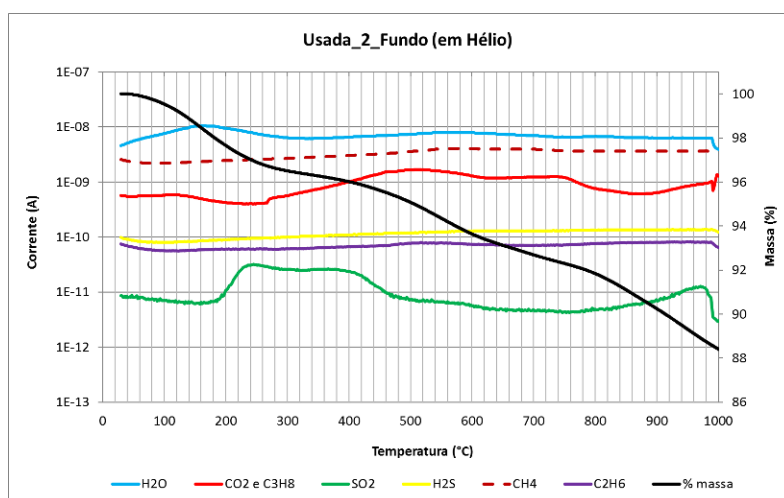


Figura 46: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Fundo em atmosfera inerte.

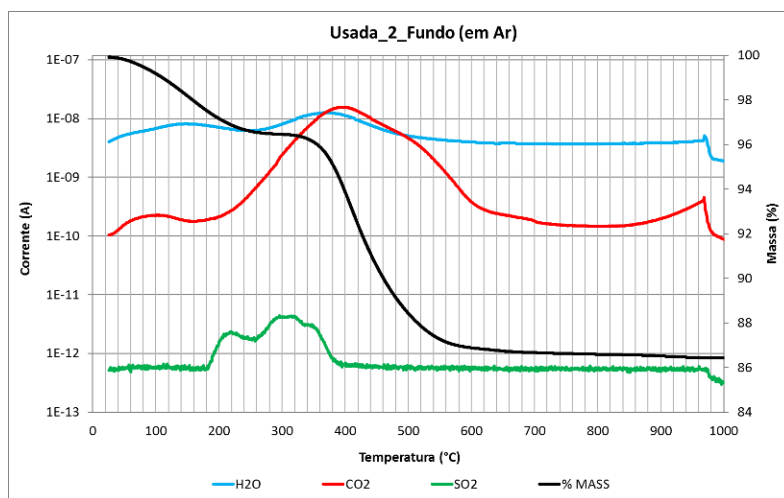


Figura 47: Curva TG-MS da Peneira Usada_2_Fundo em Ar.

5.2.3. ANÁLISE DOS EFEITOS TÉRMICOS EM AR

Amostras da peneira virgem e das peneiras gastas (topo, meio e fundo) das duas campanhas foram analisadas em ar e N_2 com razão de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, para inferir sobre a presença de produtos oxidáveis ou combustíveis a partir de comportamentos térmicos diferentes que ocorressem. Estes em presença de ar, apresentam comportamento bem diverso do que quando aquecidos em atmosfera inerte, no caso em nitrogênio, perceptível como será mostrado, pelas curvas DSC, que identificam e quantificam os efeitos térmicos que ocorrem durante as transformações.

A Figura 48 apresenta as análises das amostras de peneiras virgens em ar e N_2 . Como se pode observar, os comportamentos de perdas de massa vistos pelas curvas TG, das taxas de perda de massa pelas curvas DTG e efeitos térmicos respectivos são praticamente similares, o que indica que as perdas de massa se devem basicamente à dessorção de água que estava adsorvida em seus poros.

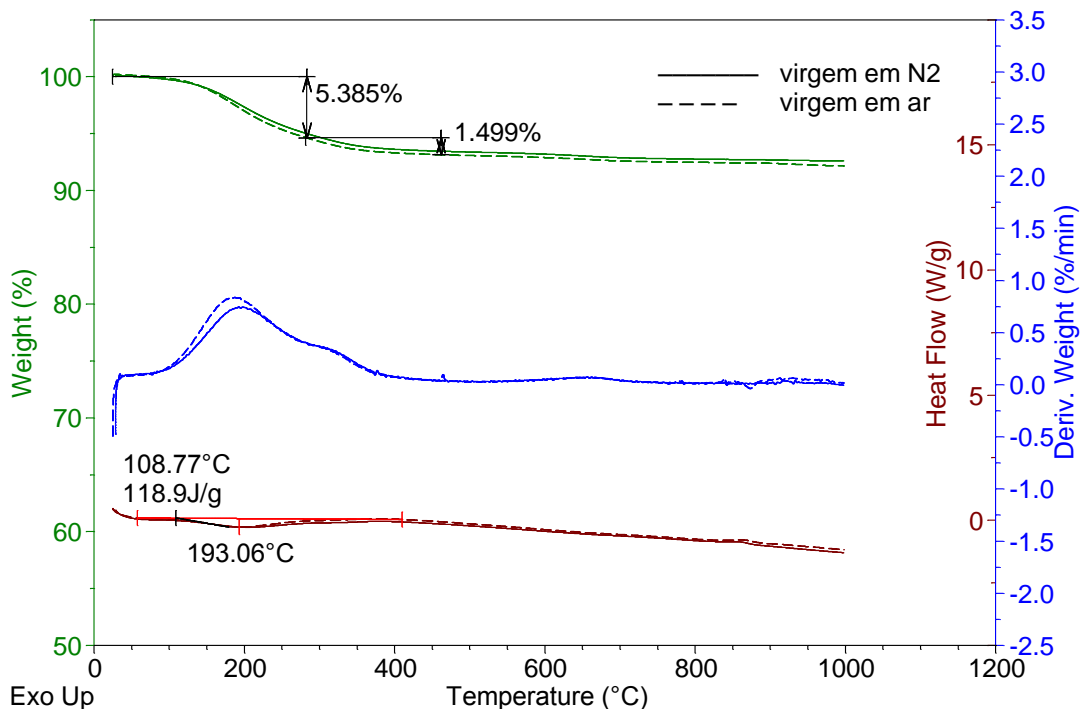


Figura 48: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira virgem em N_2 e Ar.

Nota-se entre 100 e 400 $^\circ\text{C}$, dois picos DTG superpostos, indicando que as perdas de água ocorreram em duas etapas de 5,39 e 1,5 %, provavelmente por dessorção primeiro de

poros maiores e a seguir, de poros menores. O efeito endotérmico resultante total foi de 118,9 J/g de amostra, que praticamente foi o mesmo nos dois ambientes de análise, o que corrobora com que os mesmos fenômenos estão acontecendo em ambos ambientes, provavelmente por perda de água em ambos os casos.

A Figura 49 apresenta as análises das amostras de peneiras gastas retiradas do topo 1 (campanha 1) em ar e N₂. Observa-se que os comportamentos de perdas de massa vistos pelas curvas TG e DTG e efeitos térmicos respectivos mostrados pelas curvas DSC são bem diferentes. Pelas análises elementares CHNS, viu-se que havia nas peneiras usadas a presença significativa de carbono, indicador da presença de material carbonoso (conhecido como coque).

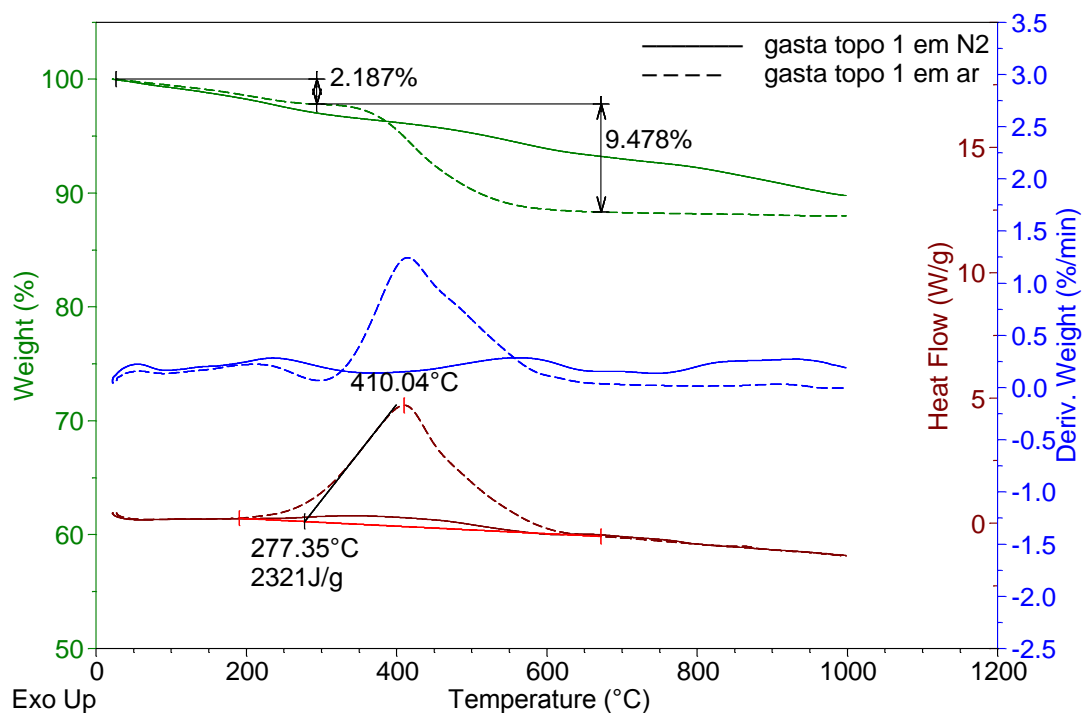


Figura 49: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira usada topo 1 em N₂ e Ar.

Observa-se que as curvas TG e DTG em N₂ e Ar (Figura 49) são similares até aproximadamente 250 °C, porém com perda de massa menor do que a ocorrida na primeira etapa de perda de massa da peneira virgem. Esse fato indica que houve diminuição de quantidade e/ou de tamanho de poros maiores disponíveis à adsorção da água, dos quais há indícios de que a maior parte de massa perdida deve ser de água.

Em N₂, a Figura 49 mostra que a perda de massa ocorre de forma contínua, porém em diversas etapas, o que é característica de resíduos carbonosos em atmosfera inerte, por possíveis sucessivas etapas de decomposição térmica (pirólise), mas que não podem ser quantificadas em seu total, para estimativa do resíduo carbonoso presente, pois não terminam de ocorrer nem a 1000 °C.

