

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

SIMULAÇÃO MOLECULAR DE ADSORÇÃO DE H₂S EM FAUJASITAS

AUTORES:

Juliana Amorim Coelho; Victor Aias Martins Gomes; Sebastião Mardônio P. de Lucena; Diana Cristina S. de Azevedo

INSTITUIÇÃO:

Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará – UFC

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

SIMULAÇÃO MOLECULAR DE ADSORÇÃO DE H₂S EM FAUJASITAS

Abstract

Relevant experimental data of adsorption isotherms of H₂S are scarce and very difficult. This make this system ideal for your study be conducted through the the techniques of Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) simulations to obtain force field parameters that reproduce experimental data of adsorption of H₂S in faujasite. Several models for the molecule of H₂S in the literature were applied to the system H₂S_FAU. The system using the Y molecular sieve impregnated with sodium ions (NaY) was modeled. From a new parameterization of the force field was able to reproduce experimental adsorption isotherms found in the literature.

Keywords: molecular simulation, adsorption, H₂S, faujasite (zeolites)

Introdução

O sulfeto de hidrogênio (H₂S) é um gás muito tóxico e corrosivo que ocorre naturalmente durante a produção de biogás e está presente em muitas correntes de petróleo. Todo gás natural contém uma quantidade significativa de enxofre como H₂S. As concentrações variam de partes por milhão até aproximadamente 5% (Natural Gas Supply Association Web site). Concentrações residuais de H₂S em matéria prima para indústria petroquímica podem trazer sérios prejuízos a processos como, por exemplo, na reforma catalítica do metano.

A retirada do H₂S atualmente é feita para altas concentrações (acima de 100 ppm) através da absorção em solução de amina. Entretanto, para retirada de H₂S abaixo de 10 ppm (polimento) utiliza-se a adsorção, que pode ser em carbono ativado à temperatura ambiente ou óxido de zinco aquecido a 350 °C. A desvantagem destes processos de polimento é que eles apresentam baixa seletividade e baixa capacidade de adsorção de H₂S, além do fato que nem o carbono ativo nem o ZnO podem ser regenerados (Crespo *et al.*, 2008). Isso faz com que seja de fundamental importância desenvolver e aperfeiçoar adsorventes com boa seletividade, que operem a temperatura ambiente e sejam regeneráveis.

Sabe-se que existem poucos estudos experimentais sobre a adsorção de H₂S. Cruz *et al.*(2005) e Huang *et al.* (2006) estudaram, respectivamente, a adsorção de H₂S em peneiras moleculares da classe das faujasitas (NaX e NaY) e em carbonos ativados impregnados com cobre. E recentemente Yang e colaboradores desenvolveram novas e eficientes faujasitas (AgY e Cu(I)Y) com alta capacidade de adsorção de H₂S (Crespo *et al.*, 2008).

Essa escassez é explicada pelo fato de muitos destes procedimentos serem de difíceis realizações num ambiente de laboratório devido à natureza tóxica e corrosiva deste composto. A larga faixa de concentrações e condições operacionais da indústria também dificultam um trabalho de pré-seleção de adsorventes viáveis. Estas dificuldades experimentais envolvendo a pesquisa da adsorção de H₂S tornam este sistema ideal para que seu estudo seja realizado através das técnicas da simulação molecular.

Dessa maneira, este trabalho visa obter parâmetros de campo de força utilizando a simulação molecular baseada no método de Monte Carlo que reproduza dados experimentais de adsorção de H₂S. O adsorvente escolhido foi a zeolita NaY, devido aos seus resultados promissores apresentados, custo relativamente baixo, boa seletividade e quantidade adsorvida em relação ao H₂S e a sua regenerabilidade.

Metodologia

Definição do Modelo

Antes de iniciar a simulação é necessário escolher um modelo molecular, tanto do adsorvente, zeolita NaY, quanto do adsorbato, H₂S, que represente as características físicas do sistema experimental, geometria e campo de força.

