

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



TÍTULO DO TRABALHO:

Rejeito de xisto como adsorvente de compostos sulfurados.

AUTORES:

Renata M. Braga, Rodrigo C. Santiago, Dulce M. de A. Melo, Marcus A. F. Melo, Joana M. F. Barros e Julio C. O. Freitas.

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a 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.

REJEITO DE XISTO COMO ADSORVENTE DE COMPOSTOS SULFURADOS

Abstract

The concern with control of the reduction of pollution caused by emissions of sulfur compounds as well as the problems caused by these compounds in some products and effluents, such as natural gas and produced water is increasing, leading to a greater need for search new routes for removal of sulfur, using new methods and alternative materials. The research aimed at reducing the complexity of some conventional processes such as hydrodesulfurization, which are costly due to high investments in plants and the catalysts used. This study characterizes and assesses the schist, waste generated by oil shale retort process for its use as adsorbent for sulfur compounds, using thiophene as a test molecule. The characterization techniques were used: X-ray fluorescence, thermogravimetric, X-ray diffraction, surface analysis by the BET method. Analyses of adsorption were performed in a micro reactor and the concentrations of thiophene were analyzed by gas chromatography. The results showed that the waste shale is favorable for the removal of thiophene adsorption capacity with more than 90%.

Introdução

A presença de compostos sulfurados e seus derivados no petróleo causa diversos problemas, como aumento da taxa de corrosão de equipamentos e tubulações, envenenamento de catalisadores empregados no tratamento catalítico, além desses compostos liberarem dióxido de enxofre (SO_2), um dos principais poluentes atmosféricos e responsável pelas chuvas ácidas [1]. Assim, regulamentações ambientais internacionais estabeleceram a redução do teor de enxofre nos combustíveis para 10 ppm (Coelho, J. A, 2009).

Atualmente as refinarias utilizam o processo de hidrodessulfurização (HDS) para a remoção de compostos de enxofre presentes no óleo cru e nas correntes de refino. Estes são convertidos a H_2S e hidrocarbonetos, em leitos catalíticos de NiMo ou CoMo em condições de altas pressões e temperaturas e elevado consumo de hidrogênio (BARBOSA C. M. B. M, 2005). Estes parâmetros impõem limitações para os processos de HDS devido ao alto consumo de H_2 , energia e catalisadores de cobalto e molibdênio, ocasionando alto custo.

Os compostos de enxofre presentes no petróleo e derivados são principalmente os sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados, benzotiofeno e dibenzotiofenos. A maioria desses compostos podem ser removidos pelo processo de HDS, porém compostos que contém o átomo de enxofre fechado em cadeias laterais, como o tiofeno e seus derivados, dificultam o hidrotratamento.

Processos alternativos visando a redução de compostos sulfurados vêm sendo pesquisados, buscando geração de produtos menos agressivos à natureza e a custos mais baixos que os da HDS. O processo de adsorção com a utilização de zeólitas e carvões ativados, materiais que possam adsorver compostos de enxofre, tem se mostrado de alta eficiência e baixo custo (BARBOSA C. M. B. M, 2005)

A eficiência da dessulfurização é principalmente determinada pelas propriedades do adsorvente: sua capacidade de adsorção, seletividade para os compostos organossulfurados, durabilidade e regenerabilidade.

Metodologia

A amostra de xisto retornado foi coletada na Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto (UN-SIX), localizada em São Mateus do Sul-PR, e fornecidas ao Laboratório de Tecnologia Ambiental pelo Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES/PETROBRÁS), localizado no estado do Rio de Janeiro. A amostra apresentou granulometria menor que 200 *mesh* (75 μm) e foi utilizada sem nenhum tratamento prévio, com objetivo de reduzir o custo do processo de adsorção, aumentando assim a possibilidade da utilização deste adsorvente em processos industriais.

