

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:

DESSULFURIZAÇÃO DO DIESEL COMERCIAL UTILIZANDO OXIDAÇÃO
SEGUIDA DE EXTRAÇÃO COM TENSOATIVO

AUTORES:

Katherine Carrilho de Oliveira¹, Laíze Araújo Dantas¹, 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 8º 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.

DESSULFURIZAÇÃO DO DIESEL COMERCIAL UTILIZANDO OXIDAÇÃO SEGUIDA DE EXTRAÇÃO COM TENSOATIVO

Abstract

Sulfur is one of the major contaminants of petroleum derived fuels, being present in most of the oil from mature fields like most of Brazilian oil fields onshore. The emission from the burning of these fuels, like diesel, affects the quality of the air and brings health risks. Compounds such as SO_x are among the main responsible for acid rain. In addition, sulfur promotes corrosion of the engines, reducing their useful life. The removal of sulfur is therefore of interest to the petrochemical industry, which seeks to produce fuels with low content of this element: 10 ppm and 50 ppm. Hydrodesulfurization (HDS) is the most used process in the treatment of fuels, but it is not efficient in the removal of heterocyclic (refractory) compounds, mainly dibenzothiophenes (DBT) and dimethyl dibenzothiophenes (DMDBT). In this context, oxidative desulfurization has been studied as an alternative or complementary process to the hydrodesulfurization used in the refineries, as well as the extraction using solvents with greater affinity for the sulfur, promoting the removal of these refractory compounds. With this, the oxidation of commercial diesel (1200 ppm of sulfur) was studied, followed by extraction using nonionic surfactants. The surfactants Ultramina TA150, Ultramina TA200, Ultranex 150 and Tween 80 were used. Diesel was oxidized by hydrogen peroxide (H₂O₂) using glacial acetic acid (CH₃COOH) as the catalyst. The influence of temperature (40 °C and 80 °C) and reaction time (0.5 and 2.5 hours) were evaluated by means of a complete factorial design 2² with triplicate at the central point. The best oxidation and extraction achieved used Ultramina TA150 and, resulted in 69.88% sulfur removal. Therefore, the oxidation and subsequent extraction with surfactant proved to be effective in the desulfurization of the diesel, in which case it may be applicable as a complementary process to the hydrodesulfurization.

Introdução

É crescente a busca pela produção de combustíveis mais limpos, com menor teor de contaminantes como enxofre e nitrogênio. No Brasil, boa parte das reservas terrestres de petróleo está em campos maduros, o que está associado ao maior teor de impurezas no óleo produzido.

Entre os derivados do petróleo, no Brasil, o óleo diesel é o principal. Só em 2016, a produção foi de 45.369.807 m³ (ANP, 2016). Com isso, um alto teor de enxofre no diesel é indesejado, visto que sua queima gera compostos SO_x e particulados, além de causar a corrosão nos motores dos veículos (SRIVASTAVA, 2011). Por isso, a ANP regulamentou o limite para o teor de enxofre por meio da portaria N° 50/2013, a qual determina a comercialização do óleo S10 (10 ppm de enxofre) em substituição ao S50 (50 ppm de enxofre), assim como o diesel rodoviário S1800 (1800 ppm de enxofre) foi substituído pelo S500 (500 ppm de enxofre) (ANP, 2013).

Nas refinarias é empregada a hidrodessulfurização (HDS) como tratamento para remoção do enxofre presente no diesel. Esse processo utiliza hidrogênio (H₂) para converter compostos orgânicos sulfurosos em ácido sulfídrico (H₂S) e hidrocarbonetos, em condições de elevada temperatura e pressão (MOULIJIN; BABICH, 2003). É comum o emprego de catalisadores nesse processo, tornando-o ainda mais caro, além de não ser eficiente na remoção de compostos heterocíclicos aromáticos contendo enxofre (compostos refratários), como dibenzotiofenos (DBT) e dimetil dibenzotiofenos (DMDBT).

Nesse contexto, a dessulfurização oxidativa (ODS) é uma metodologia nova que merece destaque devido à sua eficiência na remoção de compostos refratários. Neste método, os compostos refratários

são oxidados às sulfonas correspondentes utilizando agentes oxidantes baratos, como o peróxido de hidrogênio, em temperatura de até 100 °C e pressão atmosférica. As sulfonas resultantes são mais solúveis e mais fáceis de separar do diesel por extração (ZHANG et al, 2014).

