

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Utilização de Materiais Mesoporosos na Remoção de Sulfurados em Mistura Modelo de Combustíveis

AUTORES:

Marcella Pedrosa¹, Sandra S. Chiaro², Celmy M^a. Bezerra de Menezes Barbosa³

¹ Graduando em Engenharia Química da UFPE, Bolsista PRH 28-ANP/MCT, marcellapedrosa17@yahoo.com.br

² CENPES-PETROBRAS, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, schiaro@petrobras.com.br

³ Professora do Departamento de Engenharia Química da UFPE. celmy@ufpe.br

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Utilização de Materiais Mesoporosos na Remoção de Sulfurados em Mistura Modelo de Combustíveis

Abstract

Sulfur contained in fuels constitutes one of the main responsible sources of the atmospheric pollution contributing with the increase of the emission of SO_x formed during gaseous combustion. New ways of decrease of sulfur compounds are being studied with the purpose of complementing the industrial routes of desulfurization. The adsorption is a promising process for some chains of refining, with lesser complexity. It is based on the selectivity of the adsorbents to capture organosulfur compounds, the mercaptans, thiophenes and benzothiophenes contamination, gifts in industrial chains. In this work they had been prepared, the adsorbents MCM-41 and CoMCM-41 with reason of Si/Co of 20, through the hydrothermal method using silica sodium gel, silicate, acetate of cobalt (for the CoMCM-41), cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) the guiding structural and water. The materials had been evaluated with regard to the capacity of removal of thiophene, for adsorption, through kinetic studies in system of finite bath, using mixture model thiophene/iso-octane contend 200 ppm of sulfur. It was verified that adsorbent CoMCM-41 presented a capacity of superior adsorption to the one of the MCM-41, with removal of 60% of thiophene in the analyzed mixture.

Keywords: Adsorption, Desulfurization, Cobalt, MCM-41.

Introdução

Compostos contendo enxofre estão presentes nos derivados de petróleo em concentrações significativas. O conteúdo de enxofre no óleo não refinado e em suas frações é um dos parâmetros críticos que está associado com a qualidade dos combustíveis, desde que a combustão de compostos sulfurados presentes, como mercaptanas, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados alquilados, possam resultar na emissão de óxidos de enxofre. Estes óxidos são poluentes que contribuem para impactos sobre a saúde, sobre os materiais, sobre a visibilidade e efeitos globais decorrentes da poluição atmosférica (BATES, 1995).

Nas refinarias, a remoção destes contaminantes de combustíveis é executada através do processo de hidrotratamentos. O hidrotratamento é um processo de hidrogenação que atualmente tem operado com um rendimento de cerca de 90% de degradação dos compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio das frações líquidas dos destilados petrolíferos. Especificamente, a remoção de enxofre é feita através do processo de hidrodessulfurização (HDS), (WHITEHURST et al. 2000)

Ultimamente, as especificações de combustíveis vêm ficando cada vez mais exigentes no que se refere a fontes de poluição, como o enxofre [SONG, 2003], que gera SO_x, contribuindo para a chuva ácida. O cumprimento das especificações ambientais e a necessidade econômica de processar crus pesados mantendo a competitividade são desafios que enfrenta a indústria de refino de petróleo e que condicionam a melhoria da qualidade dos combustíveis produzidos para aplicações em transporte. Nesta direção objetiva-se reduzir ao máximo possível a emissão de SO_x dos veículos

Novos meios de mitigação de compostos sulfurados estão sendo estudados com a finalidade de complementar as rotas industriais de dessulfurização. O principal desafio encontrado é obter um combustível final com baixos teores de enxofre sem que haja o comprometimento de sua qualidade. (YANG, et al, 2003; DETONI et al, 2006; BRITO et al, 2006).

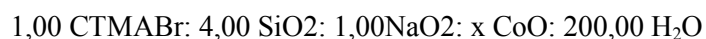
A adsorção é um processo promissor para algumas correntes de refino, com menor complexidade. Baseia-se na seletividade dos adsorventes para capturar contaminantes organosulfurados presentes nas correntes industriais, com interessantes resultados à temperatura e pressões ambientes, sem a necessidade de se utilizar hidrogênio (MA et al, 2005).