Já em ar, aparentemente há um pequeno patamar antes da etapa de perda de massa seguinte, muito maior do que a da segunda etapa de perda de massa das peneiras virgens. Esse pequeno patamar pode ser decorrente de um efeito de oxidação de algum componente, que retarda ligeiramente a continuidade de perda de massa. A grande etapa de perda de massa que se segue, apresenta simultaneamente pico altamente exotérmico DSC respectivo, indicador da ocorrência da combustão do resíduo carbonoso em ar e que em N₂, está sofrendo pirólise. Note-se que a combustão do resíduo carbonoso é total, pois a seguir, em ar, não se nota praticamente mais perda de massa. Portanto esta perda de massa foi considerada representativa da quantidade de material carbonoso presente em cada peneira gasta e foi tomada como um parâmetro importante de caracterização das peneiras usadas. Cabe notar que essa perda de massa de combustão do resíduo carbonoso que varia em cada caso, tem correspondente pico DTG de área bem mais significativa e que pela área do pico DSC respectivo pode-se estimar o calor liberado durante a combustão em cada caso. Vale ressaltar que esse material carbonoso possui um teor de composto contendo enxofre, conforme verificado por TG-MS (item 5.2.2.2).

Conforme mostrado da Figura 50 até a Figura 54, respectivas às análises térmicas em N₂ e Ar, das peneiras usadas “meio 1”, “fundo 1”, “topo 2”, “meio 2” e “fundo 2”, as características básicas de comportamento térmico das curvas TG, DTG e DSC das peneiras usadas foram similares em cada ambiente. Portanto a interpretação dessas análises é a mesma das curvas correspondentes da Figura 49, variando apenas os dados quantitativos das duas etapas de perda de massa Δm_1 e Δm_2 em ar e do calor liberado durante a combustão dos respectivos teores de resíduo carbonoso contendo enxofre.

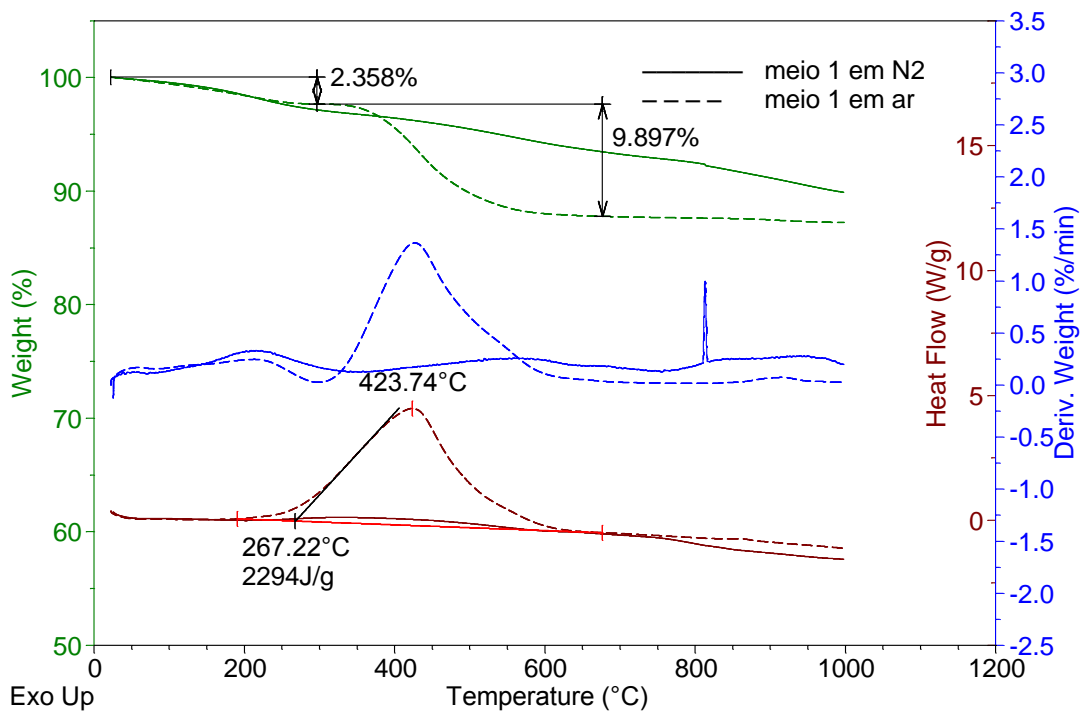


Figura 50: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira usada meio 1 em N₂ e Ar.

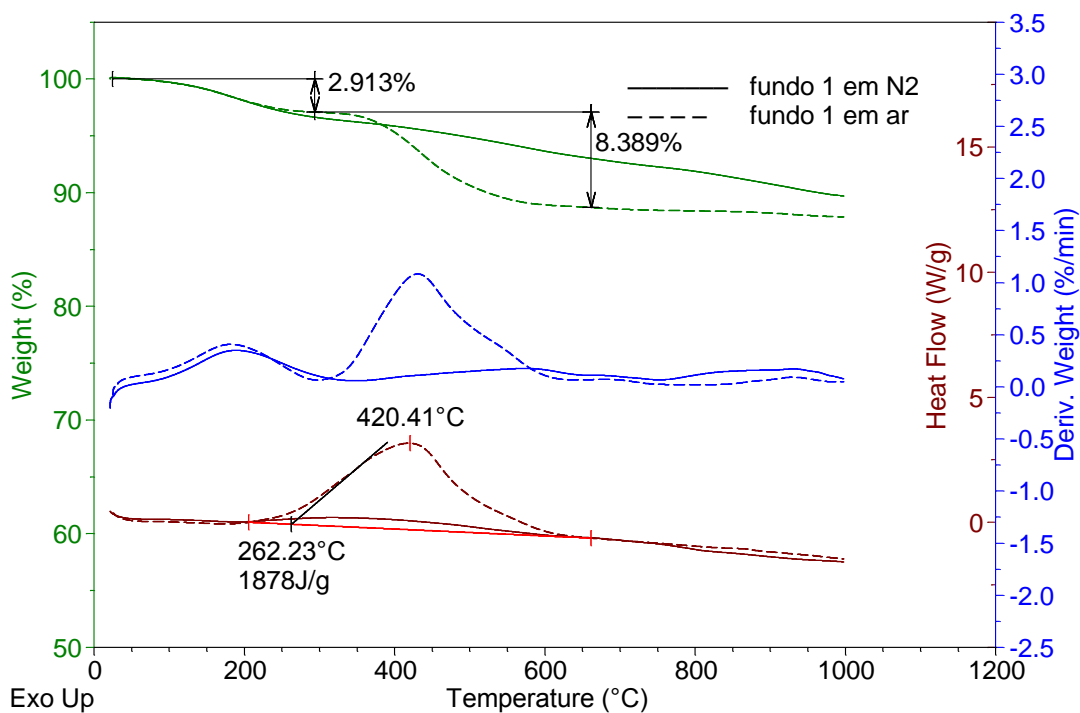


Figura 51: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira usada fundo 1 em N₂ e ar.

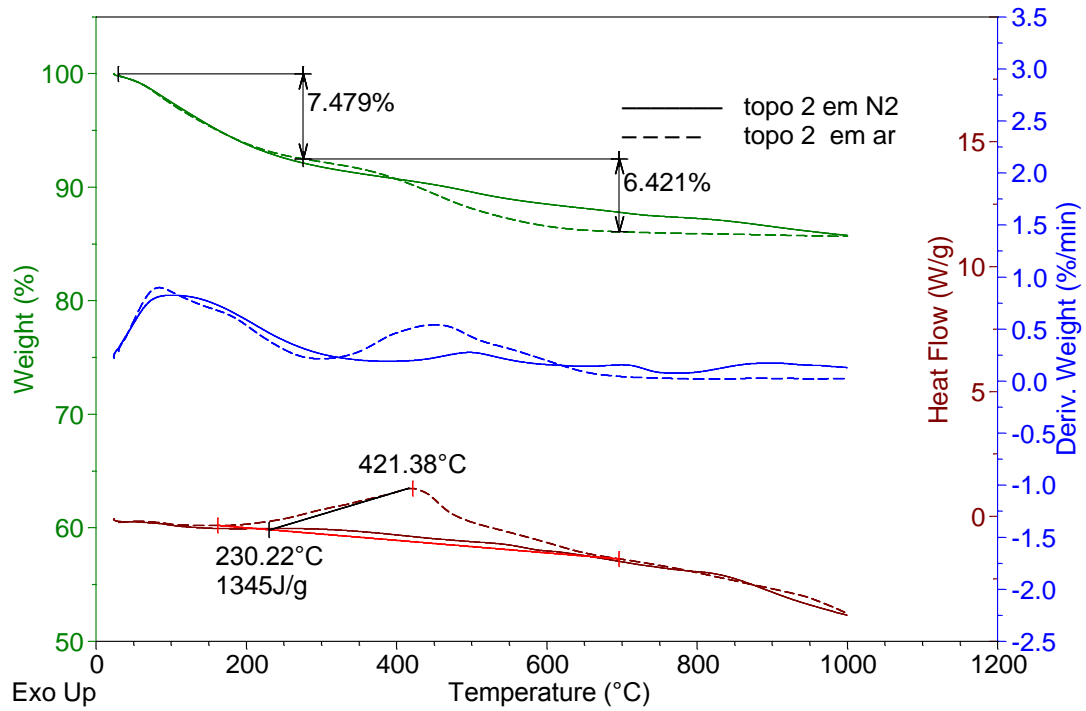


Figura 52: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira gasta topo 2 em N₂ e ar

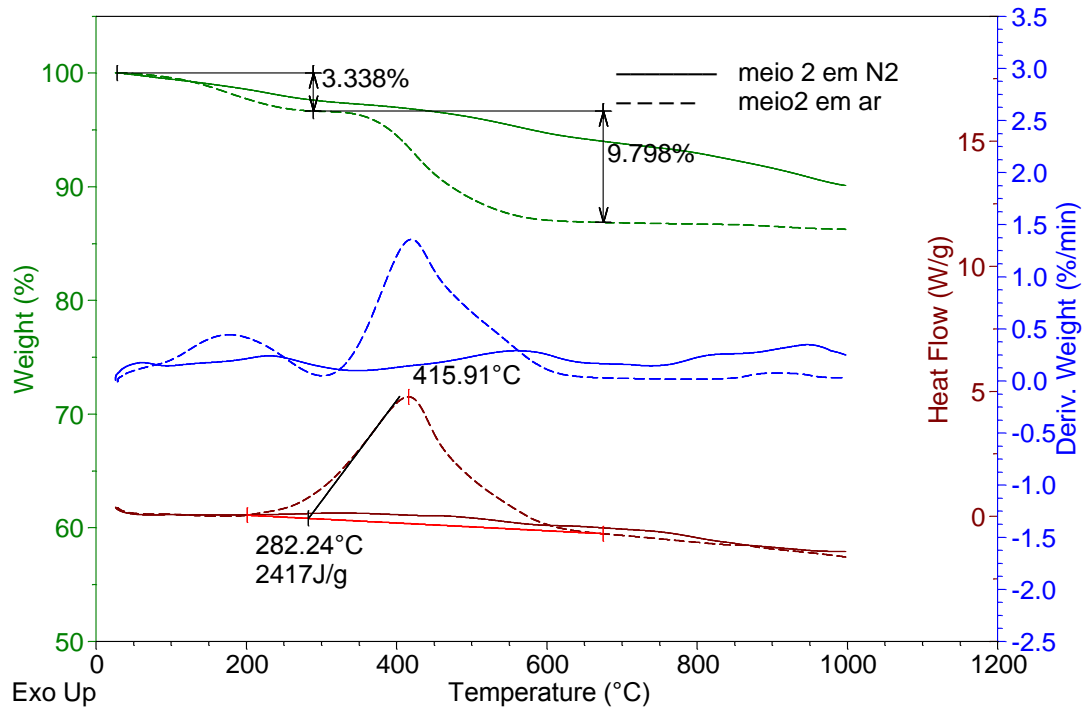


Figura 53: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira usada meio 2 em N₂ e ar.

