

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Novos adsorventes para aplicação na remoção de enxofre do diesel

AUTORES:

Katherine Carrilho de Oliveira¹, Tereza Neuma de Castro Dantas², Afonso Avelino Dantas Neto¹,
Maria Carlenise Paiva de Alencar Moura¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, UFRN, ²Instituto de Química,
Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. 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 8º PDPETRO.

Novos adsorventes para aplicação na remoção de enxofre do diesel

Abstract

Currently the market requires increasingly pure oil derivatives and, with that, comes the need for new methods for obtaining those products that are more efficient and economically viable. In order to remove sulfur from diesel, most refineries use catalytic hydrogenation process, the hydrodesulfurization. These processes needs high energy content and high cost of production and has low efficiency in removing sulfur at low concentrations (below 500 ppm). The high concentration of sulfur in fuels, petrol and diesel, causes high emissions of particulate matter and oxides of sulfur, in addition to being corrosive. This mixture of particulate matter and sulfur oxides materials are harmful to the environment and to humans. Because of this, in 2013, ANP (National Agence of Petroleum) has adopted the new specifications for diesel which, from 1 January 2014 may be marketed in Brazil diesel S10 (10 ppm) and S500 (500 ppm) increasing the need for new treatments to diesel fuel. The adsorption presents itself as an efficient and economically viable alternative in relation to the techniques currently used. With that, the main purpose of this work is to develop and optimize the obtaining of new adsorbents based on diatomite, modified with microemulsions, adding efficiency to the material, to its application on removal of sulfur present in commercial diesel. Analyses were undertaken of scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD), x-ray fluorescence (XRF), thermogravimetry (TG) and N₂ adsorption (BET) for characterization of new materials obtained. The variables used for diatomite modification were: composition of microemulsion points and microemulsion aqueous phase through the use or non-use of salts (CaCl₂). The study of adsorption capacity of materials obtained was performed using a statistical modeling to evaluate the influence of salt concentration in the aqueous phase (20 ppm to 1500 ppm), finite bath temperature (25 to 60° C) and the concentration of sulfur in diesel. It was observed that the temperature and the concentration of sulfur (300 to 1100 ppm) were the most significant parameters, in which increasing their values increase the ability of modified clay to adsorb the sulfur in diesel fuel. Adsorption capacity increased from 0.43 to mg/g 1.33 mg/g with microemulsion point optimization and with the addition of salts.

Introdução

Existe uma demanda crescente do mercado por combustíveis mais limpos devido às exigências ambientais cada vez mais rígidas (Fallah; Azizian, 2012). Com isso, surge a necessidade de desenvolver novos métodos, mais eficientes e economicamente viáveis para obtenção desses produtos. O enxofre é um dos principais contaminantes dos combustíveis e, quando presente em quantidades elevadas, apresenta risco para o meio ambiente e para os seres humanos (Hussain; Tatarchuk, 2013). Assim, a dessulfurização é importante do ponto de vista ambiental e vem sendo bastante estudada, a fim de se adequar às normatizações atuais, que exigem a redução da concentração de enxofre nos principais combustíveis rodoviários (Bu et al., 2011).

As argilas apresentam-se como uma alternativa, economicamente viável e abundante, para a utilização nos processos de adsorção para a remoção do enxofre. A diatomita é muito utilizada na extração de poluentes, sendo um material promissor para aplicação em operações diversas de filtração com inúmeras finalidades, como a remoção de metais pesados, micro poluentes, tratamento de água e eliminação de radioatividade (Al-Degs;Khraisheh; Tutunji, 2001; Chu et al., 2012; Dantas;Neto; Moura, 2001; Khraisheh;Al-degs; McMinn, 2004; Namor et al., 2012; Osmanlioglu, 2007; Yusan et al., 2012).

Para remover o enxofre dos principais combustíveis, muitos trabalhos têm sido desenvolvidos em busca de tecnologias eficientes, de fácil aplicabilidade e baixo custo. Estudos recentes utilizam o

processo de adsorção para efetivar essa remoção, que tem se mostrado eficiente (Al-Ghouti; Al-Degs; Khalili, 2010; Bhandari et al., 2006; Muzic et al., 2010; Wang et al., 2011).