Caracterização do adsorvente

A análise química do rejeito de xisto retornado foi realizada através de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDX) em um equipamento Shimadzu, modelo EDX-820. A análise térmica foi realizada em uma balança da Shimadzu DTG-60 sob atmosfera dinâmica de nitrogênio de 50 mL min⁻¹ na faixa de temperatura de 30 a 800 °C com razão de aquecimento de 10°C min⁻¹, utilizando massa de aproximadamente 5 mg depositada em um porta amostra de platina. A difração de raios X dos pós adsorventes foi conduzida em um equipamento da Shimadzu XRD-7000, utilizando a radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) obtida por 30 kV em corrente de filamento de 30 mA. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 5 a 80° com velocidade de 2° min⁻¹ com passo de 0,02 graus. A área superficial específica foi obtida através da adsorção física de N₂ no adsorvente utilizado, realizada pelo método *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) em um equipamento da QUANTACHROME NOVA 2000. A massa da amostra utilizada foi de 0,15 g e o nitrogênio foi o adsorbato utilizado. O diâmetro e o volume de poros foram obtidos pelo método *Barret-Joyner-Halenda* (BJH). As amostras foram degaseificadas por 3 horas a 300 °C para remoção de qualquer material fisiossorvido na sua superfície e interior dos poros.

Ensaio de adsorção

Os ensaios de adsorção de tiofeno foram realizados em um aparato experimental composto por um micro reator do tipo U de borossilicato, onde 100 mg do adsorvente foi suportado através de uma lâmina de vidro, que impediu o seu deslocamento com a passagem do fluxo contínuo de N₂, a temperatura ambiente e pressão de 1atm. O reator foi conectado, através de uma linha de aço inox aquecida a 120°C, a um cromatógrafo a gás VARIAN (Modelo CP 3800), equipado com uma válvula automática de injeção de amostras gasosas. O sistema de detecção cromatográfica utilizado foi o PFPD (*Pulsed Flame Photometric Detector*), seletivo a enxofre. O gás de arraste utilizado no sistema foi o N₂ (99,999% de pureza), o qual foi introduzido em um tubo de permeação dentro do saturador para arrastar os vapores de tiofeno até o micro reator contendo o adsorvente, com vazão de aproximadamente 30 mL/min. A separação e identificação dos adsorbatos foi realizada em uma coluna do tipo VF5 MS, com diâmetro de 0,25mm, comprimento de 30m e espessura de 0,25 μm da fase estacionária. O sistema automático de injeção das amostras gasosas foi pré-programado para realizar análises (corridas) dos adsorbatos em intervalos de 4 minutos. A identificação e quantificação dos analitos foram realizadas através do *software* Galaxie, baseado na comparação entre o tempo de retenção do padrão de tiofeno previamente injetado e os tempos de retenção do tiofeno nos cromatogramas das análises realizadas.

O percentual de remoção de Tiofeno foi calculado através da diferença entre a concentração inicial de tiofeno e a concentração do tiofeno após o contato com o adsorvente, ambas através de análise cromatográfica.

Resultados e Discussão

Os resultados de algumas propriedades físicas do xisto retornado são apresentados na Tabela 1. Os valores da densidade real das amostras de xisto retornado foram calculados considerando a densidade do etanol $0,79991 \text{ g cm}^{-3}$ a 25°C . Em relação à área superficial, o xisto retornado apresenta um valor relativamente baixo quando comparado aos encontrados em alguns aluminossilicatos utilizados como adsorventes, como, por exemplo: montmorilonita ($150\text{-}180 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e zeólita 300-800 ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$). Entretanto, apresenta valor de área superficial relativamente alto em relação a outros adsorventes não convencionais como siderita ($2,67 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Erdem & Ozverdi, 2005), diatomita ($3,3 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Khraisheh; Al-Degs; Mcminn, 2004) e dolomita ($0,14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Karaca et al., 2004); e valores no intervalo dos encontrados na ilita ($50\text{-}100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Aguiar; Novaes; Guarino, 2002), argilomineral predominante nos xistos piro e betuminosos. Porém, a área superficial só possui importância relevante quando o fenômeno de adsorção envolvido é de natureza física, quando a superfície de contato influi significativamente no processo adsorptivo (Santiago, 2009).