O emprego da extração líquido-líquido após a oxidação aumenta a remoção de compostos de enxofre (ALI et al, 2009). A escolha do solvente adequado é o fator determinante nessa operação, o qual deve ser imiscível ou parcialmente imiscível no diesel e seletivo aos compostos de enxofre. Os tensoativos podem ser empregados como solventes, tendo em vista que possuem duas regiões com polaridades distintas na mesma molécula e, devido a isso, são capazes de interagir com a fase apolar e com a parte polar do componente a ser extraído.

Diante do que foi exposto, neste trabalho foi estudada a oxidação do diesel comercial por meio de um planejamento fatorial completo 2², com triplicata no ponto central, seguido da extração utilizando tensoativo não iônico.

Metodologia

Reagentes utilizados: Ácido acético glacial P.A. (Dinâmica), Peróxido de hidrogênio 30% P.A. (Vetec), Ultramina TA200 (Oxiten), Ultramina TA150 (Oxiten), Ultranex TA150 (Oxiten), Tween 80 (Sigma), diesel comercial sem tratamento e sem adição de biodiesel com 1200 ppm de enxofre (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), centrifuga micro processada (Quimis Q222TM216), analisador de enxofre total (ANTEK 900NS).

Reação de oxidação

Seguindo a metodologia descrita por Ali et al. (2009), o óleo diesel comercial com 1200 ppm de enxofre foi oxidado em um balão de 3 bocas (250 mL) mantido sob aquecimento e agitação constante (~500 rpm). Foi utilizado ácido acético glacial P.A. como catalisador e peróxido de hidrogênio como agente oxidante. As razões volumétricas empregadas foram de 2:1:1 (diesel: ácido: peróxido).

Extração líquido-líquido

O diesel oxidado foi misturado ao tensoativo comercial na razão mássica 2:1 respectivamente. A mistura foi agitada por 5 minutos no Vortex e centrifugada a 1600 rpm, por 5 minutos. Com isso, o refinado, rico em diesel, pode ser separado do extrato, com maior teor de tensoativo. Para cada fase foi determinado o teor de enxofre total utilizando fluorescência de ultravioleta (FUV).

A seletividade do tensoativo pelo enxofre foi avaliada por meio do coeficiente de partição (K_D), que relaciona a concentração do enxofre no extrato e refinado, conforme a Equação (1).

$$K_D = C_{\text{extrato}} / C_{\text{refinado}} \quad (1)$$

Planejamento fatorial para a reação de oxidação

Foi utilizado um planejamento fatorial completo de 2 níveis, com as variáveis tempo e temperatura reacionais e triplicata no ponto central (2²). A resposta obtida corresponde ao percentual de remoção do enxofre. Os experimentos foram realizados aleatoriamente e a matriz do planejamento foi obtida com o software *Statistica 7.0*, como representado na tabela 1.

Tabela 1- Planejamento fatorial completo 2² com triplicata no ponto central

Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)
1	40	0,5
2	80	0,5
3	40	2,5
4	80	2,5
5	60	1,5
6	60	1,5
7	60	1,5

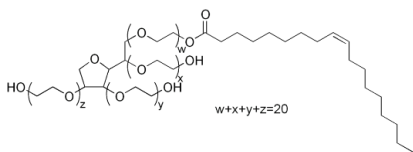
Fonte: produção dos autores

Resultados e Discussão

Avaliação dos tensoativos comerciais

Foram avaliados quatro tensoativos comerciais não iônicos quanto a eficiência na remoção de enxofre do diesel comercial. As propriedades dos tensoativos, bem como os percentuais de remoção, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades dos tensoativos comerciais testados

Tensoativo	Estrutura*	Classificação	BHL	Remoção de enxofre (%)
Ultramina TA150 (n=15)	$\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_{17}\text{N} \begin{cases} (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \end{cases}$	Aminas etoxiladas	14*	14,09
Ultramina TA200 (n=20)			14*	13,52
Ultranex NP150 (n=15)	$\text{C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$	Nonilfenol etoxilado	15*	12,63
Tween 80		Polissorbato	15	12,43

Fonte: *Ficha técnica fornecida pela Oxiteno.

De acordo com a Tabela 2, os tensoativos do tipo aminados apresentaram maior eficiência na remoção de enxofre. As aminas testadas diferem apenas quanto ao número de etoxilações (n) na molécula, de modo que a Ultramina TA150 (n = 15) foi mais eficiente na remoção de enxofre comparada a Ultramina TA200 (n = 20). Logo, menor número de etoxilações favorece a interação do tensoativo com os compostos sulfurosos.

Como a Ultramina TA150 foi o tensoativo mais eficiente dentre os testados, este foi escolhido para ser utilizado nas extrações seguintes.

Estudo da melhor razão tensoativo/diesel

Foi realizado um estudo variando a razão mássica entre o tensoativo e o diesel (T/D) utilizada na extração, cujos resultados constam na Tabela 3.

