

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



TÍTULO DO TRABALHO:

MODELAGEM CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DA PEROVSKITA $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ NA REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES EM QUEROSENE DE AVIAÇÃO (QAV)

AUTORES:

SILVA R. L. da, CHAGAS F. G. G. N. das, SCHULER, A. R. P., BARBOSA, C. M^a. B.

e-mail: rlsscagm@gmail.com, celmy@ufpe.br

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Pernambuco – Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Produção de Catalizadores e Adsorventes (LPCA).

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.

MODELAGEM CINÉTICA E DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DA PEROVSQUITA $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ NA REMOÇÃO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS PRESENTES EM QUEROSENE DE AVIAÇÃO (QAV)

Abstract

The naphthenic acids are responsible for corrosion in the liquid phase during the refining process, causing problems in the final product quality. The naphthenic acid corrosion is one of the topics of greatest interest in the oil industry. The naphthenic acids are removed through various applications. The adsorption process has the advantage of being able to recover the organic acids, thus, no formation of waste pollutants, contributing to the environment (ANP, 2010).

In this work we used the modeling of the adsorption isotherm of naphthenic acid to the adsorbent $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ and to model kinetic model was employed, which allows the external mass transfer in the film as the controlling step due to the characteristics of the system Concerning the properties of the solvent and agitation. The model presented by BET Brunauer et al. (1938), assumes the hypotheses put forward by the Langmuir mechanism, however it was developed to explain the multilayer adsorption. The adsorption equilibrium isotherm was obtained by fitting Equation 01 to experimental data it was used for routine *nlinfit* program MATLAB 7.3. This routine performs curve fitting by nonlinear regression to fit the experimental data of the BET equation for type III isotherms.

Introdução

Os ácidos naftênicos são os responsáveis pela corrosão em fase líquida durante o refino, causando problemas na qualidade do produto final. A corrosão por ácidos naftênicos é um dos temas de maior interesse na indústria do petróleo. Os ácidos naftênicos são removidos através de várias aplicações. O processo de adsorção tem a vantagem de ser capaz de recuperar os ácidos orgânicos, assim, não há formação de resíduos poluentes, contribuindo para o meio ambiente (ANP, 2010).

Neste trabalho empregou-se a modelagem da isoterma de adsorção do ácido naftênico para o adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ e para a modelagem cinética empregou-se o modelo que admite a transferência de massa externa no filme como etapa controladora, devido às características do sistema, relativas às propriedades do solvente e da agitação. O modelo BET apresentado por Brunauer et. al., (1938), assume as hipóteses apresentadas pelo mecanismo de Langmuir, (1916), entretanto ela foi desenvolvida para explicar a adsorção multicamada. A isoterma de equilíbrio de adsorção foi obtida pelo ajuste da Eq.01 aos dados experimentais obtidos, para isso utilizou-se a rotina *nlinfit* do programa MATLAB 7.3. Esta rotina realiza o ajuste de curvas por regressão não linear para o ajuste dos dados experimentais a equação de BET para isotermas do tipo III.

Metodologia

Foi considerado um modelo de força motriz linear, no qual o transporte de massa se deve à existência de um gradiente de concentração. Para o balanço de massa na fase fluida considerou-se a (Eq.02), enquanto que na fase sólida o balanço de massa é dado pela (Eq.03) (NASTARAN et. al., 2010).

$$q = \frac{q_s b C}{(C_s - C) \left[1 + (b - 1) \frac{C}{C_s} \right]} \quad \text{Eq. (01)}$$

$$\frac{dC}{dt} = k_L a (C_s - C) \quad \text{Eq. (02)}$$

$$\rho \frac{dq}{dt} = -k_L a (C - C_s) \quad \text{Eq. (03)}$$

k_L é o coeficiente global de transferência de massa, a é a superfície interfacial do adsorvente e C_s a concentração na superfície do adsorvente (Concentração do sorbato). Este modelo admite um mecanismo combinado de transferência de massa. Admitiu-se que ocorreu equilíbrio instantâneo na superfície do poro do adsorvente, desta forma, assim que a molécula do adsorbato chega à entrada do poro ele atinge o equilíbrio. Com isso a concentração do sorbato C_s foi determinada para o material. A isoterma será representada a seguir pela (Eq. 04) da seguinte forma: (RUTHVEN et.al., 1997).