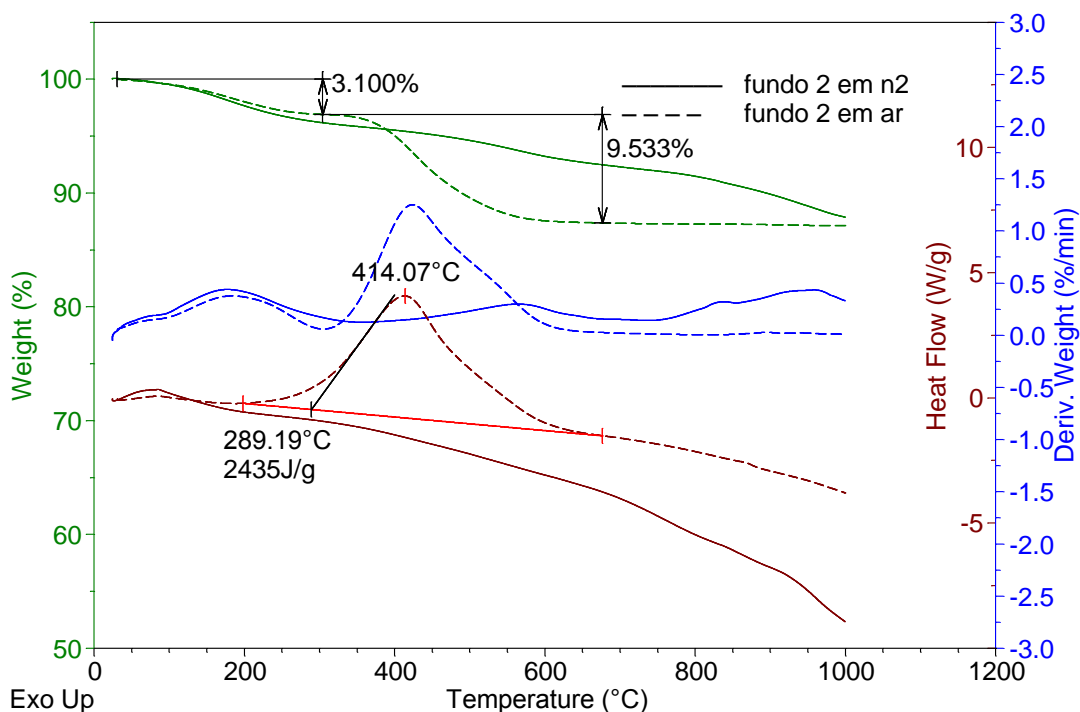


Figura 54: Curvas TG, DTG e DSC para amostras de peneira gasta fundo 2 em N2 e ar.

A Tabela 5 mostra os resultados dos principais parâmetros quantificados em cada caso, quais sejam, as perdas de massa das duas etapas principais em análises em ar, $\Delta m1$ e $\Delta m2$, respectivamente representantes do teor de água dessorvida e do teor de material carbonoso estimados, e a energia liberada na combustão do resíduo por massa de amostra (ΔH).

Tabela 5: Medidas para cálculo do calor de combustão do resíduo carbonoso.

	$\Delta m1$ /m%	$\Delta m2$ /m%	ΔH / J.g ⁻¹
topo 1	2,187	9,478	2321
meio 1	2,358	9,897	2294
fundo 1	2,913	8,389	1878
topo 2	7,479	6,421	1345
meio 2	3,338	9,798	2417
fundo 2	3,100	9,533	2435

Observa-se que a energia liberada é função do teor de resíduo carbonoso presente na peneira usada, independentemente de sua localização, o que indicaria ser em princípio um mesmo tipo de resíduo, ou de mesma composição, que se forma em menor ou maior teor

durante o processo de desidratação do gás na plataforma. A Figura 55 mostra que de fato há uma função linear com bom coeficiente de correlação entre esses resultados, confirmando essa suposição.

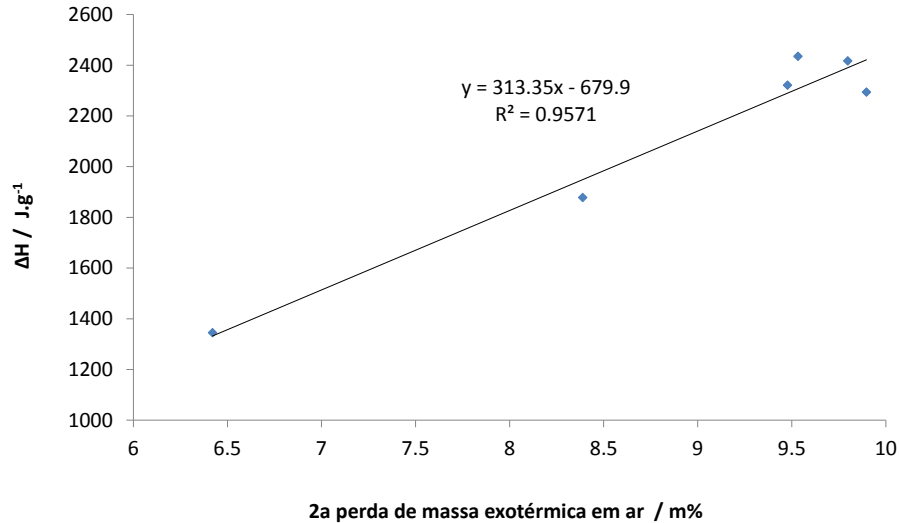


Figura 55: Correlação entre o teor de resíduo carbonoso contendo enxofre e o calor gerado em sua combustão durante análises térmicas em ar das peneiras usadas.

Outro fato observado é que, de uma forma geral, quanto maior o teor de resíduo carbonoso dado pela segunda perda de massa nas análises em ar, menor é a água dessorvida na primeira etapa de perda de massa das peneiras usadas, conforme visto na Figura 56. Essa constatação corrobora com o fato de que, a presença do resíduo, diminui a disponibilidade dos poros por ele ocupados, ou de seu volume útil, diminuindo a eficiência de desidratação das peneiras moleculares assim modificadas.

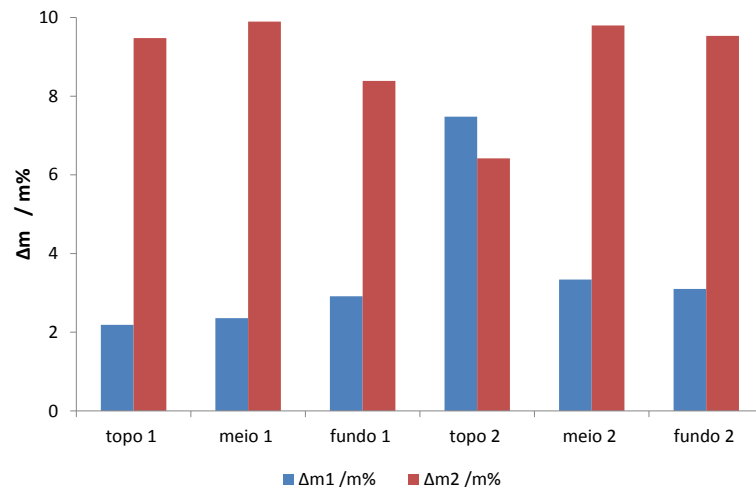


Figura 56: Comparação das massas de água dessorvida e teores de resíduo carbonoso das peneiras usadas.

5.2.4. CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

A caracterização mineralógica foi realizada por difração de raios-x (DRX). Essa análise permite identificar as fases cristalinas presentes no material. A linha base do difratograma é horizontal quando a amostra analisada possui somente fases cristalinas. Vale ressaltar que a análise DRX identifica apenas as fases cristalinas com concentração acima de 2%. Quando a linha base apresenta halos, isso evidencia que existem fases não cristalinas que não são identificáveis pela técnica de DRX.

A Tabela 6 resume as fases cristalinas identificadas nas amostras de peneira molecular virgem e usadas. As fases cristalinas identificadas são aluminossilicatos que possuem em sua estrutura os cátions monovalentes Sódio e Potássio e o cátion divalente Cálcio. Esses cátions foram identificados por análise FRX.

Tabela 6: Identificação das fases cristalinas presentes nas amostras de peneira molecular.

Símbolo	Nome da fase cristalina	Fórmula química	Código ICDD	Referência
■	Aluminossilicato de sódio e potássio hidratado	$(\text{Na,K})_8(\text{Si,Al})_{36}\text{O}_{72} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$	00-022-0854	GUDE e SHEPPARD (1969)
◆	Aluminossilicato de cálcio hidratado	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	00-019-0208	GUDE e SHEPPARD (1966)

A Figura 57 apresenta os difratogramas da peneira virgem e das peneiras usadas na campanha 1 (topo, meio e fundo). A Figura 58 apresenta os difratogramas da peneira virgem e das peneiras usadas na campanha 2 (topo, meio e fundo). Ambas as figuras mostram que essas amostras de peneira possuem fases cristalinas identificadas conforme codificação da Tabela 6. Essas fases cristalinas foram representadas apenas no gráfico da peneira virgem por opção. Identificou-se em todas as amostras de peneira usada as mesmas fases cristalinas da peneira virgem, ou seja, a estrutura cristalina foi mantida durante as campanhas operacionais avaliadas. Além da identificação das fases cristalinas, observa-se que há presença de halos para valores de 2θ até 38° , indicando presença de fases não cristalinas tanto na peneira virgem como nas usadas.

