

9º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



9º CONGRESSO
Brasileiro de **P&D** em
PETRÓLEO E GÁS

Maceió, AL
de 09 a 11 de novembro
2017

Realização:



ABPG
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE P&D EM
PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Utilização de tensoativo iônico como catalisador para dessulfurização oxidativa de óleo diesel

AUTORES:

Katherine Carrilho de Oliveira¹, Juliana Dias de Brito Alves², Marcell Santana de Deus¹, Tereza Neuma de Castro Dantas², Afonso Avelino Dantas Neto¹

INSTITUIÇÃO:

¹Departamento de Engenharia Química, PPGEQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte,

²Instituto de Química, QP, Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 9º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 9º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 09 a 11 de novembro de 2017, em Maceió/AL. 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 9º PDPETRO.

Utilização de tensoativo iônico como catalisador para dessulfurização oxidativa de óleo diesel

Abstract

Diesel is a petroleum-derived fuel composed of hydrocarbons and, in smaller concentrations, for contaminants such as sulfur, nitrogen and oxygen. This fuel is the most widely used in Brazil and, because of that, there is a concern about the high emission of pollutants released to the environment. One of the polluting gases released in the burning of diesel fuel is sulfur dioxide, which is the main contributor to the formation of acid rain and others negative environmental impacts. In 2013, ANP has adopted the new specifications for diesel oil (resolution No. 50/2013) making it compulsory to nationwide marketing of diesel oils A (without addition of biodiesel) and B (with addition of biodiesel) with a maximum sulfur content of 500 ppm. The hydrodesulfurization is the most widely used process on sulfur removal, but it is expensive due to their specific reaction conditions (high temperatures and pressure), and has low efficiency in the removal of refractory sulfur compounds. Given this, this work aims to develop an efficient and accessible methodology for removal of sulfur from commercial diesel. The proposed process is an oxidation followed by extraction using nonionic surfactant. An ionic surfactant (saponified coconut oil) was used as a catalyst and interface agent during the oxidation reaction. For study the oxidation reaction was conducted a full factorial experimental design 2^3 with central point triplicate. The variables used were temperature (40, 60 and 80 °C), reaction time (30 min, 1 h 30 min and 2 h 30 min) and, concentration of catalyst (0.05 g, 0.1 g and 0.15 g). After oxidation, was applied liquid-liquid extraction using the nonionic surfactant, Ultramina TA150, to remove oxidized sulfur compounds. The best result was obtained using 80 °C, 2 h 30 min and, 0.15 g of catalyst, having a sulfur removal of 72.15%. Thus, we can conclude that the process of oxidative desulfurization, followed by extraction with surfactant is a viable alternative to achieve increasingly cleaner fuels.

Introdução

O óleo diesel é o derivado do petróleo mais utilizado como combustível automotivo no Brasil. Quando queimado nos motores, libera gases tóxicos provenientes de compostos de enxofre que constituem uma das maiores fontes de poluição atmosférica. O dióxido de enxofre (SO_2), que é liberado na queima do óleo, é o principal causador da chuva ácida.

No Brasil, algumas normas foram aplicadas visando diminuir os malefícios da poluição do ar. Uma delas é a resolução da ANP nº 50 de 23/12/2013 que regulamenta a substituição do diesel S500 (500 ppm de enxofre) pelo diesel S10 (10 ppm de enxofre) e entrou em vigor no dia 1º de janeiro de 2014 (ANP, 2013).

A dessulfurização é um processo de remoção de enxofre do óleo diesel e é realizada nas refinarias através da hidrodessulfurização (HDS). Esse processo utiliza hidrogênio que reage com o enxofre dando origem ao sulfeto de hidrogênio, um gás altamente tóxico, que é removido posteriormente. A hidrodessulfurização é um processo utilizado no mundo inteiro há mais de 60 anos. Entretanto, este processo tem baixa eficiência na remoção de alguns compostos de enxofre com impedimento estérico como o dibenzotiofenos e seus derivados (SHAFI; HUTCHINGS, 2000).

