



REMOÇÃO DE CONTAMINANTES EM FRAÇÕES MÉDIAS DE PETRÓLEO.

L. V. Baia¹; W. C. Souza¹; R.J.F. de Souza²; M. A. L. Gaya³; S.S.X. Chiaro²

1 LETPP/Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rua São Francisco Xavier, 524, HPLC – CEP: 20550-900– Rio de Janeiro - RJ – Brasil
Telefone: (21) 2334-0776 R: 218 – Fax: (21) 2334-0563 – Email: luana.ventura@uerj.br
2 - Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – Petrobras Av.
Professor Horácio Macedo, 950 – CEP: 21941-915 – Rio de Janeiro – RJ – Brasil.
Telefone: (55-21) 2162-6718 – Email: sandrachiaro@petrobras.com.br
3- DOPI/Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro
Rua São Francisco Xavier, 524, HPLC – CEP: 20550-900– Rio de Janeiro - RJ – Brasil
Telefone: (21) 2334-0776 R: 218 – Fax: (21) 2334-0563 – Email: mgaya@uerj.br

RESUMO: Nos últimos anos, a adsorção foi um dos processos alternativos mais estudados para a remoção de contaminantes sulfurados e nitrogenados em frações de petróleo. Neste trabalho, foram avaliados quatro adsorventes (argilas A, B, C e alumina) com levantamento das curvas de cinética e de isoterma de adsorção, a fim de verificar os dados de equilíbrio para o adsorbente mais promissor e o mais seletivo na remoção dos contaminantes nitrogenados. Como adsorbato, utilizou-se uma fração média de petróleo da Refinaria de Duque de Caxias (REDUC), da Petrobrás. Nos ensaios, a argila B apresentou maior remoção para ambos os contaminantes. Enquanto que a argila A destacou-se pela seletividade na remoção dos compostos nitrogenados.
PALAVRAS-CHAVE: adsorção; argila; nitrogenados; sulfurados.

ABSTRACT:

In recent years, the adsorption had been one of the most studied alternative processes for the removal of sulfur and nitrogen contaminants in oil fractions. In this work, it was analyzed four adsorbents (clay A, B, C and alumina) by survey of adsorption kinetic and isotherm curves in order to verify the equilibrium data for the most promising and most selective adsorbent in the removal of nitrogenous contaminants. It was used as adsorbate, an average oil fraction from Refinery of Duque de Caxias (REDUC), Petrobras. In tests, the clay B showed higher removal for both contaminants. While the clay A stood out by its selective removal of nitrogen compounds.

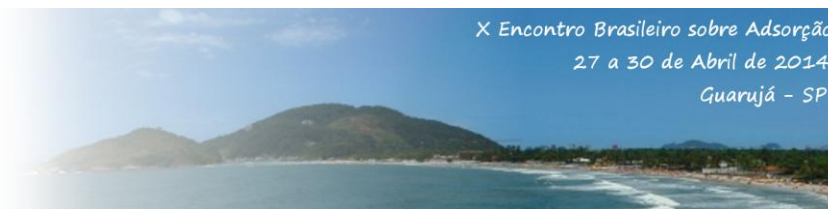
KEYWORDS: adsorption, clay, nitrogen, sulfur.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, especificações mais rigorosas foram criadas exigindo a produção de combustíveis com teores de compostos sulfurados, cada vez menores, a fim de diminuir a emissão de óxidos de enxofre e, conseqüentemente, a poluição atmosférica (KOLTAI et al, 2002; VAN RHEINBERG et al, 2008). Na Europa, visando a esse objetivo,

vários países reduziram o limite de combustíveis, como diesel, para 10 mg/kg em 2008 (VAN RHEINBERG et al, 2008).

A remoção destes contaminantes ocorre por meio da reação de hidrodessulfurização (HDS). O HDS acontece na presença de catalisador heterogêneo, em atmosfera de hidrogênio a elevada temperatura e pressão. A reação converte os compostos sulfurados em H₂S e hidrocarbonetos (GAO et al, 2009; JIA et al, 2009). Exemplos de contaminantes



sulfurados presente no diesel são benzotiofeno, dibenzotiofeno e derivados alquilados (JIA et al, 2009).

Entre os contaminantes de frações de petróleo, os compostos nitrogenados destacam-se por sua ação inibidora sobre os catalisadores de hidrorrefino, sendo sua presença, portanto, motivo de preocupação por ser causadora de perda / redução da atividade catalítica (KORIAKIN et al, 2010). São exemplos de contaminantes nitrogenados: indol, quinolina, acridina, carbazol e seus alquilados (JIA et al, 2009).