Neste trabalho, foram desenvolvidos adsorventes do tipo peneiras moleculares MCM-41 e CoMCM-41, visando o seu uso para a mitigação do teor de enxofre em combustíveis. Inicialmente foram realizados estudos cinéticos de adsorção com o adsorvente CoMCM-41 utilizando-se uma mistura modelo de combustível (iso-octano/tiofeno) com 200 ppm de enxofre para posterior comparação com resultados a serem obtidos com MCM-41 sem incorporação de metal.

Metodologia

Preparação e Caracterização dos Adsorventes

Os adsorventes MCM-41 e CoMCM-41 foram sintetizados através do método hidrotérmico usando sílica gel (Merck, 95% SiO₂), silicato de sódio (Riedel-de Haën, 60% SiO₂ e 18% Na₂O), acetato de cobalto (apenas para o CoMCM-41), brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador estrutural e água. Estes reagentes foram adicionados em proporções estequiométricas de forma que a razão Si/Co = 20 e se obter um gel com composição molar:



Para a obtenção do gel a sílica foi adicionada ao silicato de sódio e à metade do volume de água requerido para a síntese. O sistema foi submetido à agitação por 2 horas a 60°C, em seguida uma solução aquosa do direcionador (CTMABr mais a outra metade do volume de água) foi adicionada à mistura que permaneceu sob agitação por mais 1 hora à temperatura ambiente. Em seguida, o gel foi transferido para um vaso de teflon, posto em uma autoclave de aço inoxidável e aquecido em estufa a 100°C por 120 horas; a cada 24 horas foi feita a correção do pH do gel para a faixa 9,5 - 10,0 com solução 30% de ácido acético. Após a cristalização a autoclave foi retirada da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. Seu conteúdo foi lavado com água destilada e com uma solução 2% de ácido clorídrico em etanol para a remoção de parte do surfactante. Finalmente, o sólido resultante do processo de cristalização foi submetido à secagem em estufa a 100°C por 6 horas.

O processo de calcinação destes adsorventes ocorreu em duas etapas onde inicialmente a amostra foi submetida a uma rampa de aquecimento de 5°C/min, partindo da temperatura ambiente até 500°C em atmosfera inerte de nitrogênio. Após ter atingido a temperatura de 500°C o sistema permaneceu nesta condição por 1 hora. Em seguida, o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético por tempo adicional de 1 hora.

Os materiais preparados foram caracterizados pelas técnicas de: Espectrofotometria de Absorção Atômica (AA), Adsorção Física de N₂ pelo método BET, Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Estudo Cinético de Adsorção

A técnica adotada foi o método de imersão em banho finito. Os testes foram realizados em erlenmeyers de 50 mL de capacidade, com tampa de teflon, contendo 40 mL de solução e 0,8 g de adsorvente, respeitando a razão de 50/1 entre o volume da mistura modelo e massa de adsorvente. A concentração de enxofre foi de 200 ppm, a partir do tiofeno, usando-se como solvente o iso-octano. O conteúdo do erlenmeyer foi mantido em agitação constante de 600 rpm por 10 horas a temperatura ambiente (29°C).

Foram retiradas alíquotas de 1 mL para análise no cromatógrafo a gás nos intervalos de tempo de 0,5, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 480, e 600 minutos, para que fosse obtida a curva da quantidade adsorvida de enxofre, em função do tempo a fim de se avaliar o tempo de saturação. As alíquotas foram filtradas com filtro micropore e analisadas no cromatógrafo a gás - Varian CP 3800 dotado de um injetor frontal, um detector de pulso fotométrico de chama (PFPD) e uma

coluna de 95 % polidimetilsiloxano-5% fenol (30m x 0,25mm x 0,25 μ m) para separar os componentes a serem analisados.

Resultados e Discussão

No procedimento de escolha de adsorventes seletivos para a remoção de enxofre da mistura modelo de combustível foram aplicados métodos de caracterização e desenvolvidas experimentos cinéticos.