Tabela 3. Influência da razão T/D na remoção de enxofre e K_D

Razão T/D	Remoção de enxofre (%)	K_D
0,1	7,37	0,68
0,2	8,37	0,65
0,5	10,17	0,56
1,0	16,39	0,48
1,2	25,47	0,43

Fonte: Produção dos autores.

Observando a Tabela 3, a remoção de enxofre é diretamente proporcional ao aumento na quantidade de tensoativo em relação ao diesel. O coeficiente de partição diminui ao aumentar a razão T/D, o que ocorre devido à saturação do tensoativo com o enxofre advindo da grande quantidade de diesel presente. Todos os coeficientes foram inferiores a 1, indicando que os tensoativos testados são pouco seletivos ao enxofre em comparação ao diesel. A razão mais viável corresponde a 0,5 g/g, pois emprega menor quantidade de tensoativo, possui percentual de remoção satisfatório e coeficiente de partição intermediário.

Planejamento fatorial 2²

Na Tabela 4 temos os percentuais de remoção de enxofre obtidos com a oxidação, seguida por extração com o melhor tensoativo e razão T/D = 0,5.

Tabela 4. Resultados para o planejamento experimental das reações de oxidação seguidas de extração

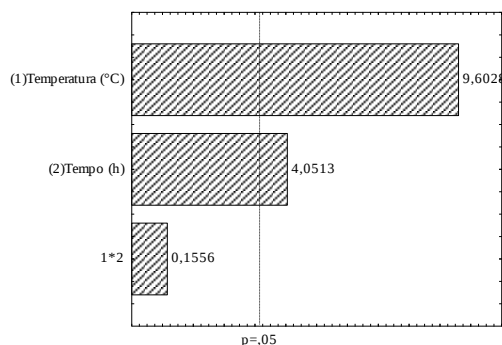
Ensaio	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Remoção (%)
1	40	0,5	38,30
2	80	0,5	60,15
3	40	2,5	47,31
4	80	2,5	69,88
5	60	1,5	57,43
6	60	1,5	56,62
7	60	1,5	56,75

Fonte: Produção dos autores.

Pela Tabela 4, o ensaio realizado a 80 °C durante 2,5 horas resultou no maior percentual de remoção de enxofre. Após a extração foi possível remover até 69,88% do enxofre presente inicialmente no diesel.

Considerando a remoção de enxofre como variável resposta, foi utilizado o software *Statistica 7.0* na estimativa da influência dos fatores e suas interações. Também foi realizada a análise da variância do modelo e foi gerada a superfície de isoresposta.

A Figura 1 representa o gráfico de pareto para os dados obtidos, com 95% de confiança.

Figura 1. Gráfico de pareto para as variáveis estudadas com 95% de confiança.

Fonte: produção dos autores.

Pela análise da Figura 1 observa-se que a temperatura e o tempo reacional contribuem para o aumento da remoção de enxofre, sendo a temperatura o fator mais significativo.

Foi feita a análise de variância (ANOVA) dos resultados obtidos com o planejamento a fim de avaliar o modelo empírico.

Tabela 5. ANOVA para remoção do enxofre

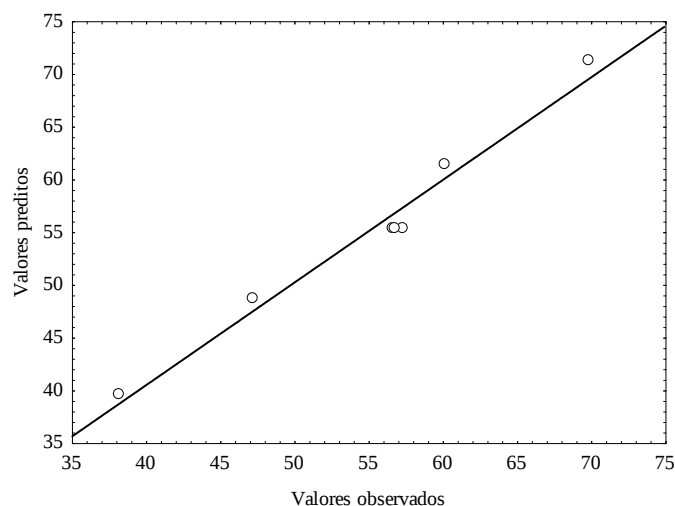
Fonte de variação	Soma	Graus de liberdade	Média quadrática	F _{calculado}	F _{tabelado}
Regressão	581,211	3	193,737	36,217	5,391
Resíduos	16,048	3	5,349		
F. Ajuste	15,670	1	15,670	82,798	8,526
Erro puro	0,379	2	0,189		
R²	0,973				

Fonte: Produção dos autores.