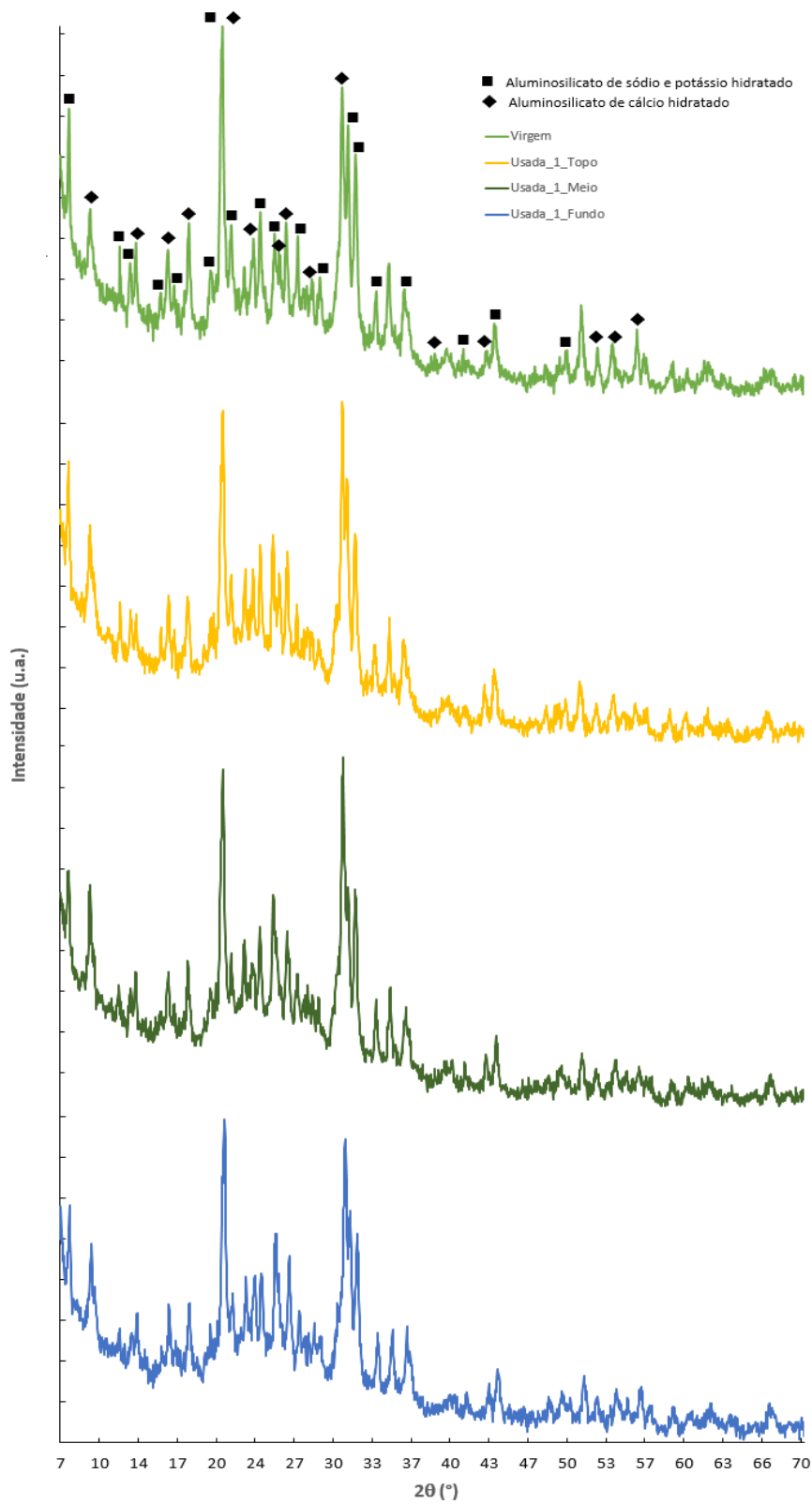


Figura 57: Análises DRX da campanha 1 com fases identificadas.

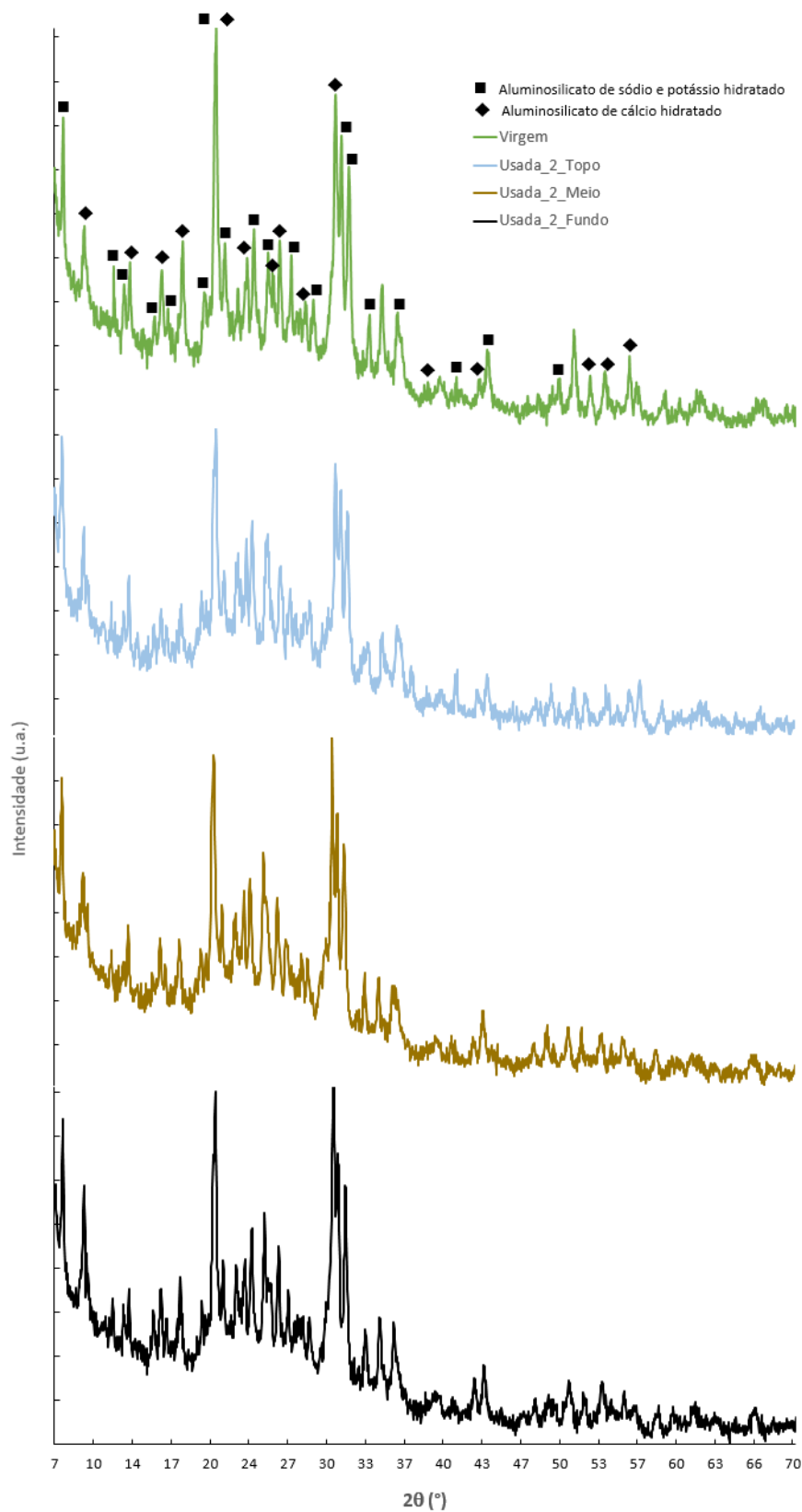


Figura 58: Análises DRX da campanha 2 com fases identificadas.

6. CONCLUSÕES

Essa pesquisa preencheu uma lacuna de conhecimento acerca da marcha analítica para caracterização das peneiras moleculares utilizadas nas unidades de desidratação de gás em unidades flutuantes de armazenamento e transferência (FPSOs).

A metodologia utilizada na presente pesquisa permitiu quantificar a perda de eficiência das peneiras após uma campanha operacional, verificar a qualidade de uma peneira nova e, principalmente, a compreensão dos fatores que levaram à desativação prematura das peneiras moleculares durante seu uso.

Diferentemente de uma estreita faixa de tamanho de poros, conforme se tinha conhecimento no início da pesquisa, há na realidade uma diversidade de tamanho de poros no material considerando a fase ativa (zeólita) e a fase do ligante, conforme resultados das análises termogravimétricas, deconvolução dos picos DTG e análise de distribuição de poros.

A estrutura do material é afetada pelo efeito da alta temperatura, reduzindo o volume de poros, lembrando que essas peneiras são submetidas à alta temperatura à cada ciclo de regeneração. Isso foi verificado tanto pela distribuição de poros quanto por DSC ótico pela contração do volume após 200 °C. Conseqüentemente, a capacidade de adsorção tem uma redução gradual.

De uma forma geral, por análises térmicas em ar, quanto maior o teor de resíduo carbonoso, menor é a água dessorvida das peneiras usadas, estando os teores de resíduo compatíveis com os resultados de teor de carbono obtidos por análise elementar.

A presença do resíduo, diminui a disponibilidade de poros por ele ocupados total ou parcialmente, diminuindo a eficiência de desidratação das peneiras moleculares assim modificadas.

Verificou-se que, nas análises térmicas em ar, a energia liberada durante a combustão do resíduo carbonoso presente na peneira usada, é função de seu teor, independentemente da região do vaso, o que indica ser em princípio um mesmo tipo de resíduo, ou de mesma composição, que se forma em menor ou maior teor durante o processo de desidratação do gás na plataforma.

A maior ou menor ocorrência da presença de resíduo carbonoso em função da posição das peneiras nas torres de desidratação é função de cada campanha, visto ter ocorrido em maior quantidade no topo na Campanha 1 e no fundo na Campanha 2, indicando que outros fatores operacionais de processo também influenciam o tempo de vida das peneiras. Outro fato observado é que, de uma forma geral, quanto maior o teor de resíduo carbonoso, menor é a água dessorvida nas peneiras usadas, o que evidencia a menor capacidade de adsorção de água nessas peneiras.

Quanto à composição química das peneiras, a relação (Si/Al) igual a 3 não foi modificada no uso, conforme análises de FRX e DRX. O teor de sódio (Na) aumentou em todas as amostras de peneira usada indicando contaminação de processo a montante. Os teores de Cálcio (Ca) e Potássio (K) reduziram em todas as peneiras usadas, evidenciando perda de cátions que são adicionados na estrutura da peneira durante o processo de sintetização. A perda desses cátions alterou a eficiência da peneira em virtude de alteração das características dos poros e na carga do material.

A estrutura cristalina das peneiras manteve-se durante o uso das peneiras, indicando não ser sua suposta modificação no processo, a causa da redução de eficiência da desidratação das mesmas.

Conclui-se que a desativação das peneiras avaliadas foi decorrência da formação de coque e compostos de enxofre na superfície da peneira e da perda de cátions (Ca e K) importantes para o tamanho de poro e polaridade. As peneiras usadas apresentaram caráter ácido evidenciando a exposição de sítios de alumínio pela perda dos cátions. Esse processo de envelhecimento desativou a peneira em menos de dois anos, quando a expectativa de vida é de três anos.