Caracterização dos Adsorventes

Espectrofotometria de Absorção Atômica:

Análise por Espectrofotometria de Absorção Atômica do adsorvente CoMCM-41 apresentou teor de cobalto de 4,5%, bem próximo ao valor teórico de 5%. Este resultado mostra que a incorporação do cobalto no MCM-41 foi bastante eficiente.

Difração de Raios X

As figuras 1 e 2 apresentam os difratogramas obtidos para os materiais preparados, MCM-41 e CoMCM-41, após calcinação.

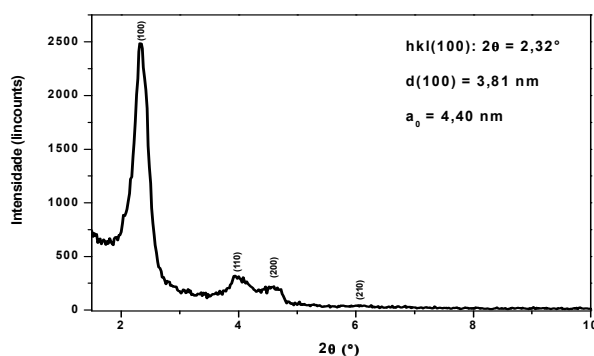


Figura 1 – Difratograma do MCM-41 calcinado

Os materiais sintetizados apresentaram padrão de raios-X compatíveis com o apresentado na literatura para o MCM-41 (BECK et al., 1992).

Através do difratograma representado pela figura 1 verifica-se a presença do plano (100) é compatível com padrão da MCM-41, além da presença dos planos (110), (200) e (210) característicos de um material bem organizado.

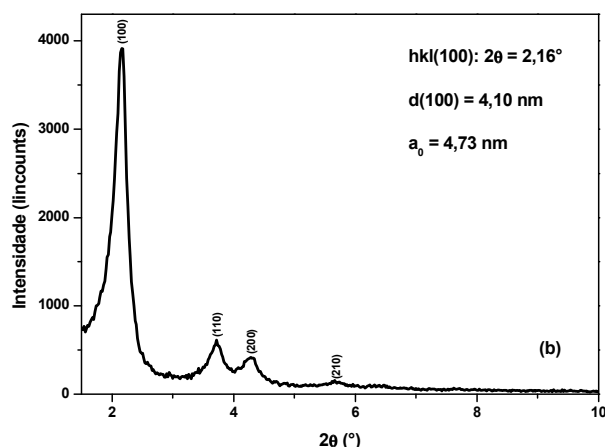


Figura 2 – Difratoograma do CoMCM-41 calcinado

Comparando os difratogramas do MCM-41 (figura 1) e do CoMCM-41 (figura 2) verifica-se a presença do plano (100) em ambos os materiais, além da presença dos planos (110), (200) e (210) característicos de um material bem organizado. A presença destes picos característicos indica que a incorporação de cobalto não comprometeu a ordem estrutural. Observa-se que o difratograma da amostra modificada com cobalto é similar ao difratograma padrão da MCM-41, exceto pelas posições e intensidades do pico (100).

Adsorção de Nitrogênio (BET)

As figuras 3 e 4 apresentam as isotermas de adsorção de N₂ para os adsorventes MCM-41 e CoMCM-41, características de materiais mesoporosos.

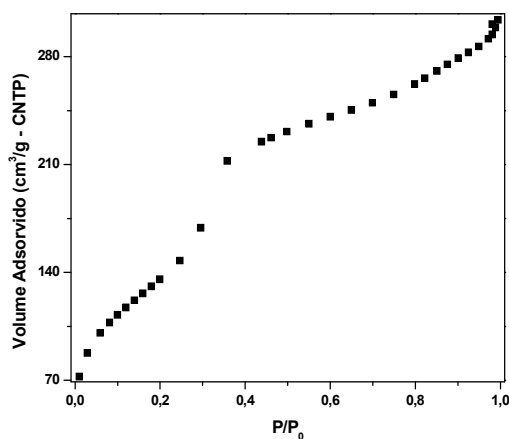


Figura 3 – Isotherma de adsorção de N₂ para o MCM-41.