$$q = f(C_s) \quad \text{Eq. (04)}$$

Sendo assim, a taxa de adsorção pode ser dada por:

$$\frac{dq}{dt} = g(C_s) \frac{dC_s}{dt} \quad \text{Eq. (05)}$$

Para um sistema adsortivo vale a seguinte Equação:

$$q = \frac{C_0 - C}{\rho} \quad \text{Eq. (06)}$$

A (Eq.06) relaciona a concentração inicial na fase líquida C_0 com a relação massa de adsorvente/volume de solução e as concentrações na fase sólida e líquida em um dado instante de tempo, q e C , respectivamente. Ela também pode ser representada como:

$$C = C_0 - \rho q \quad \text{Eq. (07)}$$

Substituindo as (Eq.05 e 06) na (Eq.03) e realizando uma manipulação obtêm-se a equação de balanço de massa para o sistema adsortivo n-dodecano/ácido n-dodecanóico com material do tipo $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$.

$$\frac{dC_s}{dt} = \left(\frac{-k_L a}{\rho} \right) \left[C_s - C_0 + \left(\frac{m_{ads}}{V_L} \right) f(C_s) \right] \left(\frac{1}{g(C_s)} \right) \quad \text{Eq. (08)}$$

Esta equação obtém como solução o perfil de concentração na superfície do adsorvente, a partir deste perfil pode-se obter o perfil de concentração na fase sólida e no seio da fase líquida através do emprego das (Eq.04 e 07), respectivamente. A solução deste problema exige que a equação de balanço seja representada desta forma uma vez que a relação entre as concentrações na fase sólida e na superfície do adsorvente é dada pela isoterma representada pela (Eq.02). Esta equação só permite a obtenção da concentração na superfície do adsorvente a partir da concentração na fase sólida através do emprego de um método numérico para a solução de equações não lineares, tais como o método da bisseção ou de Newton, por exemplo. (SCOTT et.al., 2008).

Para se estimar parâmetros de transporte de massa podem-se empregar métodos experimentais ou correlações, entretanto deve-se ter um conhecimento prévio das características do sistema. Levando em consideração que este trabalho é pioneiro, no tocante ao emprego desses materiais para adsorção de ácidos naftênicos utilizou-se um método numérico de otimização da solução da equação diferencial

ordinária de primeira ordem representativa do balanço de massa do sistema aos dados experimentais da cinética de adsorção para o adsorvente. Para a realização desta otimização definiu-se uma função objetiva dada pelo quadrado da diferença entre a solução da (Eq.08) e os dados experimentais (Eq.09) (SHEN et al., 2010).

$$f(kLa) = \sum_{i=1}^N (C_{calc} - C_{exp})^2 \quad \text{Eq. (09)}$$

C_{calc} e C_{exp} são as concentrações calculadas e experimentais, respectivamente. Neste caso a função objetiva é uma função de uma variável, que é o parâmetro a ser ajustado.

Esta otimização foi realizada no programa *MATLAB 7.3*, empregando a rotina *fminbnd*, a qual tem como entradas o perfil de concentração experimental, uma rotina para resolver a (Eq.08) (foi empregada a rotina *ode45*, a qual se baseia em um método *Runge-Kutta*), as variáveis de operação do sistema (concentração inicial de ácido naftênico, massa de adsorvente e volume de solução) e retorna o parâmetro otimizado.

Resultados e Discussão

1. Modelagem matemática

A seguir são apresentados os resultados obtidos na modelagem matemática da cinética e do equilíbrio de adsorção da acidez da mistura modelo de n-dodecano/ácido dodecanóico no adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$. Verificou-se um bom ajuste dos dados experimentais aos modelos cinéticos e de equilíbrio propostos, fazendo-se uso do programa *MATLAB 7.3*.