7. TRABALHOS FUTUROS

Em decorrência dos motivos da desativação encontrados, sugere-se como trabalhos futuros:

1. Avaliação de melhorias do processo de desidratação, no sentido de evitar a presença de hidrocarbonetos líquidos nos vasos de peneira molecular por serem precursores de coque.
2. Avaliação do tipo de peneira no sentido de verificar sua adequação à desidratação de um gás *off shore* e se a relação Si/Al igual a 3 está com desempenho satisfatório para as características do gás do Pré-Sal.
3. Desenvolvimento de uma metodologia de controle de qualidade das diversas peneiras virgens (diferentes fornecedores), assim como daquelas que foram descartadas após a sua desativação em campo.
4. Estudo de aplicações para a peneira molecular descartada. O aumento contínuo na geração de resíduos apresenta um desafio aos pesquisadores no sentido de propor soluções para a reutilização desses materiais.
5. Como área de aplicação a serem estudadas sugere-se, por exemplo, incorporação desses materiais em materiais cimentícios, como uma solução para seu confinamento final, no uso como materiais pozolânicos, a exemplo do que ocorre com outros resíduos de zeólitas utilizadas em unidades de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) de refinarias de petróleo.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AFONSO, J.; PONTES, A.; SANTOS, E.; MENEZES, M.; AGUIAR, R. *Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas*. Química Nova, v. 27, n. 2, 2004.
- AFZAL, M. *et al.* TG and DTA Study of the Thermal Dehydration of Metal-exchanged Zeolite-4A Samples. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 62 (3), p. 721-727, 2000.
- AUERBACH, S.M.; CARRADO, K.A.; DUTTA, P.K. *Handbook of zeolite science and technology*. Ed. Marcel Dekker, Inc., 2003.
- BAERLOCHER, C. H.; MCCUSKER, L.B.; OLSON, D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types, 6th revised edition*, Elsevier, Amsterdam, 2007
- BEYER, H.K. *Dealumination Techniques for Zeolites*. Molecular Sieves, H.G. Karge and J. Weitkamp, Ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, v. 3, 2002.
- BOMBARDIERI, R. J.; ELIZONDO, T. *Extending mole-sieve life depends on understanding how liquids form*. Oil & Gas Journal, May 19, 2008.
- BRECK, D.W. *Zeolite molecular sieves, structure, chemistry and use*. Ed. John Wiley & Sons, 1974.
- CAMPBELL, J.M. *Gas conditioning and Processing – Vol 1: The Basic Principles*. Norman, Oklahoma: John M. Campbell & Company, 8th edition, 2001.
- CAMPBELL, J.M.; LILLY, L.L.; MADDOX, R.N. *Gas Conditioning and Processing – Vol 2: The Equipment Modules*. Norman, Oklahoma: Campbell Petroleum Series, 9th Edition, 2014.
- CARROLL, J. E. *Problem is the result of industry's move to use higher pressures*. Pipeline Gas & Journal, 2003.
- DABROWSKI, A. Adsorption from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.
- ECKERSON, B.A.; JOHNSON, A.L.; CHILINGARIAN, G.V. *Natural Gas and Natural Gas Liquids*. Developments in Petroleum Science, Elsevier, v. 19, c. 7, p. 177-210, 1987.
- EGUREN, R.R. *Molecular Sieves operational challenges*. 62nd Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, February 2012.

- ERTEN, Y.; GÜNEŞ-YERKESIKLI, A.; ÇETIN, A.; ÇAKICIOĞLU-ÖZKAN, F. CO₂ adsorption and dehydration behavior of LiNaX, KNaX, CaNaX and CeNaX zeolites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 94, issue 3, p. 715-718, 2008.
- FARAG, H.A.A.; EZZAT, M.M.; AMER, H.; NASHED, A.W. Natural gas dehydration by desiccant materials. *Alexandria Engineering Journal*, 50 (4), p. 431-439, 2011.
- FERM, R.J. The Chemistry of Carbonyl Sulfide. *Chemical Reviews*, v. 57 (4), p. 621-640, 1957.
- FLANIGEN, E.M.; ROBERT, W.B.; STEPHEN, T.W. *Zeolites in industrial separation and catalysis*. Introduction. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. p. 1–26, 2010.
- FURIMSKY, E. *Catalyst deactivation*. In: Furimsky, E. (ed), *Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds*. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 169, c. 7, Elsevier Science Publishers, 2007.
- GANDHIDASAN, P.; ABDULGHANI, A.A.; AL-MUBARAK, A.A. Dehydration of natural gas using solid desiccants. *Energy*, v. 26, p. 855–868, 2001.
- GIANNETO, P. *Zeolitas: características, propiedades y aplicaciones industriales*. In: Síntese de Zeolitas; Editorial Inovación Tecnológica, 1989.
- GOUVEIA, F. *Tecnologia nacional para extrair petróleo e gás do pré-sal*. *Conhecimento e Inovação*, v. 6, n. 1, 2010.
- GUDE, A.J.; SHEPPARD, R.A. *American Mineralogist*, v. 51, p. 909, 1966.
- GUDE, A.J.; SHEPPARD, R.A. *American Mineralogist*, v. 54, p. 875, 1969.
- HUNGER, B. et al. Adsorption of water on zeolites of different types. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 49 (1), p. 553-565, 1997.
- IZA, *International Zeolite Association*. Disponível em: <http://www.iza-online.org/> Acesso em: 25/02/2016.
- JENSEN, D.R.; LYNCH, J.T.; CUELLAR, K.T.; VILLEGAS, G.G. *Designing molecular sieve dehydration units to prevent upsets in downstream NGL/LPG recovery plants*. 62nd Laurance Reid Gas Conditioning Conference, Norman, Oklahoma, 2012.
- JOHNSON, E.B.G. ARSHAD, S. E. Hydrothermally synthesized zeolites based on kaolinite: A review. *Applied Clay Science*, v. 97–98, p. 215-221, 2014.

KOHL, A.L.; NIELSEN, R.B. *Gas Dehydration and Purification by Adsorption*. Gas Purification (5th Edition), Gulf Professional Publishing, c. 12, p. 1022-1135, 1997.

LI, Y.; YU, J. Stories of Zeolite Structures: Their Descriptions, Determinations, Predictions, and Evaluations. *Chemical Reviews*, ACS Publications, n. 114, p. 7268–7316, 2014.

LIMA, C.L. et al. Effect of sulfatation on the physicochemical and catalytic properties of molecular sieves. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, n. 102 (2), p.487-500, 2011.

LUZ, A. B. *Zeólitas: propriedades e usos industriais*. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, Série Tecnologia Mineral, 1995.

MEYER, P.B.C. *Hydrothermal damaging of molecular sieves and how to prevent it*. Gas Processors Association Europe, Paris, France, February 2003.

NEFEDOV, B.K. Physicochemical properties of high-silica zeolites (review). *Chemistry and Technology Fuels Oils*, n. 28 (2), p. 103-117, 1992.

NUNES, G. C. et al. *Inovações no Processamento e Facilidades de Produção para o Pré-Sal: Os Replicantes*. Petro e Química, n.346, p.101-106, 2012.

PAYÁ, J.; MONZÓ, J.; BORRACHERO, M. V.; VELÁZQUEZ, S. Evaluation of the pozzolanic activity of fluid catalytic cracking catalyst residue (FC3R). *Thermogravimetric analysis studies on FC3R-Portland cement pastes*. Cement and Concrete Research, v. 33, n. 4, p. 603–609, 2003.

PETROBRAS. *Destaques de Pesquisa e Desenvolvimento*. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/tecnologia-e-inovacao/destaques-de-pesquisa-e-desenvolvimento/>. Acesso em: 11 out 2017.

PETROBRAS. *Pré-sal*. Disponível em <http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/>. Acesso em: 12 set 2016.

RASTELLI, H.; SHADDEN, J. *Extending Molecular Sieve life in Natural Gas dehydration units*. 86th Gas Processors Association US annual convention, San Antonio, Texas, March 2007.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. Wiley, New York, 1984.

SANTOS, M.G.R.S. *et al.* Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: Impact of increasing carbon dioxide content. *Energy Conversion and Management*, n.149, p.760–773, 2017.

SUCKOW, M.; LUTZ, W.; KORATOWSKI, J.; ROZWADOWSKI, M.; WARK, M. Calculation of the hydrothermal long-term stability of zeolites in gas-desulphurization and gas-drying processes. *Gas Separation & Purification*, v. 6, n. 2, 1992.

TERRIGEOL, A. *Molecular Sieves Contaminants: Effects, Consequences and Mitigation*. GPA Europe, Annual Conference, Berlin, Germany, 2012.

THEO, M. *The Zeolite Scene: An Overview*. Elsevier, Amsterdam, c. 1, pp. 1–12, 2007.

THOMAS, J. E. *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*. Ed. Interciência, 2004.

TRIMM, D.L. Introduction to Catalyst Deactivation. *Progress in Catalyst Deactivation*. NATO Advanced Study Institute Series E, Marunus Nijhoff, Boston, p. 2-22, 1982.

VAZ, C. E. M.; MAIA, J. L. P.; SANTOS, W. G. *Tecnologia da Indústria do Gás Natural*. São Paulo: Editora Blucher, 2008.

WANG, B. *Zeolite deactivation during hydrocarbon reactions: characterization of coke precursors and acidity, product distribution*. Thesis (Ph.D. degree). University College London, December, 2007.

YAN, T.; CHANG, H.; JINLONG, H. *Formation of carbonyl sulfide during molecular sieve dehydration process from high sour natural gas in China*. SPE International, SPE 131908, 2010.

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

ZOU, C. *et al.* Failure analysis and faults diagnosis of molecular sieve in natural gas dehydration. *Engineering Failure Analysis*, v. 34, p.115–120, 2013.

A. ANEXOS

Análises térmicas das amostras individuais

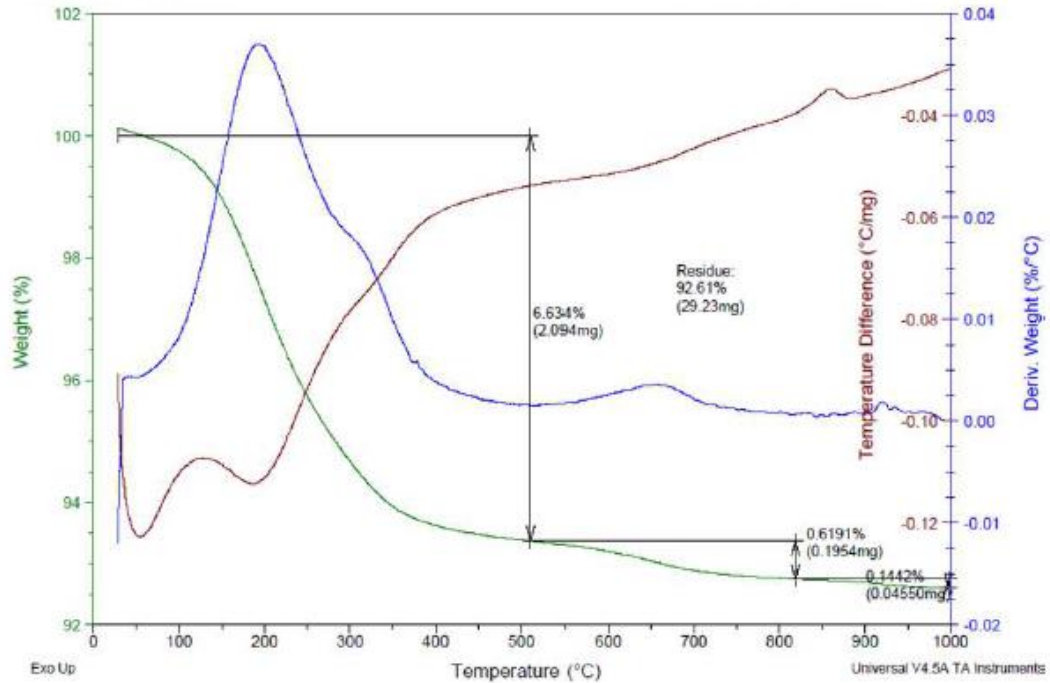


Figura 59: Curva TG, DTG e DTA, em N₂, da amostra de peneira virgem.