De acordo com a Tabela 5, o F calculado pela regressão é maior que o tabelado. Com isso, pode-se afirmar que o modelo obtido é significativo estatisticamente. O F calculado pela falta de ajuste também é maior que o tabelado e, por isso, o modelo não é preditivo. O R² obtido é maior que 0,9 sugerindo que a regressão se adequa aos dados experimentais.

Com isso, foi gerada a Equação 2 para a remoção de enxofre como função da temperatura (°C) e do tempo (h). A proximidade da equação com os dados experimentais pode ser avaliada pelo gráfico de valores preditos *versus* valores observados (Figura 2).

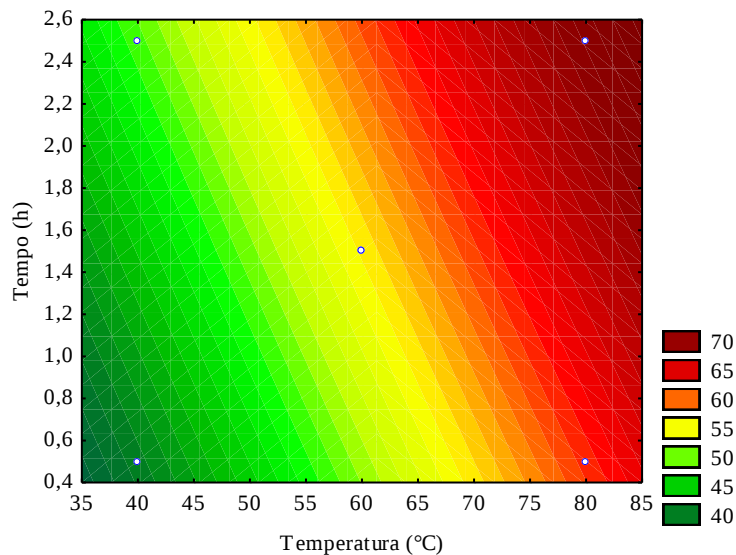
$$\% \text{ remoção} = 15,67 + 0,54 * \text{Temperatura} + 4,14 * \text{Tempo} \quad (2)$$

Figura 2. Gráfico de valores preditos pela equação *versus* valores observados.

Fonte: Produção dos autores.

Pela Figura 2, os dados obtidos experimentalmente (círculos) estão próximos da reta descrita pela Equação 2, evidenciando que a equação representa satisfatoriamente os dados experimentais.

Também foi obtida a superfície de isoresposta para o tempo *versus* temperatura (Figura 3), visto que o modelo é significativo.

Figura 3. Superfície de isoresposta para o percentual de remoção de enxofre do diesel oxidado utilizando Ultramina TA150.

Fonte: Produção dos autores.

Ao analisar a Figura 3 é evidente o crescimento da remoção de enxofre ao aumentar a temperatura e tempo da reação de oxidação.

Conclusões

A dessulfurização oxidativa do diesel comercial, com consecutiva extração líquido-líquido, é eficiente na remoção de compostos refratários do enxofre, alcançando até 69,88%. O planejamento fatorial completo evidenciou que a temperatura é o principal fator responsável pelo aumento da remoção de

enxofre devido a reação de oxidação. Avaliando a extração, a Ultramina TA150 foi o melhor tensoativo dentre os testados e a razão T/D mais viável é de 0,5 g/g. Portanto, os métodos utilizados neste trabalho são viáveis como complemento à hidrodesulfurização empregada nas refinarias.

Agradecimentos

Ao CNPq, pelo financiamento do projeto de pesquisa.

Ao NUPPRAR, pelas análises de enxofre.

A PETROBRAS pelo auxílio financeiro e pelos materiais cedidos.

Referências Bibliográficas

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

ANP. Dados estatísticos: produção nacional de derivados de petróleo. 2016. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Acesso em: 07/08/2017.

ANP. Resolução ANP N°50 de 23.12.2013. Brasil: [s.n.]. Disponível em:<spdistribuidora.com/administrador/docs/manual/17.pdf>. Acesso em: 07/08/2017.

BABICH, I. V.; MOULIJN, J. A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**, v. 82, n. 6, p. 607-631, 2003.

SRIVASTAVA, Vimal Chandra. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. **Rsc Advances**, v. 2, n. 3, p. 759-783, 2012.

ZHANG, Jian et al. Heterogeneous oxidative desulfurization of diesel oil by hydrogen peroxide: catalysis of an amphipathic hybrid material supported on SiO₂. **Chemical Engineering Journal**, v. 245, p. 65-70, 2014.