A dessulfurização oxidativa (ODS) surgiu como uma alternativa acessível e com condições de reação mais amenas do que a hidrodesulfurização para a remoção dos compostos de enxofre. A ODS tem sido considerada como a mais nova tecnologia para a dessulfurização de óleos. O processo consiste na conversão dos compostos sulfurados nas suas respectivas sulfonas aumentando solubilidade em solventes e, conseqüentemente, favorecendo a extração (CAMPOS-MARTIN et al., 2010).

A utilização de catalisadores no processo de oxidação influencia na transferência de massa entre as fases imiscíveis da reação como, também, melhora a estabilidade do peróxido de hidrogênio. A etapa limitante do processo reacional é a difusão do agente oxidante presente na fase aquosa para a fase oleosa. Com isso, os tensoativos por apresentarem solubilidade em ambas as fases podem aumentar as taxas reacionais, aumentando a conversão dos orgânicos sulfurados em suas respectivas sulfonas (ZHAO et al., 2007).

Atualmente, a oxidação seguida da extração líquido-líquido tem sido bastante estudada para uma melhor remoção dos compostos de enxofre. A principal vantagem da extração líquido-líquido está nas suas condições operatórias amenas já que utiliza baixa temperatura e pressão e, conseqüentemente, economiza energia quando comparada a HDS (GABRIĆ et al., 2013).

Diante da problemática apresentada, este trabalho foi desenvolvido visando a utilização de novos métodos de remoção dos compostos de enxofre do óleo diesel através da dessulfurização oxidativa na presença de um catalisador anfifílico de origem vegetal seguida da extração líquido-líquido utilizando tensoativo comercial.

Metodologia

Reagentes utilizados: Óleo de coco degomado, Hidróxido de sódio (Vetec), Ultramina 150 (Oxiten), Álcool etílico P.A. (Anidrol), Ácido acético glacial P.A. (Dinâmica), Peróxido de hidrogênio 30% P.A. (Vetec), diesel comercial sem tratamento com 1200 ppm (PETROBRAS).

Vidrarias e equipamentos: balão de 3 bocas (250 mL), béquer (600 mL), condensador, proveta (100 mL), agitador de tubos Vortex (Phoenix AP 56), agitador magnético com aquecimento (Gehaka AA-1840), balança analítica (Precisa, modelo 240 A), centrífuga micro processada (Quimis Q222TM216), analisador de enxofre total (ANTEK 9000NS).

Síntese do catalisador anfifílico

O tensoativo aniônico de origem vegetal (OCS) foi sintetizado em laboratório a partir do óleo de coco seguindo a metodologia já otimizada por Morita, 1987. Em um balão de fundo redondo de 1000 mL, pesou-se 99,8 g de óleo de coco degomado, 300 mL de álcool etílico e 15,2 g de NaOH diluído em 100 mL de água destilada. O balão foi acoplado a um condensador em refluxo, mantendo o sistema sob aquecimento por 2h.

Após o tempo da reação, transferiu-se o conteúdo do balão para um béquer de 600 mL que foi aquecido a 200 °C, sob agitação constante, com o objetivo de evaporar o álcool em excesso e promover a cristalização do sabão (NASCIMENTO, 2014).

Reação de oxidação

A reação de oxidação foi baseada na metodologia utilizada por Ali et al. (2009). Utilizou-se um balão de três bocas de 250 mL acoplado a um sistema de refluxo que foi colocado sob aquecimento utilizando um banho de óleo. Quando a temperatura atingiu o valor desejado para a reação foram adicionados 50mL de óleo diesel comercial, 25 mL de ácido acético, massas variadas do tensoativo

OCS e 25 mL de peróxido de hidrogênio sob agitação. Após o tempo reacional, o diesel oxidado foi separado da mistura por diferença de densidade e levado à extração dos compostos sulfurados.