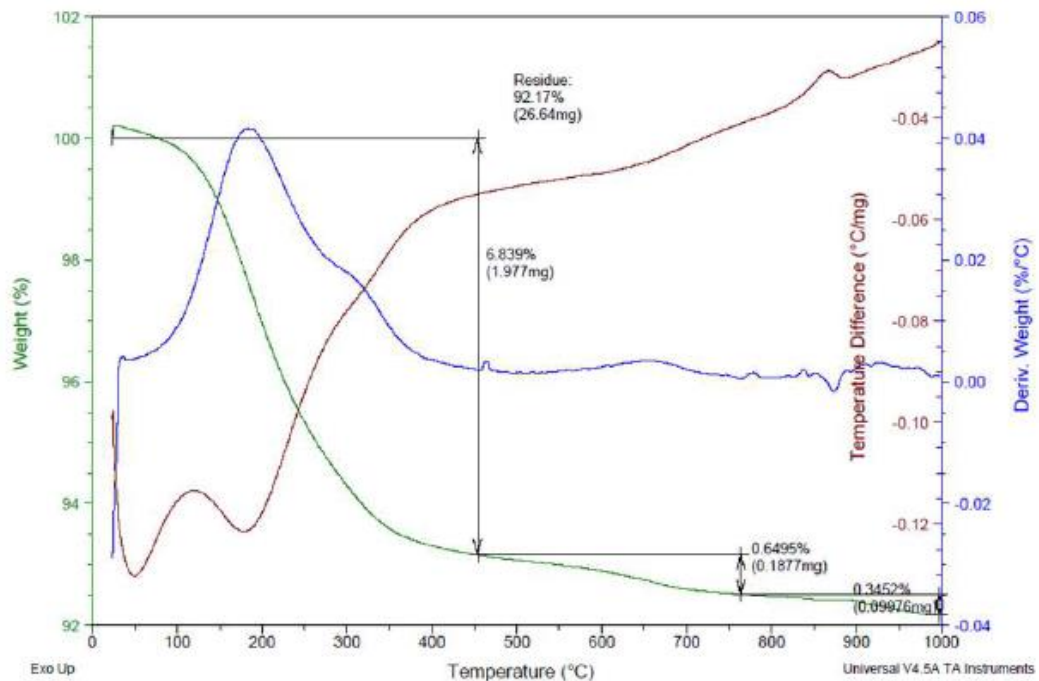


Figura 60: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra de peneira virgem.

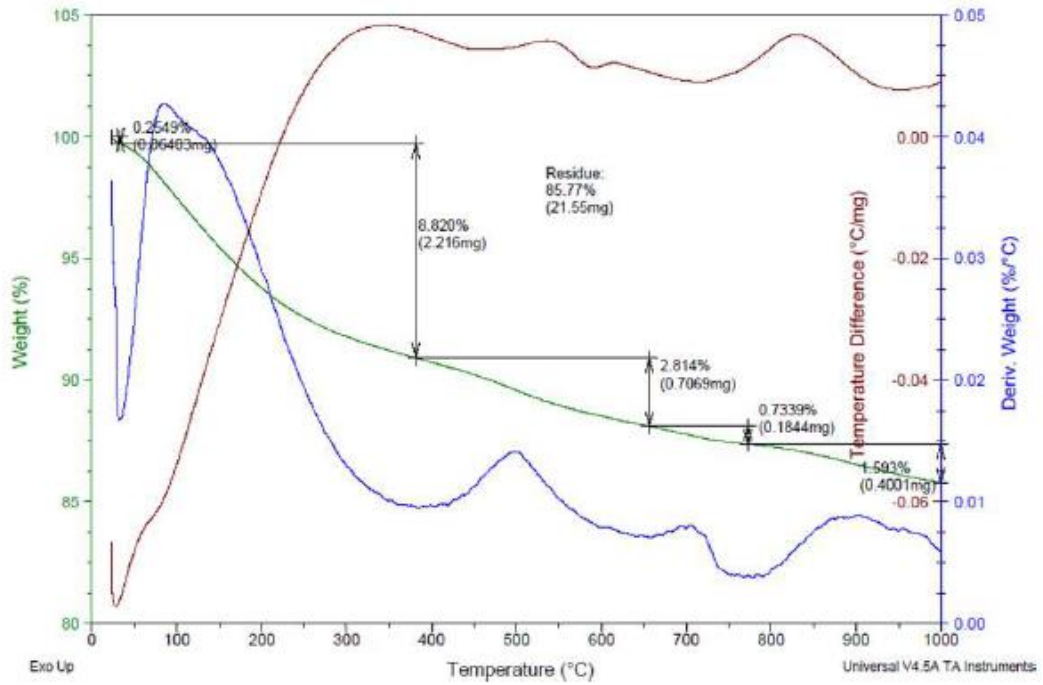


Figura 61: Curva TG, DTG e DTA, em N2, da amostra Usada_2_Topo.

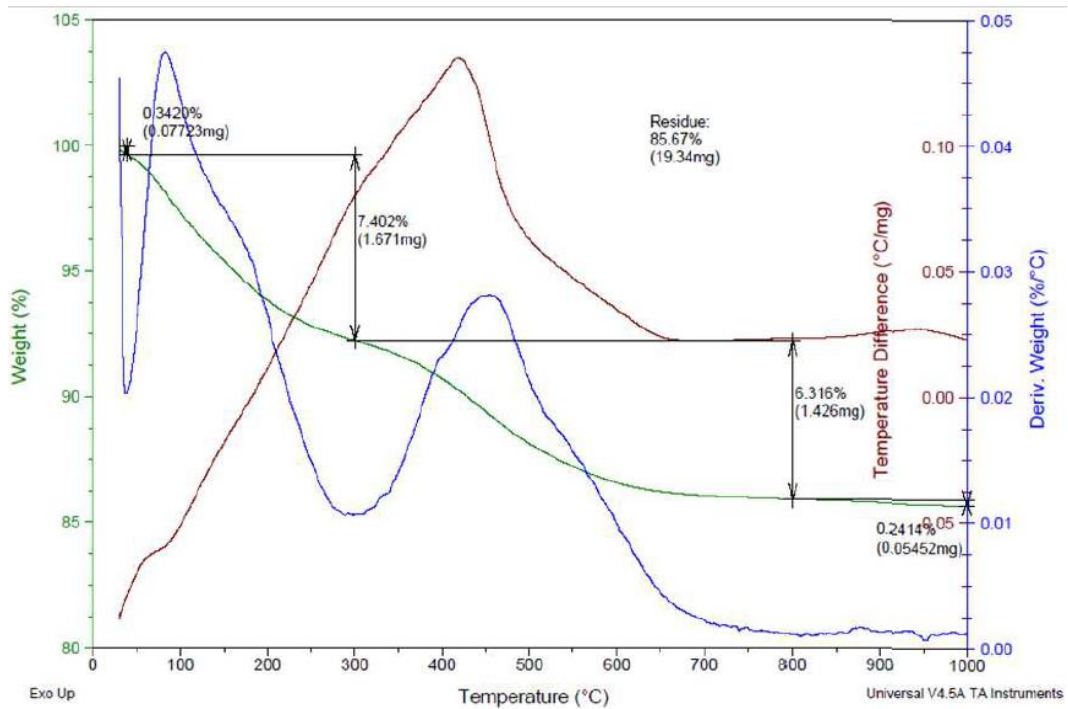


Figura 62: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_2_Topo.

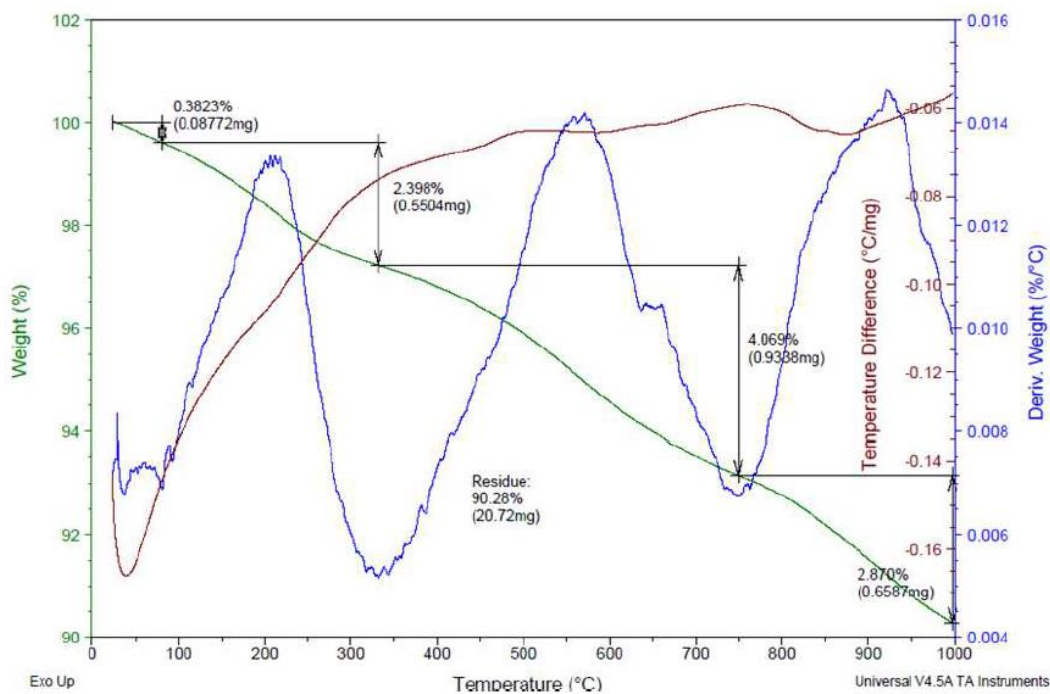


Figura 63: Curva TG, DTG e DTA, em N2, da amostra Usada_2_Meio.