Com isso, este trabalho aborda a modificação de uma argila utilizando tensoativo e seus sistemas micelares. Para a dessulfurização por adsorção foi escolhido um diesel comercial. A capacidade de adsorção do enxofre pelas amostras modificadas foi estudada e o efeito de três variáveis, i.e., temperatura, concentração de sal na fase aquosa da microemulsão e concentração de enxofre no diesel foram investigadas.

Metodologia

Determinação da região de microemulsão

O sistema escolhido para a obtenção da microemulsão foi composto por quatro constituintes, sendo mantida a relação da matéria ativa (cotensoativo/tensoativo) fixa para ser representado em um diagrama ternário (pseudoternário). Na Tabela 1 têm-se os constituintes dos sistemas utilizados para a obtenção dos diagramas pseudoternários.

Tabela 1. Constituintes utilizados na construção dos diagramas de fases.

Sistemas (S)	Tensoativo (T)	Cotensoativo (C)	Fase Orgânica (FO)	Fase Aquosa (FA)	Razão C/T
1	UNTL 90	n-Butanol	Hexano	Água de torneira (ADT)	0,5
2	UNTL 90	n-Butanol	Hexano	Sol. aquosa CaCl ₂ 20 ppm	0,5
3	UNTL 90	n-Butanol	Hexano	Sol. aquosa CaCl ₂ 1500 ppm	0,5

A definição da razão C/T foi realizada a partir de estudos prévios realizados por Viana (2013) que, para o mesmo tensoativo, os diagramas apresentavam uma grande região de microemulsão (Winsor IV) e, com isso, foram alteradas as fases, aquosa e oleosa, esperando determinar suas influências.

Modificação do adsorvente

O adsorvente escolhido para a realização deste trabalho foi a diatomita, coletada no município de Maxaranguape, Rio Grande do Norte. A diatomita foi adquirida em sua forma bruta, calcinada a 850°C e triturada em moinho de martelos, e utilizada sem tratamento prévio.

Os adsorventes foram preparados pesando-se, em balança semianalítica, 40 g da diatomita em béqueres de 1 L e adicionando-se 120 mL das microemulsões escolhidas. Para melhorar o contato entre as fases, foi utilizada a agitação mecânica (agitador com haste), no qual, antes de começar a agitar, adicionou-se 2/3 do volume do agente modificante para, em seguida, iniciar a agitação com adição da parte restante aos poucos até que resultasse em uma mistura homogênea (pasta não muito viscosa). O tempo de agitação foi em média 3 minutos. Após a homogeneização, a argila foi colocada em placas de vidro e levada para a estufa a 60°C, por 24 horas.

Os adsorventes modificados juntamente com o material em sua forma bruta foram caracterizados utilizando os seguintes métodos: difração de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), medida de adsorção de N₂ (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise termogravimétrica (TG).

Ensaio em banho finito e determinação do teor de enxofre

Utilizou-se 1g de diatomita e 5mL de diesel em erlenmeyers de 125 mL, levando-os ao banho termostatzado a temperatura de 60°C, por 18 horas. A temperatura e o tempo de contato foram escolhidos baseados no estudo de Duarte (2014). Após esse tempo, procedeu-se a filtração simples para análise da concentração final do adsorbato no sobrenadante. As amostras foram feitas em duplicata com triplicata da leitura.

O parâmetro observado foi a capacidade de adsorção (q) que é obtida através de um balanço de massa entre a concentração inicial do adsorbato (C_i), a concentração do adsorbato no equilíbrio (C_E), ambas em mg.mL^{-1} , o volume de solução utilizado (V), em mL, e a massa de adsorvente, em g. A equação a seguir descreve esse balanço.

$$q = \frac{V(C_i - C_E)}{m}$$

As concentrações foram obtidas através do analisador de enxofre total ANTEK 9000NS de acordo com a ASTM D2622.

Otimização dos parâmetros de adsorção

Neste trabalho foi aplicado um planejamento experimental 2^3 do tipo fatorial completo com a fase aquosa da microemulsão sendo uma solução de CaCl_2 . Foram estudados três fatores e cada um deles em dois níveis, totalizando 8 experimentos feitos em duplicata mais um ensaio em triplicata no ponto central. Foi avaliada a capacidade de adsorção como variável resposta.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória, em banho finito. Para a escolha dos níveis foram feitos testes preliminares, que resultaram nos valores apresentados na Tabela 2.