Processo de extração líquido-líquido

O processo de extração líquido-líquido utilizado neste trabalho baseia-se na remoção dos compostos de enxofre oxidados presentes no diesel com o auxílio de um tensoativo não iônico comercial Ultramina TA150. Nesta etapa utilizou-se o diesel e o tensoativo numa razão 2:1 em tubos de ensaio. A mistura de diesel e tensoativo foi agitada durante 5 minutos em um agitador do tipo vortex e depois submetida a centrifugação por 5 minutos a 1600 rpm. A fase superior (refinado) e a inferior (extrato) foram retiradas utilizando seringas. As amostras foram analisadas por fluorescência no ultravioleta segundo a norma da ASTM D5453.

Planejamento Experimental

Para avaliar a influência das variáveis envolvidas na reação de oxidação, foi utilizada a ferramenta de planejamento experimental do tipo fatorial completo (2^3) com triplicata no ponto central. As variáveis estudadas foram: temperatura, tempo e massa de tensoativo (OCS). Foram avaliados o coeficiente de partição e a remoção de enxofre (%) como variáveis resposta, porém apenas a remoção de enxofre foi utilizada para o estudo estatístico.

Os experimentos foram realizados de forma aleatória e os fatores e níveis encontram-se apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Fatores e níveis estudados para a reação de oxidação do óleo diesel comercial.

Fatores	Níveis	Codificação
X₁: Massa de catalisador (g)	0,05; 0,10 e 0,15	-1, 0 e +1
X₂: Temperatura (°C)	40; 60 e 80	-1, 0 e +1
X₃: Tempo (h)	0,5; 1,5 e 2,5	-1, 0 e +1

Resultados e Discussão

Inicialmente realizou-se uma extração utilizando a Ultramina TA150 e o diesel sem tratamento. O resultado obtido foi de 14,09% de remoção de enxofre. Esse valor foi utilizado como o branco.

Para a reação de oxidação foi escolhida a técnica de planejamento experimental do tipo fatorial completo 2^3 com triplicata no ponto central e com nível de confiança de 95% para otimizar as condições necessárias. Os resultados experimentais do coeficiente de partição (K_D) e da remoção de enxofre (%) encontram-se na Tabela 2.

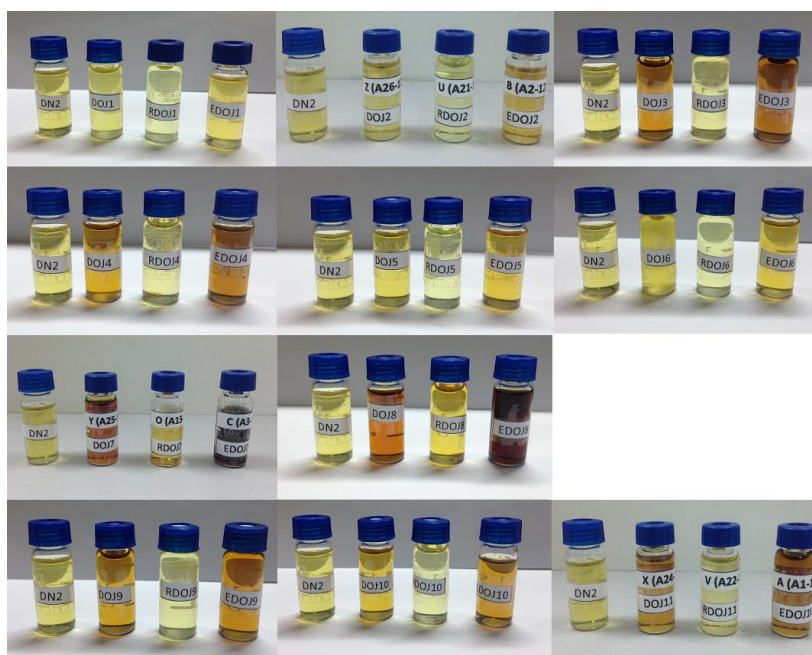
Tabela 2. Resultados para o planejamento experimental.