Em relação à porosidade, todas as amostras apresentam diâmetro dos poros na faixa intermediária atribuída a mesoporos ($20 \text{ a } 500 \text{ \AA}$). A análise granulométrica da fração menor que $75 \text{ }\mu\text{m}$ revelou diâmetro médio de partícula de $17,56 \text{ }\mu\text{m}$.

Tabela 1. Propriedades físicas do xisto retornado.

Propriedades físicas	Valores
Densidade aparente (g cm^{-3})	0,972
Densidade real (g cm^{-3})	1,139
Área superficial específica (m^2g^{-1})	65,08
Volume total de poro ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	0,058
Diâmetro médio de poro ($\text{\AA}$)	35,92

O resultado da análise química do xisto retornado, apresentado na Tabela 2, mostra a presença de elevado teor de silício, devido o quartzo ser um dos principais constituintes dos materiais argilosos (ilita, clorita, caulonita, etc.) que compõe o xisto. A composição química deste adsorvente consiste de óxidos ácidos, básicos e anfóteros que asseguram, na superfície do material, grupos ativos que possibilitam a retenção de compostos orgânicos e íons metálicos.

Tabela 2. Composição química do xisto retornado.

Óxido	Composição (%)
SiO_2	40,468

Al_2O_3	21,780
Fe_2O_3	10,868
CaO	10,804
K_2O	6,754
FeS_2	6,320
TiO_2	1,789
MnO	0,326
V_2O_5	0,310
Outros	0,58
Total	100

As curvas termogravimétricas apresentam perda de água relativa à umidade e água intercalada entre as camadas 2:1 e mistas das frações dos argilominerais presentes nas amostras na faixa de temperatura de até 240 °C. A partir de 400 °C ocorrem tanto a queima do rejeito orgânico remanescente do xisto retornado como a queima da pirita (FeS_2); e a partir de 550 °C, ocorre desidroxilação da fração dos argilominerais.

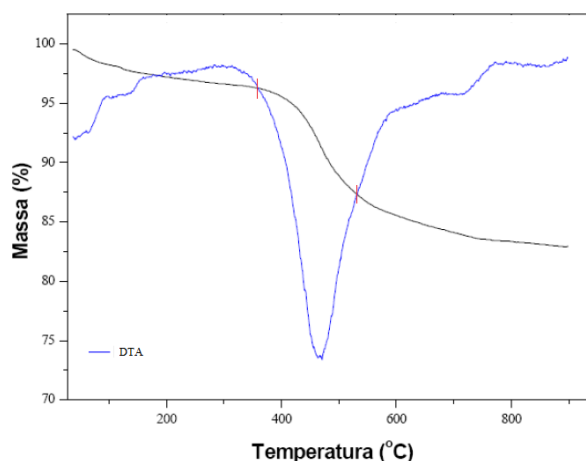


Figura 1. Curva termogravimétrica do adsorvente xisto retornado (Pimentel, 2005).

O difratograma da amostra de xisto retornado, Figura 2, foi obtido para identificação dos principais minerais presentes na amostra. Sendo identificada a presença de quartzo (Q), pirita (P), feldspato plagioclásio (F), gipsita (G), argilominerais de camada mista (2:1 CM) como ilita (I) e montmorilonita (M). Verifica-se, também, que os picos referentes ao quartzo 20,93 e 26,7 θ (4,24 e 3,34 Å) são mais intensos comparados com as outras reflexões, confirmando a quantidade considerável de sílica nas amostras de xisto.