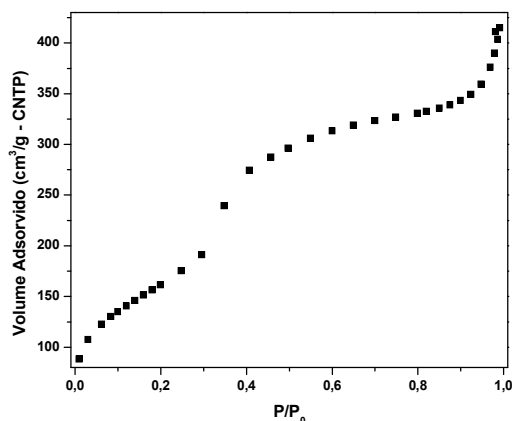


Figura 4 – Isoterma de adsorção de N₂ para o CoMCM-41.

Analisando essas figuras observa-se que o CoMCM-41 adsorve maior volume de N₂ que o MCM-41, sugerindo que este material possui maior área superficial que o MCM-41, assim como maior diâmetro médio de poros e volume de poros, como pode ser evidenciado na Tabela 1.

Tabela 1. Resultados da caracterização textural dos adsorventes

Adsorvente	Área BET (m ² /g)	Diâmetro de poro BET (Å)	Volume de mesoporos (cm ³ /g)
MCM-41	497,41	36,49	0,5167
CoMCM-41	616,73	42,14	0,5733

A maior área superficial apresentada pelo adsorvente CoMCM-41 em relação à do MCM-41, era esperada, pela análise dos difratogramas, uma vez que o CoMCM-41 apresenta intensidade do pico característico (100) maior que a do MCM-41, o que sugere maior grau de organização deste material.

Avaliação Experimental da Cinética de Adsorção do Tiofeno

O contato líquido-sólido entre as soluções de tiofeno foi realizado, nesta etapa do trabalho, com o adsorvente CoMCM-41, realizado sob agitação do meio com a tomada de amostras em diferentes tempos de operação à temperatura ambiente (29°C). A escolha desse adsorvente para iniciar os estudos cinéticos ocorreu devido ao resultado da caracterização dos materiais preparados

A figura 5 mostra o perfil de concentração de enxofre (tiofeno) para a fase líquida.

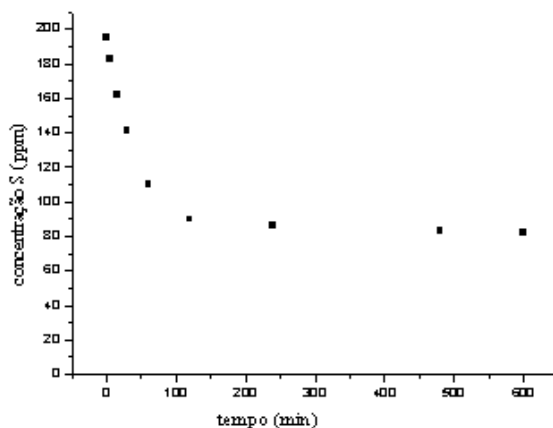


Figura 5 - Cinética de adsorção de enxofre em CoMCM-41 em fase líquida. $C_0 = 200\text{ppm}$, $T = 29^\circ\text{C}$, $V_L = 40\text{mL}$, $m_{\text{ads}} = 0,8\text{g}$, sob agitação de 600 rpm.

Através da figura 5, que representa a cinética utilizando o adsorvente CoMCM-41, nota-se que o equilíbrio foi atingido em torno dos 150 minutos de contato fluido-sólido. Como a área de mesoporos é grande observa-se neste perfil uma capacidade adsortiva de aproximadamente 60%.

A figura 6 apresenta a curva cinética de adsorção de enxofre (tiofeno) empregando-se o adsorvente CoMCM-41 preparado. Observa-se que a capacidade de adsorção ficou em torno de 0,59 mg de enxofre/ g de adsorvente.