1.1. Modelagem matemática do equilíbrio de adsorção

Através da (Eq.01) foram encontrados os valores da capacidade máxima de remoção do ácido naftênico (q_s), o parâmetro de afinidade entre o adsorbato e a superfície do adsorvente (b), Concentração de saturação do sólido adsorvente (C_s). Estes valores estão relacionados na Tabela 1 e foram comparados com os resultados apresentados por Silva (2007).

Tabela 1: Parâmetros obtidos a partir do modelo de BET para o equilíbrio de adsorção.

Adsorvente	q_s (g _{ác.} /g _{ads})	b	C_s (g _{ác.} /mL)	Ajuste (R^2)
$\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$	1,7671	0,0428	0,0216	0,99565

Os parâmetros obtidos pelo ajuste são consistentes. Como já explicado antes o parâmetro q_s é a concentração do ácido na fase sólida ocorrendo na monocamada, para o $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ é maior do que o valor da capacidade máxima de adsorção do material, contradizendo resultados encontrados por Silva, (2007), cujos valores de q_s foram menores do que os valores da capacidade máxima de adsorção. Tal comportamento pode ser explicado pela modelagem matemática, onde existe uma distinção em relação à proposta por Silva, (2007), no qual além de ser mais simples no sentido de ter um menor número de parâmetros de entrada, a modelagem do presente trabalho considerou uma isoterma do tipo III e não do tipo IV.

Este comportamento também deveria ser esperado se fosse levado em consideração o valor do parâmetro b , o qual é uma medida do grau de afinidade entre o adsorbato e a superfície do adsorvente,

isto é, na monocamada. O ajuste entre o modelo e os dados experimentais foi bastante satisfatório, tendo apresentado uma correlação linear de 99,6%, visto que o ajustamento apresentado por Silva, (2007) foi de 98,82%.

A Figura 01 mostra que o modelo da força linear motriz para o equilíbrio de adsorção do $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ e a curva de equilíbrio de adsorção da mistura modelo de n-dodecano/ácido dodecanóico com o adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ são semelhantes, em outras palavras o modelo se aproximou de maneira satisfatória à curva de equilíbrio de adsorção.

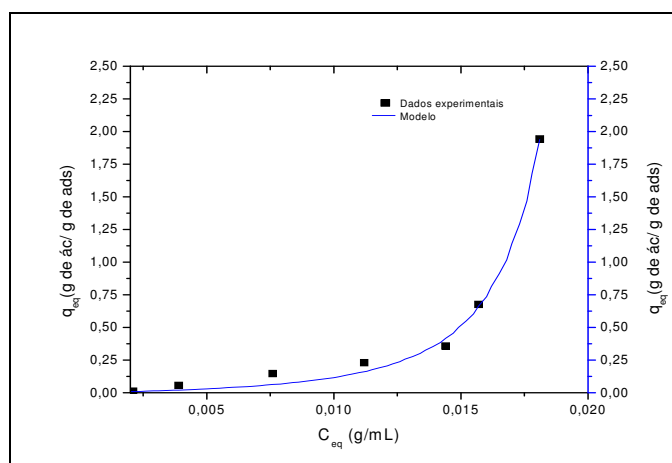


Figura 01: Curva de equilíbrio de adsorção do ácido dodecanóico com o adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ versus o modelo da força linear motriz.

1.2. Modelagem matemática da cinética de adsorção

Os gráficos obtidos do modelo junto com os dados experimentais foram plotados nas Figuras 02 e 03 para o adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$. O coeficiente global de transferência de massa $2,38 \times 10^{-6}$ cm/seg. foi obtido da aplicação do modelo da força motriz linear para a cinética de adsorção do ácido dodecanóico em n-dodecano com o adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ e comparados com os resultados de Silva (2007) que foram $3,53 \times 10^{-6}$ cm/seg. e $2,12 \cdot 10^{-6}$ cm/seg., para o MCM-41 e MgMCM-41, respectivamente. Pode-se observar que os valores estão dentro da mesma ordem de grandeza.