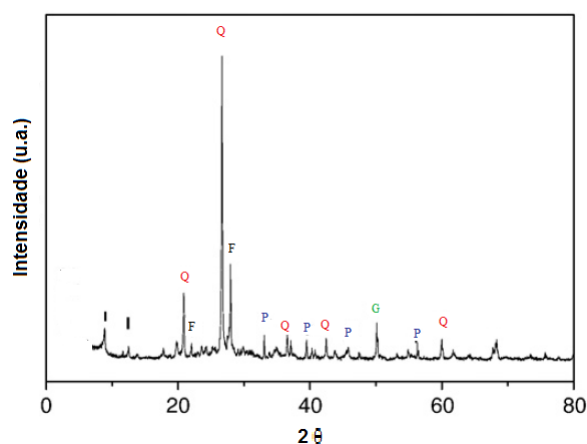


Figura 2. Difratoograma de raios X do adsorvente xisto retornado.

A existência de grupos funcionais é de fundamental importância para estudos de adsorção, uma vez que muitos deles atuam como sítios ativos para os compostos a serem adsorvidos.

Neste trabalho, os grupos funcionais na superfície das amostras de xisto retornado foram identificados através dos espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Figura 3. As bandas largas na região entre 3404 e 3627 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento O-H de grupos hidroxílicos e de água livre e associada (Khraisheh; Al-Degs; McMinn, 2004). A presença dessas bandas, demonstram que pelo menos uma porção significativa dos argilominerais não sofreu perda de água de constituição durante o processo de retortagem. O pico em 3627 cm^{-1} pode ser atribuído à ligação Al-OH (Van der Marel, 1996). A banda em 2959 representa a vibração do grupo alifático CH_3 (Haberhauer, 1988). Esta banda é atribuída à presença de matéria orgânica

Outra banda que também confirma a presença da matéria orgânica é o pico em 676 cm^{-1} , atribuída a deformação fora-do-plano do grupo C-H. A presença de argilominerais e quartzo na amostra são evidenciados pelo estiramento da ligação Si-O e Si-O-Si, em aproximadamente 1099 e 1021 cm^{-1} , vibrações assimétricas Si-O em 1423 cm^{-1} ; e um duplete próximo a 800 cm^{-1} (798 e 787 cm^{-1}), atribuído a deformação δOH da ligação Si-OH (Davidovits, 1984). O pico em 1634 cm^{-1} pode ser atribuído às vibrações C=O dos carboxilatos (νCO), proveniente da matéria orgânica. Pode-se dizer, portanto, que essa variedade de grupos faz do xisto retornado um adsorvente potencial

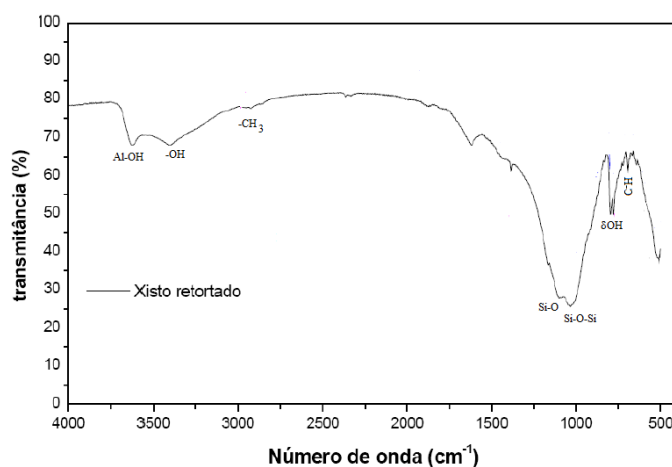


Figura 3. Espectro de absorção na região do infravermelho do adsorvente xisto retornado.

Os resultados dos ensaios de adsorção de tiofeno são apresentados na Figura 4. A concentração inicial de tiofeno utilizada nos testes foi de aproximadamente 25 ppm, arrastado pelo fluxo de N₂ em um tubo de permeação. O xisto retornado apresentou capacidade máxima de remoção de Tiofeno nos primeiros 12 minutos, sendo capaz de remover 95 % desse composto presente na corrente gasosa, reduzindo a concentração de tiofeno de 22 ppm para 1,06 ppm. Após 250 min de ensaio o xisto tem a sua capacidade reduzida para 28% de remoção, quando se tem início o processo de saturação do adsorvente.