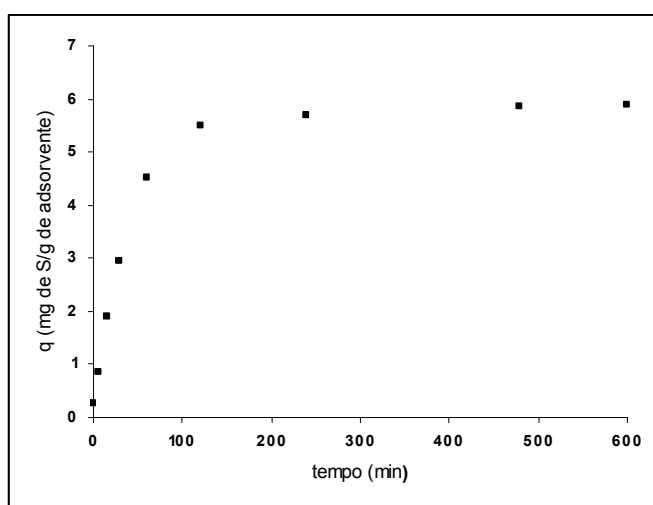


Figura 6- Cinética de adsorção de enxofre em CoMCM-41 em fase sólida. $C_0 = 200\text{ppm}$, $T = 29^\circ\text{C}$, $V_L = 40\text{mL}$, $m_{\text{ads}} = 0,8\text{g}$, agitação de 600 rpm.

Observa-se que a capacidade de adsorção do CoMCM-41 ficou em torno de 5,9. (mg de enxofre/ g de adsorvente), evidenciando que a incorporação de cobalto, influenciando nas propriedades texturais, pode aumentar a capacidade de adsorção de tiofeno, na mistura modelo combustível utilizada. Testes com o adsorvente MCM-41 estão sendo realizados a fim de comparar os materiais preparados.

Conclusão

Diante da necessidade da diminuição do teor de enxofre presente nos combustíveis, a adsorção surge como alternativa para complementar o processo de hidrodesulfurização sem o comprometimento de sua octanagem.

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados, dois adsorventes MCM-41 e CoMCM-41 com razão teórica Si/Co de 20 obtendo-se a incorporação de cobalto desejada sem comprometimento da estrutura. O adsorvente CoMCM-41 foi avaliado com relação à capacidade de remoção de enxofre, por adsorção, através de estudos cinéticos em sistema de banho finito, utilizando-se uma mistura modelo iso-octano/tiofeno obtendo-se aproximadamente 60% de remoção de tiofeno para o adsorvente CoMCM-41, com capacidade máxima de adsorção, $q = 5,9$. Estes resultados evidenciam que o MCM-41 preparado com incorporação de cobalto pode ser promissor na remoção de compostos sulfurados presentes em combustíveis.

Agradecimentos

PRH-28/ANP/MCT, CENPES-PETROBRAS, LPC (Laboratório de Processos Catalíticos)/UFPE

Referências Bibliográficas

BATES, D. V. *The Effects of Air Pollution on Children, Environmental Health Perspectives*, Vol. 103, Supplement 6, p. 49-53, September 1995.

BECK, D. W.; *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*, John Wiley and Sons, Inc., New York, Malabar, Flórida, 1974

BRITO, D. F.; SILVA, E. F. B.; PEREIRA, F. A. R.; RODRIGUES, D. P.; MACHADO, M. C. N.; SILVA, M. A.; SIMÕES, V.; CARVALHO, M. W. N. C.; BARBOSA, C. M. B. M.; SOUZA, A. G.; *Resumos do 6º Encontro Brasileiro de Adsorção*, Maringá, Brasil, 2006

DETONI, C.; CONCEIÇÃO, L.; MIGNONI, L. M.; PERGHER, S. B. C.; *Resumos da 29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 2006

MA, X.; SUN, L.; SONG, C.; A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. *Catalysis Today*. 2002, pp. 107-116.

SONG, C. *Am. Catal. Today* 86. 2003, 211.

SOUZA, A. G.; *Resumos do 6º Encontro Brasileiro de Adsorção*, Maringá, Brasil, 2006.

WHITEHURST, D. D.; KNUDSEN, K. G.; WIWEL, P.; ZEUTHEN, P.; *Resumos da ACS 219th National Meeting*, San Francisco, EUA, 2000.

YANG, R. T.; HERNÁNDEZ-MALDONADO, A. J.; YANG, F. H.; *Science* 2003, 301, 79