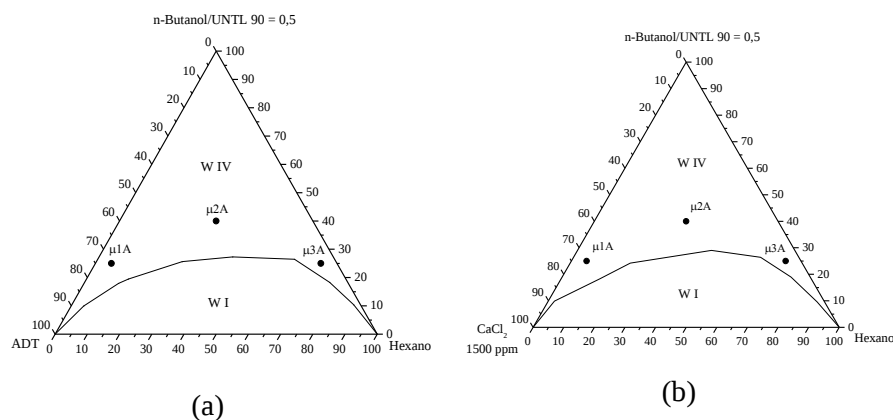
Tabela 2. Níveis assumidos para os fatores estudados na adsorção do enxofre pela diatomita modificada com microemulsão.

Fatores	Níveis	Codificação
X_1 : Temperatura (°C)	25; 42,5 e 60	-1, 0 e +1
X_2 : Concentração de CaCl_2 (ppm)	20, 760 e 1500	-1, 0 e +1
X_3 : Concentração de enxofre (ppm)	300, 700 e 1100	-1, 0 e +1

Os dados obtidos foram inseridos no *software Statistica 7.0* para interpretação dos resultados e obtenção dos modelos, diagramas de pareto e superfícies de isorespostas.

Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os diagramas com o tensoativo UNTL 90, variando a fase aquosa entre ADT e soluções aquosas de CaCl_2 com 20 e 1500 ppm.



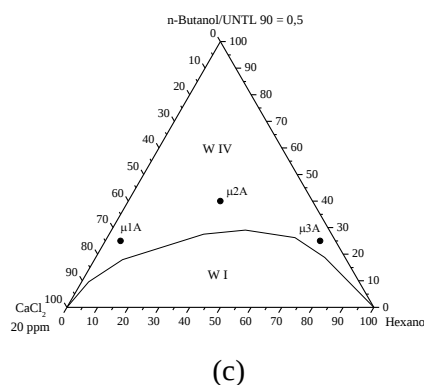


Figura 1. Diagramas pseudoternários com as regiões de Winsor para os sistemas: n-Butanol/UNTIL 90, hexano, (a) ADT; (b) solução aquosa de CaCl_2 20 ppm; (c) solução aquosa de CaCl_2 1500 ppm.

A partir dos diagramas pseudoternários, verificou-se que todos os sistemas apresentavam regiões de microemulsão (W IV) satisfatórias à realização do estudo. Os pontos escolhidos para os testes foram comuns aos diagramas e estão representados por $\mu 1$, $\mu 2$ e $\mu 3$, nos quais foram variados os tipos de micela entre direta, bicontínua e inversa, respectivamente. As composições estão expressas na Tabela 3.

Tabela 3. Composições das microemulsões escolhidas para modificação das argilas.

Micro (μ)	C/T (%)	FA (%)	FO (%)
$\mu 1A$	25	70	5
$\mu 2A$	40	30	30
$\mu 3A$	25	5	70

Caracterização dos Adsorventes

Para a caracterização dos adsorventes foram usados a diatomita natural e as diatomitas modificadas com a $\mu 2A$ com a fase aquosa água (DAA) e solução aquosa de CaCl_2 20 ppm (DAC). A DAC e a DAA foram caracterizadas a fim de comparar o efeito da mudança da fase aquosa. Pela análise de MEV observou-se a presença de muitos fragmentos de material diatomáceo, estruturas com aparência de esqueletos, em sua maioria tubular, e com uma larga distribuição de tamanhos, além da presença de muitos orifícios circulares, os poros. DAA e DAC apresentaram poros inalterados e permanência das estruturas originais. As propriedades adsorptivas e filtrantes são conferidas pelos arranjos dos poros do tipo colmeia.