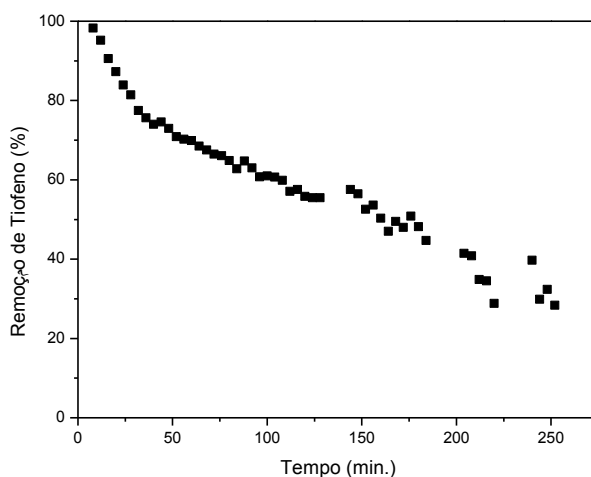


Figura 4. Remoção de Tiofeno em corrente gasosa através do uso de xisto retornado.

Conclusões

Os resultados de caracterização mostram o potencial na eficiência de adsorção do xisto retornado para diversos compostos, devido à heterogeneidade em sua composição, tornando-o um adsorvente promissor, podendo, inclusive, ser aplicado industrialmente em processos para remoção de compostos sulfurosos de diferentes matrizes como, por exemplo, combustíveis, águas produzidas da indústria petrolífera e gás natural. O ensaio de adsorção realizado com a molécula sonda (tiofeno) mostrou eficiência elevada de remoção (superior a 90%) pelo rejeito, mesmo à concentração relativamente alta, quando comparada às concentrações dos compostos sulfurosos presentes nesses fluidos, comprovando a aplicabilidade do xisto retornado no processo de adsorção.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Tecnologia Ambiental (LabTam – UFRN) e ao CNPq e à ANP pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

COELHO, J. A. *et al.* Estudo de equilíbrio de adsorção de compostos sulfurados em carbono ativado através da cromatografia em headspace. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009.

BARBOSA, C. M. B. M. *et al.* **Adsorção de Tiofeno e Propanotiol Utilizando Zeólitas Y Trocadas com Metais de transição.** In: III Congresso Brasileiro De P & D Em Petróleo E Gás, Salvador., 2005

SANTIAGO, R. C. **Rejeito de Xisto como Adsorvente para Remoção de Fenol em Águas Produzidas na Indústria de Petróleo.** Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

PIMENTEL, P. M. **Remoção de metais pesados em águas produzidas usando xisto retornado como adsorvente.** Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Centro de Ciências Exatas e da Terra, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005.

ERDEM, M.; OZVERDI, A. **Lead adsorption from aqueous solution onto siderite,** Separation and Purification Technology, v. 42, n. 3, p. 259-264, 2005.

KARACA, S; GÜRSER, A.; FJDER, M; AÇIKYILDIZ, M. **Kinetic Modeling of liquidphase adsorption of phosphate on dolomite.** Journal of colloid and Interface Science, v. 277, p. 257-263, 2004.

KHRAISHEH, M. A. M.; AL-DEGS, Y. S.; MCMINN, W. A. M. **Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite.** Chemical Engineering Journal, v. 99, p. 177–184, 2004.

HABERHAUER, G.; RAFFERTY, B.; STREBL, F.; GERZABEK, M. H. **Comparison of the composition of forest soil litter derived from three different sites at various decompositional stages using FTIR spectroscopy.** Geoderma, v. 83, p. 331-342, 1988.