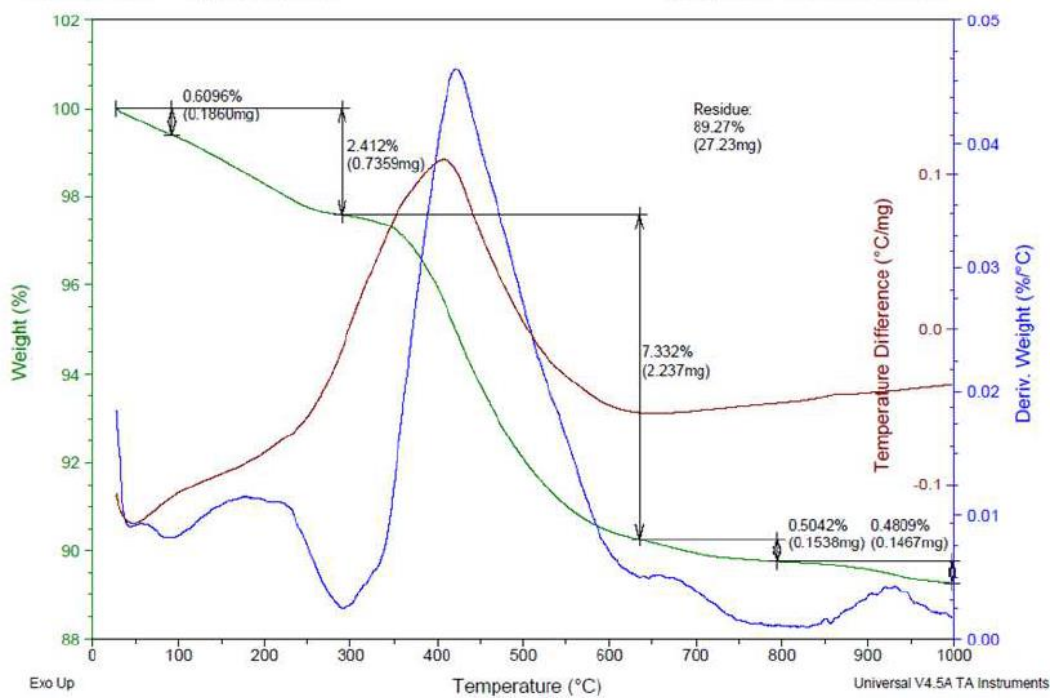


Figura 64: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_2_Meio.

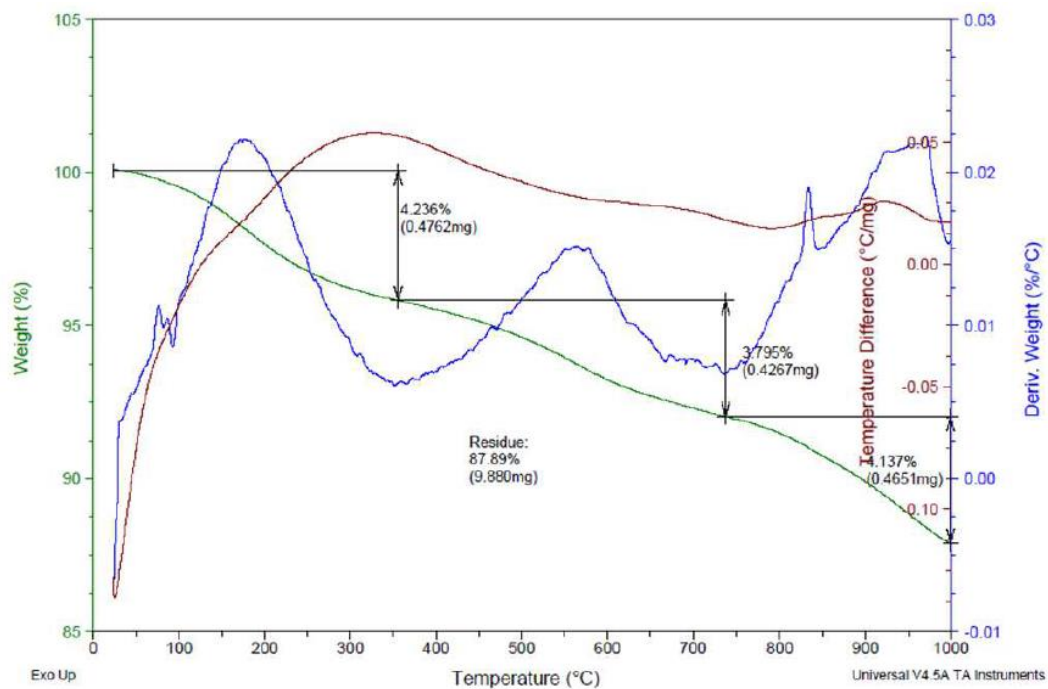


Figura 65: Curva TG, DTG e DTA, em N₂, da amostra Usada_2_Fundo.

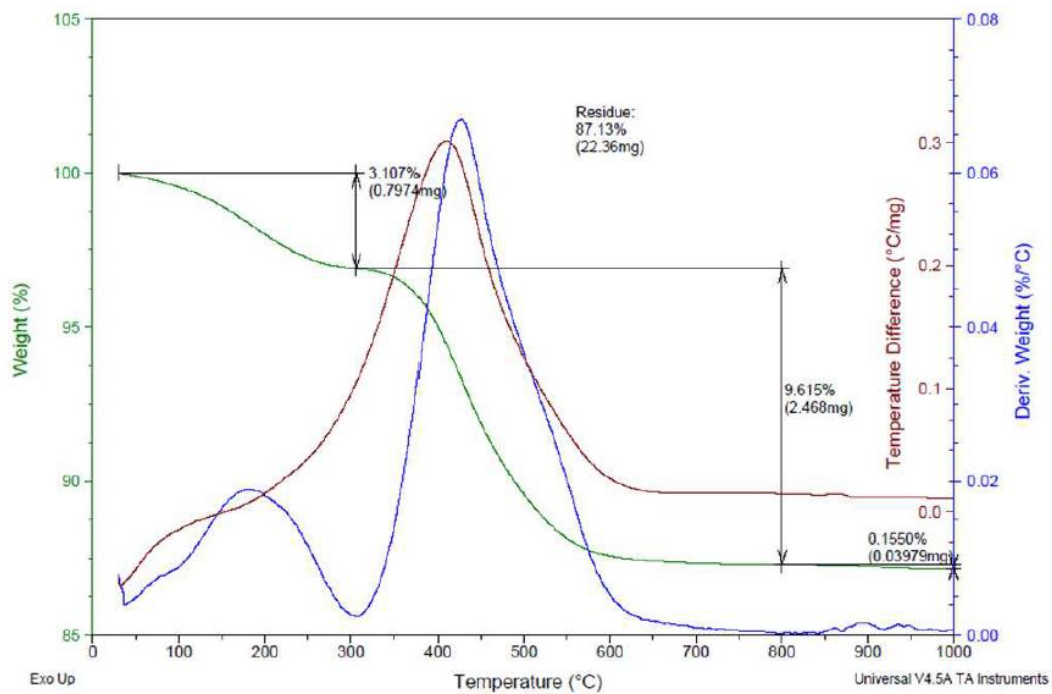


Figura 66: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_2_Fundo.

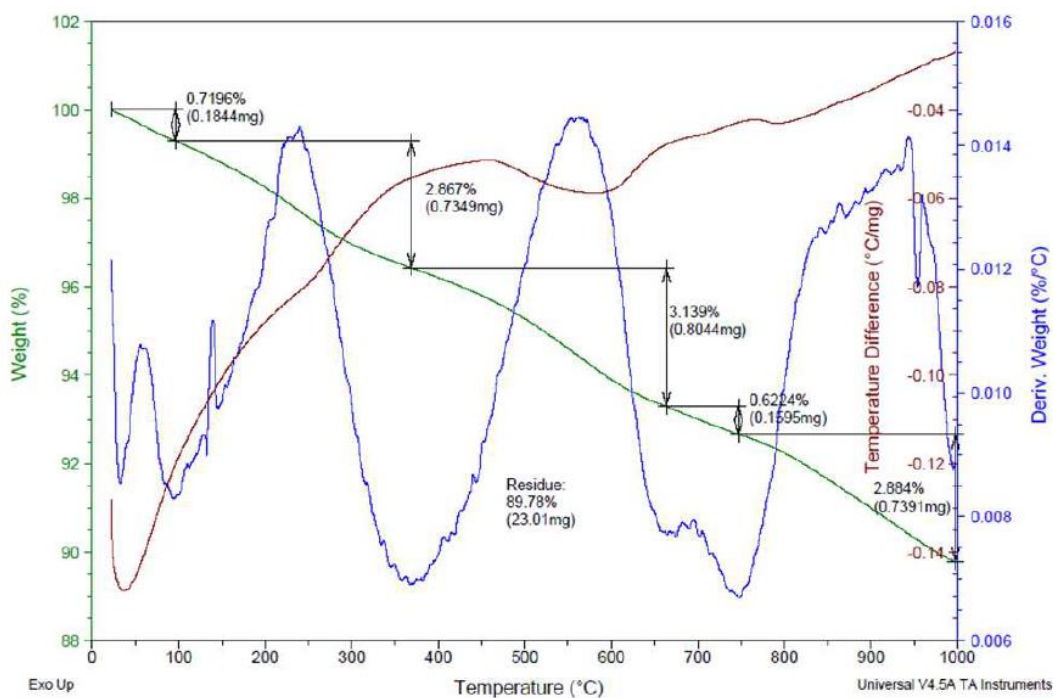


Figura 67: Curva TG, DTG e DTA, em N₂, da amostra Usada_1_Topo.

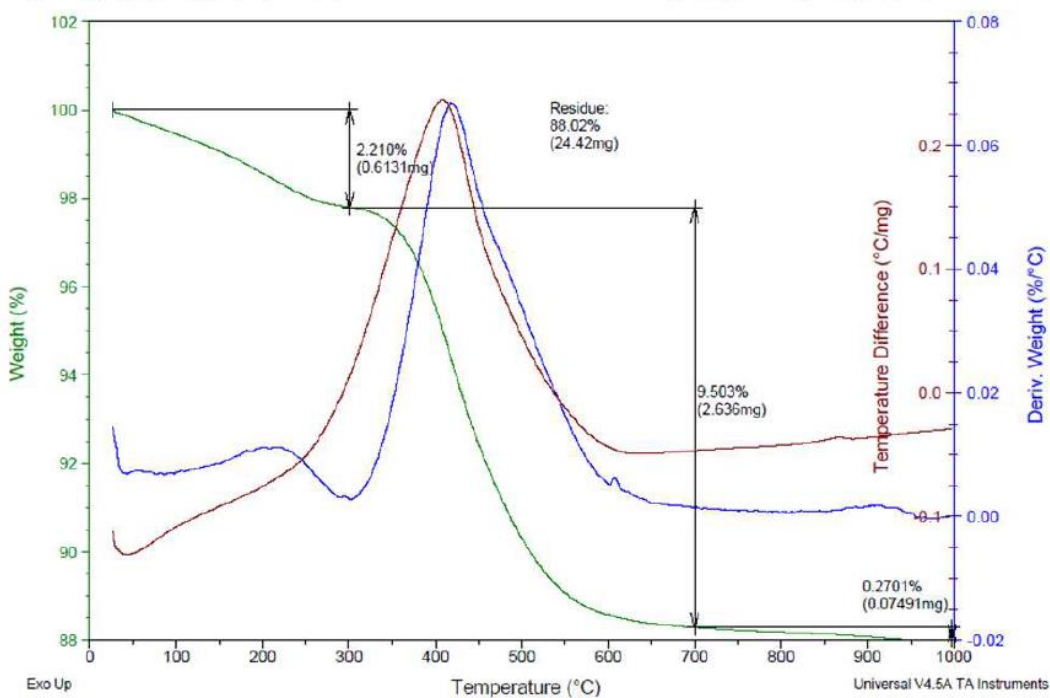


Figura 68: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_1_Topo.