O padrão de DRX dos adsorventes DAA e DAC mostram basicamente 3 picos significativos entre 2θ de 20-30°, que são característicos do material diatomáceo com maior quantidade de sílica amorfa (SiO_2) e menor de caulinita ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Com isso, os adsorventes mantêm a estrutura convencional da diatomita. Entretanto, a intensidade do pico em 2θ no valor de aproximadamente 22° aumentou, sendo atribuída a incorporação da microemulsão na estrutura. Esse resultado foi confirmado pela análise de FRX que apresentou, em maiores quantidades, 95,1% de Si, 3,1% de Al e 1,3% de Ca. Já em menores concentrações tem-se Fe, Ti e K.

Para a diatomita natural, a curva TGA apresenta uma perda de massa total de aproximadamente 1,75%, com uma queda maior na temperatura de 195,7°C. Analisando a curva de DTA, observa-se a confirmação da diminuição da massa, que é atribuída a perda de água de coordenação dos cátions e desidratação da caulinita. Observa-se, também, um pequeno ganho de massa em temperaturas acima de 400°C, que está relacionado a desidroxilação da argila, que acontece devido a amostra ter sido analisada na atmosfera de ar, auto gerada, e a diatomita é um absorvedor de umidade (ar) em potencial. Para os adsorventes modificados, DAA e DAC, tem-se uma perda de massa total de 58% na temperatura de aproximadamente 210°C também associada ao tensoativo, uma vez que o ponto de

fulgor do UNTL 90 é 210°C. Acima de 400°C observa-se comportamento semelhante aos demais. Não houve diferença significativa nas curvas com as diferentes fases aquosas devido à baixa concentração de sal.

A isoterma da adsorção física de N₂ é do tipo II e observou-se que, com a modificação, tem-se a diminuição da área superficial devido ao preenchimento dos poros pelo sistema microemulsionado. Entre as fases aquosas percebe-se que com a adição de sal a área é menor devido a maior ocupação pela presença dos cátions metálicos. A histerese é observada em ambas as curvas, porém apenas para a diatomita ela é considerável resultando em um mesoporo de aproximadamente 17 nm.

Otimização dos parâmetros de adsorção

Fez-se um estudo da influência do tipo de microemulsão (Tabela 4) no qual observou-se que a microemulsão $\mu 2^a$ (bicontínua), que tem o maior percentual de C/T, foi a que apresentou melhor capacidade de adsorção, confirmando que o tensoativo é o principal responsável pela remoção do enxofre.

Tabela 4. Variação da capacidade de adsorção com o ponto de microemulsão.

Micro	Tipo de microemulsão	q (mg/g)
$\mu 1A$	O/A	0,26
$\mu 2A$	Bicontínua	0,43
$\mu 3A$	A/O	0,15

Para investigar a influência dos parâmetros relevantes na adsorção do enxofre do diesel nos experimentos em batelada, a técnica de planejamento experimental foi aplicada juntamente com a descrição matemática e a otimização do processo, a fim de obter a maior capacidade de adsorção, q (mg/g), do adsorvente modificado.

Os experimentos foram realizados com a diatomita modificada com a microemulsão uma vez que foi a que obteve os melhores resultados. Os resultados dos experimentos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Planejamento fatorial completo 2³ e os resultados dos experimentos.

Corrida no.	X ₁	X ₂	X ₃	q _{exp} , mg/g	Corrida no.	X ₁	X ₂	X ₃	q _{exp} , mg/g
1	-1	-1	-1	0,15	7	-1	1	1	0,56
2	1	-1	-1	0,27	8	1	1	1	1,33
3	-1	1	-1	0,14	9	0	0	0	0,11
4	1	1	-1	0,19	10	0	0	0	0,29
5	-1	-1	1	0,73	11	0	0	0	0,20
6	1	-1	1	1,27					

O maior valor observado para a capacidade de adsorção foi de 1,33 mg/g. Quando o valor da concentração de enxofre é maior, 1100 ppm, tem-se maiores valores para a capacidade de adsorção, indicando que, com concentrações menores tem-se mais compostos refratários remanescentes que são mais difíceis de serem removidos do diesel.