O modelo estrutural do adsorvente escolhido para os testes foi obtido dos estudos de refinamento de estruturas dados por Fitch *et al.*, 1986. A célula de simulação obtida para este adsorvente pode ser visualizada na Figura 1.

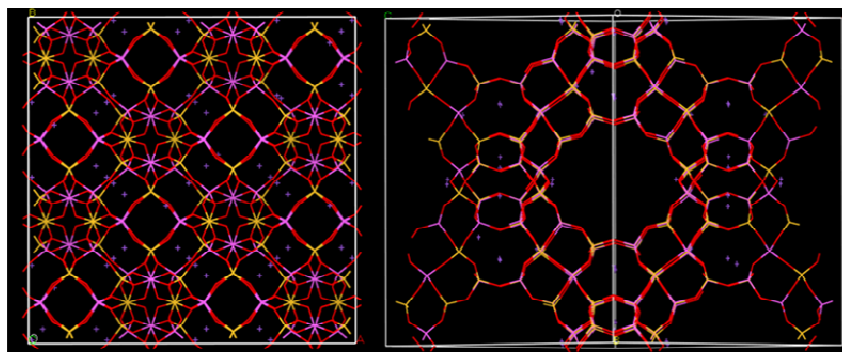


Figura 1. Célula de Simulação da Zeolita NaY. Legenda de cores: amarelo – silício, rosa – alumínio, vermelho – oxigênio, roxo – sódio.

Em seguida foi escolhido como referência o campo de força Universal (UFF) (Rappé et al., 1993). Os parâmetros para a aplicação do UFF na zeolita estão na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros do UFF para a zeolita NaY.

	$R_o^{(ref.)}$ (Å)	$\epsilon^{(ref.)}$ (Kcal/mol)	Carga UFF ^(ref.)
Si	4,295	0,402	+1,208
Al	4,499	0,505	+1,200
O	3,500	0,060	-0,720
Na	2,983	0,030	+0,768

Para o H₂S, foram utilizados os modelos de Jorgensen, 1986 e Kristof e Liszi, 1997, que expressam o momento dipolo da molécula. Estes modelos para o H₂S são os mais consistentes e reconhecidos presentes na literatura. Os parâmetros necessários estão na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros para os modelos de H₂S estudados.

	ϵ/k (K)	σ (nm)	q_S (e ⁻)	q_H (e ⁻)	q_A (e ⁻)	d (nm)	δ (nm)	γ (graus)
Jorgensen	125,89	0,370	-0,470	0,235	-	0,1340	-	92
Kristof	250,00	0,373	0,400	0,250	-0,90	0,1340	0,01862	92

Potenciais de Interação

Para a representação das interações entre solvente e sorbato, o sistema foi modelado segundo a equação de Lennard-Jones (LJ_12_6), acrescentando a parcela energética do efeito eletrostático (Eq. 1).

$$U(r_{iajb}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{iajb}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{iajb}} \right)^6 \right] + \frac{q_{ia}q_{jb}}{r_{iajb}} \quad (1)$$

Onde ε representa o poço de potencial de energia, σ_{iajb} é o diâmetro molecular no qual a energia de interação é nula, r_{iajb} é a distância entre os centros moleculares ia e jb , e q_{ia} e q_{jb} são as cargas dos átomos.

Detalhes da Simulação

Um algoritmo padrão de Monte Carlo no ensemble grande canônico (GCMC) foi empregado nos cálculos de adsorção. Foram usadas $1,5 \times 10^6$ iterações e $1,0 \times 10^6$ passos para obter o equilíbrio e os potenciais receberam truncamento em $12,5 \text{ \AA}$.

Resultados e Discussão

Dados experimentais de isotermas de adsorção de H_2S em zeolitas são muito raros na literatura. Os resultados experimentais utilizados para realizar os ajustes do campo de força neste trabalho estão disponíveis em Cruz et al., 2005.

Assim, partindo do campo de força universal (UFF) foram feitas alterações nos valores de ε da zeolita até obter o ajuste com os valores disponíveis na literatura.