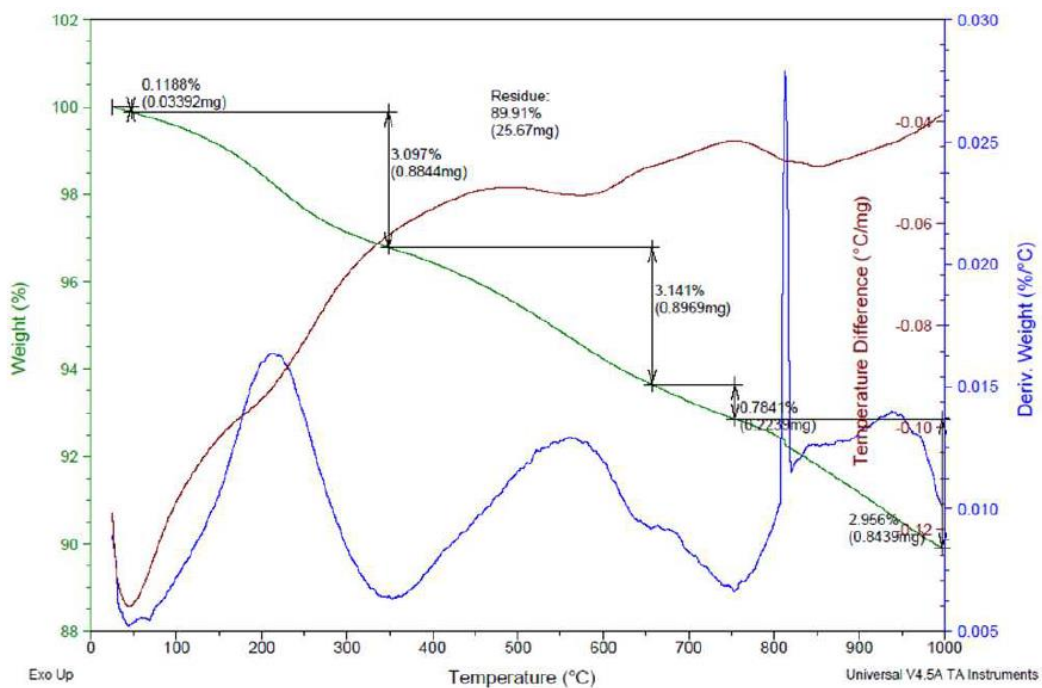


Figura 69: Curva TG, DTG e DTA, em N₂, da amostra Usada_1_Meio.

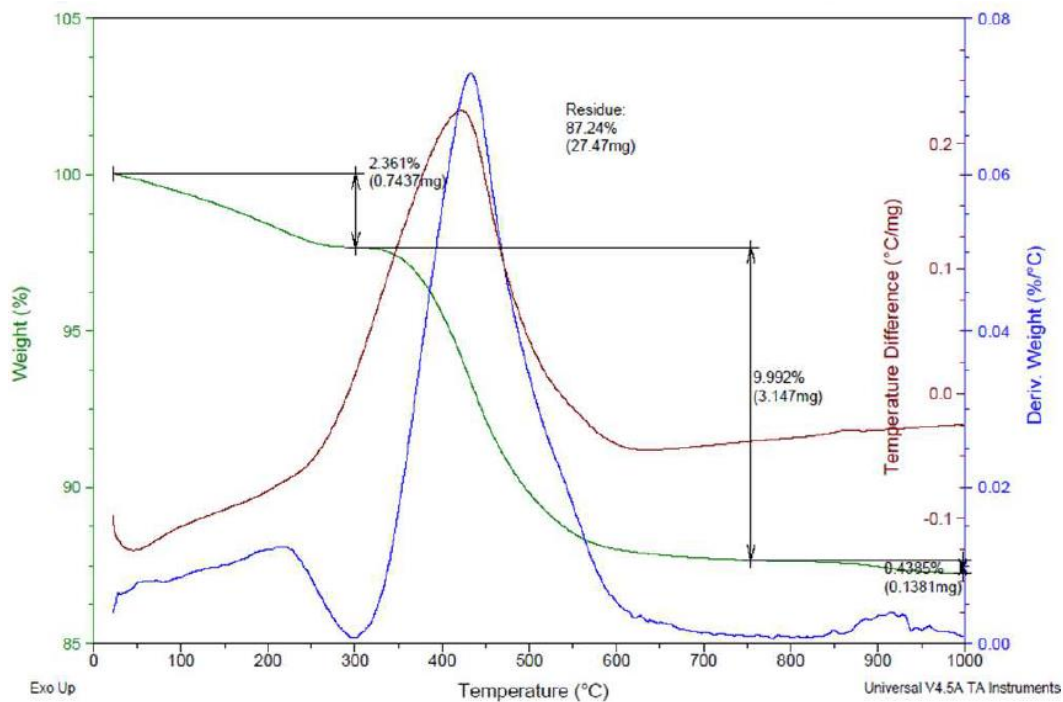


Figura 70: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_1_Meio.

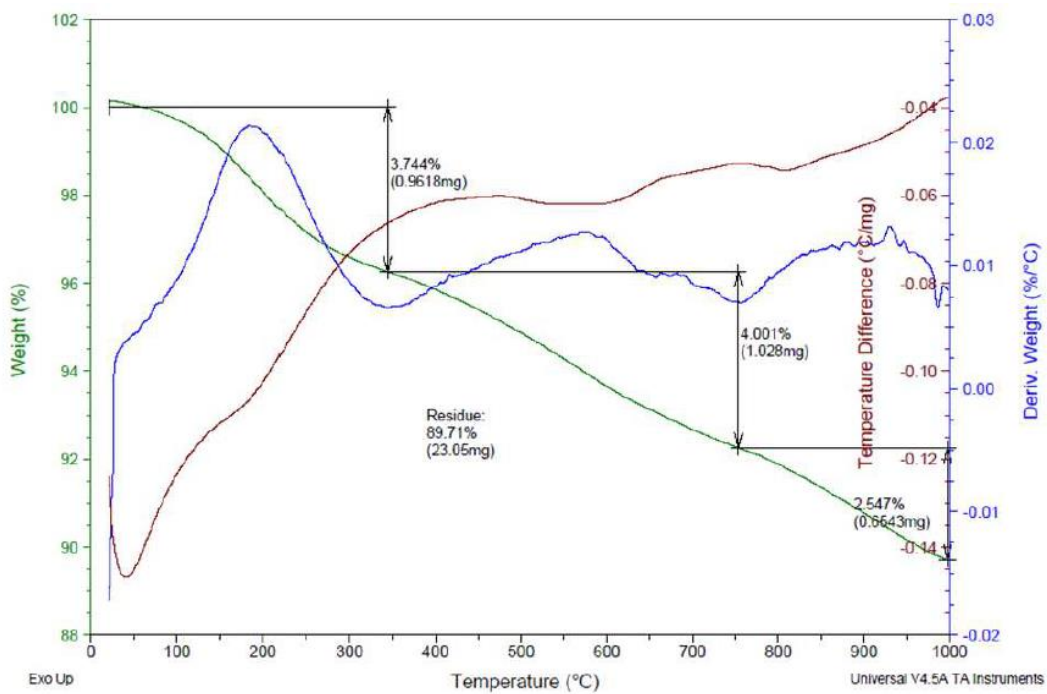


Figura 71: Curva TG, DTG e DTA, em N₂, da amostra Usada_1_Fundo.

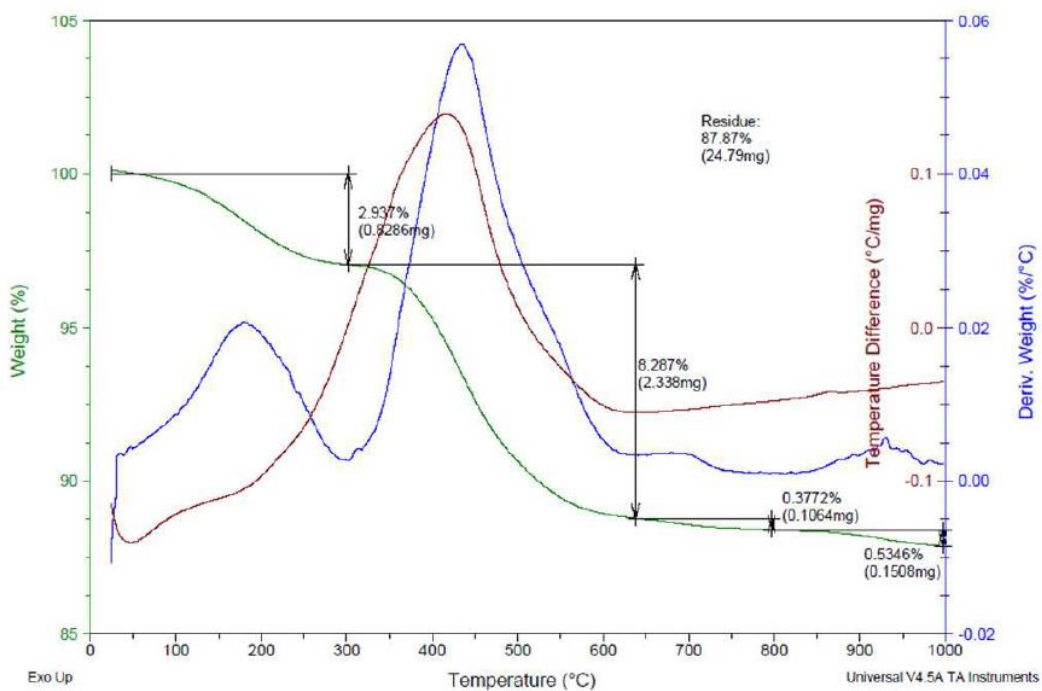


Figura 72: Curva TG, DTG e DTA, em Ar, da amostra Usada_1_Fundo.