Os efeitos individuais dos parâmetros e suas interações na capacidade de adsorção estão apresentados na Figura 2(a).

A análise da regressão múltipla dos dados experimentais, obtidos no *software Statistica 7.0*, resultou em um modelo que não foi estatisticamente significativo de acordo com a validação realizada pela análise de variância (ANOVA). Esse resultado pode ser confirmado observando-se o gráfico dos valores preditos vs valores observados (Figura 2(b)). Os pontos estão distantes da reta significando que o modelo não pode ser usado para prever os valores da capacidade de adsorção, no alcance experimental, para o enxofre presente no diesel comercial utilizando a diatomita modificada com microemulsão.

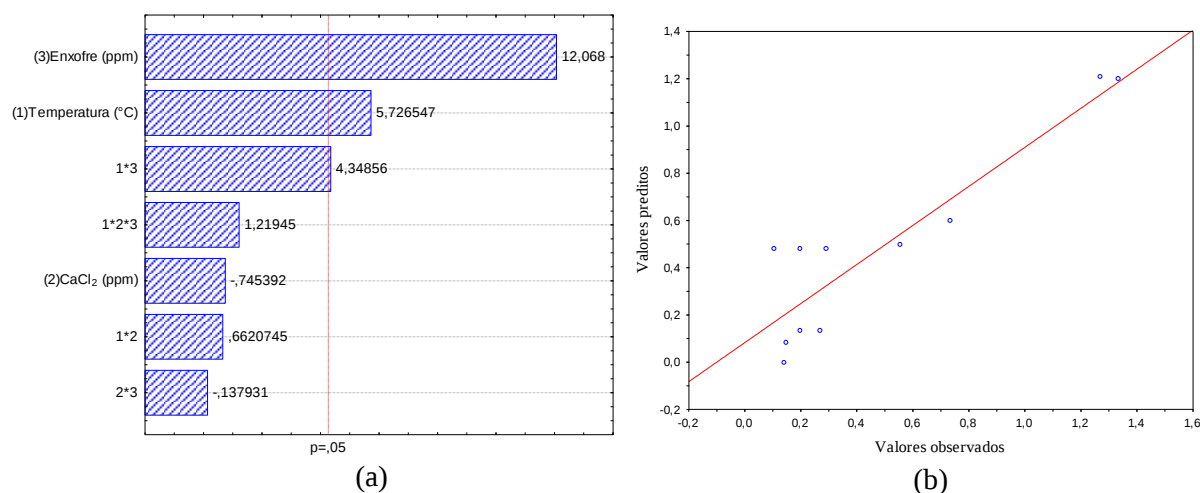


Figura 2. (a) Valores dos efeitos individuais e suas interações; (b) Valores preditos *versus* valores observados da capacidade de adsorção do enxofre.

Os resultados obtidos para a capacidade de adsorção foram satisfatórios uma vez que apresentaram valores condizentes aos relatados pela literatura (Pieterse et al., 2011; Sentorun-Shalaby et al., 2011) que foram de, aproximadamente, 0,26 mg/g e 0,20 mg/g para ensaios de adsorção com o uso de diesel comercial.

Conclusões

A modificação da diatomita com sistemas microemulsionados com diferentes fases aquosas, mostrou que a adição do sal, CaCl₂, influenciou positivamente na capacidade de adsorção de enxofre do diesel, aumentando de 0,43 mg/g para 1,33 mg/g, sem prejudicar os poros e a estrutura da argila, comprovado pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

O planejamento experimental utilizando solução aquosa de CaCl₂ forneceu um modelo estatisticamente não significativo, e as variáveis que foram estatisticamente significativas dentro do intervalo de confiança de 95%, foram: a temperatura, a concentração de enxofre e a interação entre eles.

A realização desse estudo permite concluir que a utilização da diatomita modificada com sistemas microemulsionados apresenta-se como uma alternativa para a adsorção de enxofre do diesel comercial.