A Figura 2 apresenta a comparação entre as isotermas simuladas e a experimental de H_2S na peneira molecular NaY. E a Tabela 3 apresenta os valores dos parâmetros ajustados para obter estas isotermas.

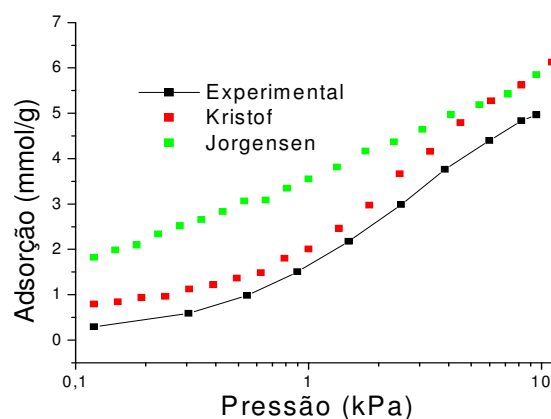


Figura 2. Isotermas de Adsorção. (■) Experimental (Cruz et al., 2005), (■) Kristof e Liszi, 1997 e (■) Jorgensen, 1986.

Tabela 3. Parâmetros ajustados para NaY.

	$R_o^{(ref.)}$ (Å)	ϵ (Kcal/mol)	Carga UFF ^(ref.)
Si	4,295 ^a	0,150 ^b	+1,208 ^a
Al	4,499 ^a	0,123 ^b	+1,200 ^a
O	3,500 ^a	0,070 ^c	-0,720 ^a
Na	2,983 ^a	0,030 ^a	+0,768 ^a

a- Valores originais do UFF, b- Redução de 70% e c- Acréscimo de 15%.

Observa-se que foi necessário reduzir alguns parâmetros e aumentar outros para obter estes ajustes e que o modelo dado por Kristof e Liszi, 1997 foi o que melhor caracterizou o sistema.

Conclusões

O estudo permitiu ajustar o sistema utilizando a peneira molecular Y impregnada com íons de sódio (NaY) a partir de dados da literatura. Dentre os modelos escolhidos para a molécula de H₂S verificou-se que o dado por Kristof e Liszi, 1997 apresentou-se mais adequado para este sistema. Dessa maneira, este será o modelo utilizado em futuras simulações a fim de obter um ajuste mais satisfatório frente aos dados experimentais.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Petrobrás, ao PRH-31/ANP (Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) e ao FINEP pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

- Natural Gas Supply Association Web site. Disponível em: <<http://www.naturalgas.org/overview/background.asp>>. Acesso em 25 abr. 2011.
- CRESPO, D., QI, G., WANG, Y., YANG, F. H., YANG, R. T. Superior Sorbent for Natural Gas Desulfurization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 1238-1244, 2008.
- CRUZ, A. J., PIRES, J., CARVALHO, A. P., BROTAS DE CARVALHO, M. Physical adsorption of H₂S related to the conservation of works of art: the role of the pore structure at low relative pressure. *Adsorption* 11, 569–576, 2005.
- FITCH, A. N., JOBIC, H., RENOUPREZ, A. Localization of Benzene In Sodium-Y Zeolite by Powder Neutron Diffraction *J. Phys. Chem.*, 90, 1311-1318, 1986.
- HUANG, C-C., CHEN, C-H., CHU, S-M. Effect of moisture on H₂S adsorption by copper impregnated activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, B136, 866–873, 2006.
- JORGENSEN, W. L. Intermolecular Potential Functions and Monte Carlo Simulations for Liquid Sulfur Compounds. *J. Phys. Chem.*, 90, 6379-6388, 1986.

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS

KRISTOF, T., LISZI, J. Effective Intermolecular Potential for Fluid Hydrogen Sulfide. *J. Phys. Chem. B*, 101, 5480-5483, 1997.

RAPPÉ, A. K.; COLWELL, K. S.; CASEWIT, C. J. Application of a universal force-field to metal complexes. *Inorg. Chem.*, 32, 3438-3450, 1993.