Foi encontrado o valor do coeficiente global de transferência de massa, com $C_0 = 0,00225$ g/mL, e os respectivos ajustes do perfil de concentração e da capacidade adsorptiva através do modelo de BET para o adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$. Estes valores estão relacionados na Tabela 14.

Tabela 2: Parâmetros obtidos a partir do modelo de BET para a cinética de adsorção.

C_0 (g/mL)	k_{La} (s^{-1})	Ajuste (R^2)	
		Perfil de Concentração	Curva da capacidade adsorptiva
0,00225	0,0155	0,99922	0,99058

Pelas Figuras 02 e 03 verifica-se que o modelo proposto para a cinética de adsorção satisfaz a curva cinética da mistura modelo n-dodecano/ácido dodecanóico com o adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$.

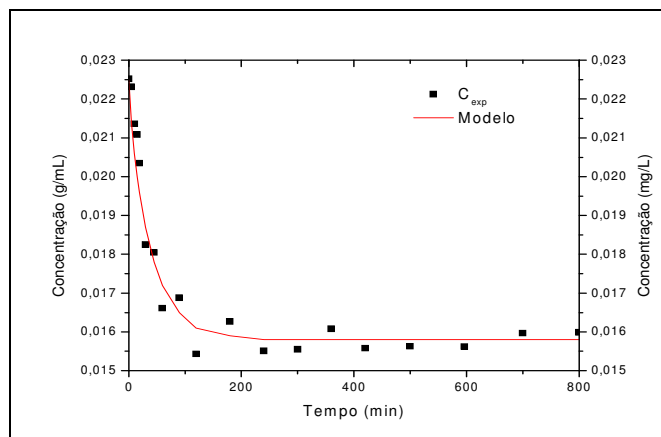


Figura 02: Curva cinética de adsorção para o $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ versus o modelo da força linear motriz

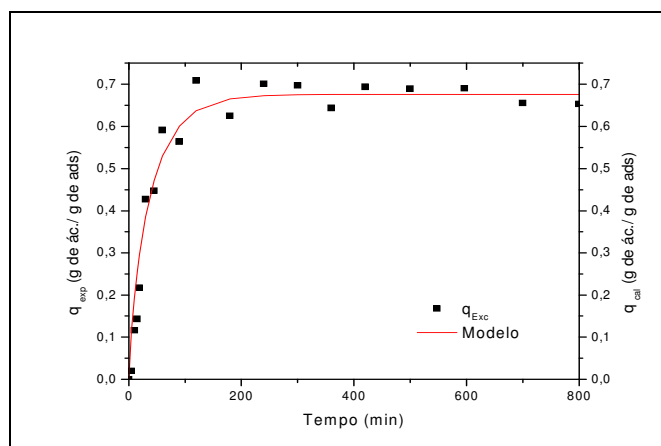


Figura 03: Curva cinética da capacidade de adsorção para o $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ versus o modelo da força linear motriz

Conclusões

A isoterma de equilíbrio de adsorção para o adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ apresentou comportamento favorável à remoção do ácido naftênico;

Diante dos estudos realizados nesta pesquisa conclui-se que o adsorvente $\text{La}_{0,25}\text{Mg}_{0,75}\text{NiO}_3$ apresentou resultado satisfatório em comparação com outros resultados obtidos na literatura para materiais adsorventes tanto no estudo cinético, como no estudo de equilíbrio de adsorção com capacidade máxima de adsorção de 0,68 g de ácido/g de adsorvente, quanto ao rendimento do adsorvente que foi de 38% de remoção da mistura ácido dodecanóico/n-dodecano.

Agradecimentos

FINEP/CTPETRO, CENPES-PETROBRAS, CAPES e UFPE/DEQ.