Agradecimentos

À Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP e a Petrobras, em especial ao PRH-14, pelo incentivo financeiro e pela contribuição no desenvolvimento de estudos na área de petróleo e gás.

Referências Bibliográficas

1. Al-Degs, Y.; Khraisheh, M. A. M.; Tutunji, M. F. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite. **Water Research**, v. 35, p. 3724-3728, 2001, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00071-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00071-9)>.
2. Al-Ghouti, M. A.; Al-Degs, Y. S.; Khalili, F. I. Minimisation of organosulphur compounds by activated carbon from commercial diesel fuel: Mechanistic study. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 669-676, 2010, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.06.019>>.
3. Bhandari, V. M.; Ko, C. H.; Park, J. G.; Han, S.-S.; Cho, S.-H.; Kim, J.-N. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 2599-2608, 2006, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2005.11.015>>.

4. Bu, J.; Loh, G.; Gwie, C. G.; Dewiyanti, S.; Tasrif, M.; Borgna, A. Desulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic sulfur heterocycles and polycyclic aromatic hydrocarbons. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, p. 207-217, 2011, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2010.10.063>>.
5. Chu, H.; Dong, B.; Zhang, Y.; Zhou, X.; Yu, Z. Pollutant removal mechanisms in a bio-diatomite dynamic membrane reactor for micro-polluted surface water purification. **Desalination**, v. 293, p. 38-45, 2012, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2012.02.021>>.
6. Dantas, T. N. de C.; Neto, A. A. D.; Moura, M. C. P. de A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. **Water Research**, v. 35, p. 2219-2224, 2001, <[http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00507-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00507-8)>.
7. Fallah, R. N.; Azizian, S. Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by diferente modified activated carbon cloths. **Fuel Processing Technology**, v. 93, p. 45-52, 2012.
8. Hussain, A. H. M. S.; Tatarchuk, B. J. Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiO_x-Al₂O₃ and Ag/TiO_x-SiO₂ adsorbents. **Fuel**, v. 107, p. 465-473, 2013, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.030>>.
9. 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, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.029>>.
10. Muzic, M.; Sertic-Bionda, K.; Gomzi, Z.; Podolski, S.; Telen, S. Study of diesel fuel desulfurization by adsorption. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 88, p. 487-495, 2010, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2009.08.016>>.
11. Namor, A. F. D.; Gamouz, A. E.; Frangie, S.; Martinez, V.; Valiente, L.; Webb, O. A. Turning the volume down on heavy metals using tuned diatomite. A review of diatomite and modified diatomite for the extraction of heavy metals from water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 241-242, p. 14-31, 2012, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.09.030>>.
12. Osmanlioglu, A. E. Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 65, p. 17-20, 2007, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apradiso.2006.08.012>>.
13. Pieterse, J. A. Z.; Eijk, S. van; Dijk, H. A. J. van; Brink, R. W. van den. On the potential of absorption and reactive adsorption for desulfurization of ultra low-sulfur commercial diesel in the liquid phase in the presence of fuel additive and bio-diesel. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 616-623, 2011, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.019>>.
14. Sentorun-Shalaby, C.; Saha, S. K.; Ma, X.; Song, C. Mesoporous-molecular-sieve-supported nickel sorbents for adsorptive desulfurization of commercial ultra-low-sulfur diesel fuel. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 101, p. 718-726, 2011, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.11.014>>.
15. Viana, F. F. Tratamento de borra de petróleo com sistemas microemulsionados. Dissertação de mestrado, UFRN. Natal, RN: Instituto de Química, PPGQ, 2013.
16. Wang, Q.Y.; Liu, Z. L.; Zou, H. B.; Zhao, Z. H.; Wei, X. C. Effect of surfactant modification on the desulfurization performance of Zn/Ti-PILCs adsorbent. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 39, p. 203-206, 2011, <[http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813\(11\)60018-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1872-5813(11)60018-2)>.
17. Yusan, S.; Gok, C.; Erenturk, S.; Aytas, S. Adsorptive removal of thorium (IV) using calcined and flux calcined diatomite from Turkey: Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic data. **Applied Clay Science**, v. 67-68, p. 106-116, 2012, <<http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.05.012>>.