Ensaio	Massa de catalisador (g)	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Remoção de enxofre (%)	K _D
1	-1	-1	-1	40,89	0,72
2	+1	-1	-1	43,10	0,76
3	-1	+1	-1	63,04	1,5
4	+1	+1	-1	60,51	1,41
5	-1	-1	+1	49,02	0,98
6	+1	-1	+1	48,34	0,64
7	-1	+1	+1	71,84	1,94
8	+1	+1	+1	72,15	1,93
9	0	0	0	60,06	1,3
10	0	0	0	58,36	1,22
11	0	0	0	60,95	1,52

De acordo com a Tabela 2, pode-se verificar que os pontos 7 e 8 obtiveram um melhor desempenho na extração. Esse desempenho se mostrou 5 vezes maior quando comparado ao obtido utilizando o diesel sem oxidar. Como pode-se observar o coeficiente de distribuição (K_D) possui valores acima de 0,5, o que implica que o tensoativo apresenta maior afinidade pelos compostos de enxofre. Com isso, pode-se concluir que os experimentos são viáveis e possuem grande relevância para desenvolvimento de trabalhos futuros.

A fim de comparar visualmente o efeito das alterações dos parâmetros, foram feitas fotos nas quais é possível observar a alteração da coloração em função da remoção de enxofre. As imagens encontram-se compactadas na Figura 1.

Figura 1. Fotos das fases obtidas após a oxidação e após a extração para os pontos do planejamento experimental.



Fonte: Autor

Na Figura 1 é possível observar o resultado visual da oxidação do diesel através das amostras intituladas por DOJn (n variando de 1 a 11). Pode-se verificar que as amostras DOJ11, DOJ10, DOJ9, DOJ8, DOJ7, DOJ4 e DOJ3 apresentam uma coloração mais escura confirmando a eficiência da oxidação, sendo as amostras DOJ8 e DOJ7 com o melhor resultado visual e consequente maior remoção de enxofre.

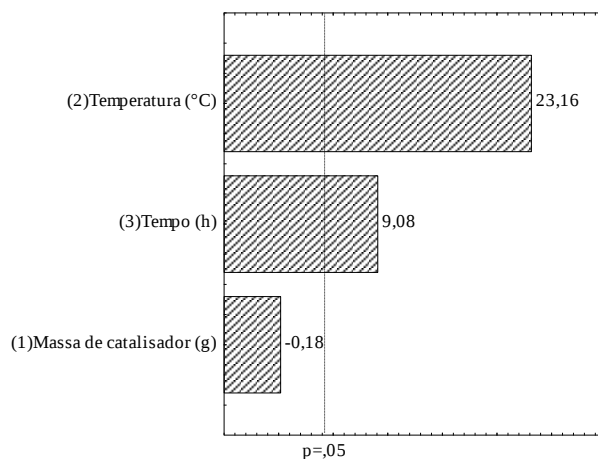
As amostras intituladas RDOJn (n variando de 1 a 11) apresentam os refinados obtidos após a extração utilizando a Ultramina TA150. Observa-se que os refinados tiveram uma coloração mais clara, na maioria dos casos, quando comparado ao diesel comercial (amostra DN2) e ao diesel oxidado. Isso se deve a remoção dos compostos provenientes da oxidação. Nos casos em que a coloração foi mais intensa atribui-se a maior oxidação, atingindo uma possível saturação do tensoativo.

As amostras intituladas EDOJn (n variando de 1 a 11) são os extratos obtidos após a extração, os com a coloração mais escura são provenientes dos diesel mais oxidados e que apresentaram maior percentual de remoção de enxofre.

As amostras 9, 10 e 11 são os pontos centrais do planejamento e observa-se um padrão entre elas, sendo um resultado condizente com os valores próximos de remoção encontrados e indicando que a técnica apresenta boa repetitividade.

Usando como variável resposta à remoção de enxofre (%), aos resultados obtidos foram aplicados no *software Statistica* (versão 7.0) para estimativa dos coeficientes de efeitos principais e suas interações, da análise de variância (ANOVA) para o modelo e das superfícies de isorespostas. Foi utilizado um intervalo de confiança de 95% e a variância foi avaliada pelo erro puro. O gráfico de pareto obtido encontra-se na Figura 2.