Referências Bibliográficas

Agência Nacional do Petróleo (ANP). Portaria N°137/2000. Disponível em <http://www.anp.gov.br>, acessado em setembro de 2010;

C. SCOTT. ANGELA, Z. WARREN, D. M. MICHAEL, D.W. SMITH, P. M. FEDORAK in Ozonation of oil sands process water removes naphthenic acids and toxicity Chemosphere, Volume 71, Issue 1, March 2008, Pages 156-160;

C. SHEN, C.A. GRANDE, P. Li, J. YU, A.E in RODRIGUES. Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂ and N₂ on activated carbon beads. Chemical Engineering Journal, Volume 160, Issue 2, 1 June 2010, Pages 398-407;

Ch. PICHAS, P. POMONIS, D. PETRAKIS, A. LADAVOS. Kinetic study of the catalytic dry reforming of CH₄ with CO₂ over La_{2-x}Sr_xNiO₄ perovskite-type oxides: General, Volume 386, Issues 1-2, 30 September 2010, Pages 116-123; Dessorção

CHUNZHI S., CARLOS A. G., PING LI, JIANGUO Yu, ALIRIO E. R. Adsorption equilibrium and kinetics of CO₂ and N₂ on activated carbon beads. Chemical Engineering Journal, Volume 160, Issue 2, 1 June 2010, Pages 398-407;

GHADIMI Ali, MOHAMMAD Ali Alaei, Amir BEHROUZIFAR, Amir ATABAK Asadi, MOHAMMADI Toraj. Permeação de oxigênio Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃ - membrana perovskita do tipo δ : Experimental e dessalinização de modelagem, Volume 270, 01 de abril de 2011, páginas 64-75;

LANGMUIR, I. (1916). A constituição e as propriedades fundamentais dos sólidos e líquidos. Parte I. Solids. Irving Langmuir; J. sólidos. Irving Langmuir J. Am. Am. Chem. Soc. 38, 2221-95 1916. Journal of the American Chemical Society 38 : 2221–2295;

LUCHINGER, M. B. Synthesis and Functionalization of Mesoporous Silica and its Application as a Support for Immobilized Metal Catalysts. Zurich, 2004. Dissertação de doutorado submetida ao SWISS Federal Institute Of Technology Zurich para obtenção do grau de Doctor of Natural Sciences;

M. LABAKI, M. ISSA, S. SMEEKENS, S. HEYLEN, CEA KIRSCHHOCK, K. VILLANI, JEGUIRIM M., D. HABERMACHER, BRILHAC JF, JA MARTENS. Modelagem de ciclos de adsorção-dessorção de NO_x de redução em um de rutênio carregados Na-zeólito Y Applied Catalysis B: Ambiental, volume 97, Edições 1-2, 09 de junho de 2010, páginas 13-20;

MASAHIRO Fujiwara, AKINORI Sakamoto, SHIOKAWA Kumi, ASTAM K. Patra, BHAUMIK Assim. Mesoporosos material zeólita MFI do material silica-alumina/epoxy-resin composto e sua atividade catalítica. Materiais microporosos e mesoporosos, Volume 142, Issue 1, Junho de 2011, Pages 381-388;

NASTARAN Razmi Farooji, ALI Vatani, SHAHRNAZ Mokhtari. Kinetic simulation of oxidative coupling of methane over perovskite catalyst by genetic algorithm: Mechanistic aspects. Journal of Natural Gas Chemistry, Volume 19, Issue 4, July 2010, Pages 385-392;

RUTHVEN, D. M. John WILEY & SONS - principles of Adsorption and Adsorption Process, New York, 1997;

S. BRUNAUER, P. H. EMMETT and E. TELLER, J. Am. Chemical. Soc., 1938, 60, 309;

SILVA, G. A., Dissertação de Mestrado, “Remoção de ácidos naftênicos por adsorção utilizando peneiras moleculares do tipo MCM-41”, Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, abril de 2007;

Z. TAHERI, N. SEYED-MATIN, A.A. SAFEKORDI, K. NAZARI, S. ZARRIN P.. A comparative kinetic study on the oxidative coupling of methane over LSCF perovskite-type catalyst Applied Catalysis A: General, Volume 354, Issues 1-2, 15 February 2009, Pages 143-152; (Um estudo comparativo sobre a cinética de acoplamento oxidativo de metano sobre catalisador tipo de LSCF perovskita);