Figura 2. Gráfico de pareto a 95% de confiança para as variáveis estudadas.



Fonte: Autor

Pela análise da Figura 2 as variáveis estatisticamente significativas, à 95% de confiança, são temperatura e tempo, ambas com influência positiva sendo a temperatura a mais importante.

Em seguida, os resultados foram interpretados utilizando a ANOVA (Análise de Variância) para verificar se o modelo empírico gerado seria preditivo e significativo. Os resultados encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. ANOVA para a remoção de enxofre do diesel oxidado pelo tensoativo Ultramina TA150.

Fonte de Variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado} (6,4; 2;2)
Regressão	1088,316	6	181,386	19,023	6,163
Resíduos	38,140	4	9,535		
F. Ajuste	34,677	2	17,339	10,014	19
Erro puro	3,463	2	1,732		
Total	1126,456	10			
R²	0,966				

Observa-se na Tabela 3 que o F calculado pela regressão é pouco mais de três vezes maior que o F tabelado e, com isso, pode-se dizer que o modelo obtido para o processo é estatisticamente significativo. Para o F calculado pela falta de ajuste, percebe-se que seu valor é inferior ao valor tabelado, sendo assim, o modelo também é preditivo. Essas observações podem ser confirmadas pela análise do R² que apresentou valor superior a 90%, assim, a regressão obtida é considerada adequada para prever os dados experimentais.

Com isso, escreve-se a equação (1):

$$\% \text{ Remoção de enxofre} = 57,087 + 10,811X_2 + 4,264X_3 \quad (1)$$

Sendo, X₂ a temperatura em °C e X₃ o tempo em horas.

Conclusões

Através desse estudo foi possível observar que a eficiência de remoção de enxofre do tensoativo é bem maior após a oxidação do diesel. As melhores condições de operação para a reação oxidação do diesel comercial foram: temperatura de 80°C, tempo de reação de 2h30min e massa de catalisador de 0,05g, as quais obtiveram uma remoção de enxofre de 72,15%. Observa-se ainda que a temperatura e o tempo de reação são os parâmetros que mais influenciam na remoção do enxofre. A massa de catalisador traz benefícios para a oxidação aumentando a transferência de massa entre as fases imiscíveis da reação.

Pode-se, então, concluir que este trabalho apresentou resultados satisfatórios, as técnicas utilizadas são promissoras e possuem potencial para serem empregadas na indústria, as quais incentivam a procura por resultados mais elevados.

Agradecimentos

Ao CNPq pelo apoio financeiro à pesquisa e a Petrobras e ANP pelo auxílio com materiais, reagentes e análises.

Referências Bibliográficas

ALI, S. H. et al. Removal of dibenzothiophenes from fuels by oxy-desulfurization. *Energy & fuels*, 2009. v. 23, n. 12, p. 5986–5994.

ANP. Resolução ANP No 50 DE 23/12/2013. Disponível em: <<https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=263587>>. Acesso em: 02/08/2017.

CAMPOS-MARTIN, J. M. et al. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2010. v. 85, n. 7, p. 879–890.

GABRIĆ, B. et al. Extraction of S- and N-compounds from the mixture of hydrocarbons by ionic liquids as selective solvents. *The Scientific World Journal*, 2013. v. 2013, p. 11.

MORITA, Tokio. Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização, preparação, purificação. Edgard Blucher, 1987.

NASCIMENTO, Y. I. Extração de metais (K, Mg, Ba, Ca, Cr, Mn, Li, Fe) de água produzida sintética utilizando sistema microemulsionado. 2004. Dissertação de mestrado: Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN/PPGCEP, Natal, 2004.

SHAFI, R.; HUTCHINGS, G. J. Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview. *Catalysis Today*, 2000. v. 59, n. 3, p. 423–442.

ZHAO, D. et al. Kinetics and Mechanism of Quaternary Ammonium Salts as Phase-Transfer Catalysts in the Liquid–Liquid Phase for Oxidation of Thiophene. *Energy & Fuels*, 2007. v. 21, n. 5, p. 2543–2547.