A hidrodessnitrogenação (HDN) é o processo de remoção dos compostos nitrogenados e atua de forma semelhante ao HDS passando primeiramente pela hidrogenação do anel aromático antes do processo de hidrogenólise (JIA et al, 2009). As reações de HDN e HDS ocorrem concomitantemente durante o processo conhecido por hidrotreatamento (HDT) (JIA et al, 2009).

Neste contexto, a adsorção surge como alternativa para remoção tanto dos compostos sulfurados quanto dos nitrogenados, para atingir limites estabelecidos na legislação (CASTRO et al, 2001) e, assim, minimizar a inibição dos sítios de HDS (ADAM et al, 2009). Além disso, se a adsorção for aplicada antes do processo de hidrotreatamento (HDT), com baixa perda de carbono, pode-se reduzir a severidade do processo e, assim, reduzir o custo associado ao mesmo (LEE et al, 2003).

Portanto, visando à remoção efetiva destes contaminantes, realizou-se um estudo de adsorção por meio de ensaios cinéticos e de equilíbrio, comparando quatro adsorventes comerciais, são eles: argilas A (tipo atapulgita), B (tipo bentonita), C (tipo bentonita) e uma alumina ativada.

2. METODOLOGIA

2.1. Caracterização

A análise textural dos adsorventes estudados envolveu a determinação da área

específica, ajustada pelo método BET, volume e diâmetro de poros. As propriedades texturais foram determinadas por adsorção de nitrogênio à temperatura do N₂ líquido (-193°C), em equipamento ASAP 2400 da Micromeritics. As amostras foram submetidas à degasagem, sob vácuo (50 mtorr), a temperatura de 300°C por 1h.

A acidez dos materiais foi determinada por dessorção de amônia (2,91 % mol em He) a temperatura programada (TPD) em reator de quartzo da Micromeritics, modelo 2900. Pré-tratamento: aquecimento a 10°C/min até 500°C por 1h em fluxo de hélio de 30 cm³/min. Em seguida, a amostra foi resfriada a 10°C/min à temperatura ambiente (30°C) e saturada com amônia. A temperatura foi, então, alterada para 100°C por 2 horas. A amostra foi, em seguida, aquecida até 500°C a 10°C/min. Os produtos da dessorção foram monitorados por espectrometria de massas (OMNISTar™ da Pfeiffer).

A composição elementar dos adsorventes foi determinada por fluorescência de raios X (FRX). Esta consistiu de uma varredura semiquantitativa de cada amostra. Os materiais foram fundidos com tetraborato de lítio e diluição de 1:5. Tais análises foram realizadas no equipamento PW2400 com alvo de Ródio (Rh) e avaliadas com *software* SuperQ/Quantitative PW2450 versão 2.1D (Philips).

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em equipamento TGA Q50 V6.4 Build 193 com aquecimento variando de 50°C a 950°C, à taxa de 10°C/min, em fluxo de gás nitrogênio a 100 mL/min.

2.2. Estudos Cinéticos

Os testes cinéticos foram realizados em banho Dubnoff termostaticado com frequência de agitação de 2,5 ciclos/s a 40°C. Foram utilizados sete erlenmeyers contendo 10 mL de carga para cada 2 g de recheio, relação liquido-sólido de 5/1. As amostragens foram realizadas em 10, 30, 60, 120, 180, 240 e 300 minutos. Todos os adsorventes foram pré-



tratados em estufa a 150°C durante 1 h para remoção de água adsorvida nos mesmos, conforme será apresentado nos resultados de TGA.

2.3. Estudos de Isoterma

Os testes de isoterma foram realizados com o adsorvente que apresentou maior capacidade de adsorção de ambos os contaminantes nos testes de cinética e o mais seletivo na remoção dos nitrogenados. Este teste também foi realizado em banho Dubnoff termostaticado, variando-se a relação carga/adsorvente em um tempo de 480 minutos. Todos os adsorventes foram pré-tratados em estufa a 150°C durante 1 h.

Os compostos de enxofre e nitrogênio foram analisados através do analisador vertical de enxofre e nitrogênio total (marca ANTEK 9000). Para ambos os testes (cinética e isoterma) foram utilizadas amostras de fração de petróleo com teor de enxofre de 3906,22 mg/kg e de nitrogênio 522,38 mg/kg.

2.4. Tratamento de Dados

Para o ajuste dos dados obtidos, na cinética de adsorção, foi utilizado modelo considerando efeitos de transferência de massa entre o sólido e a fase líquida (SILVA JUNIOR, 2007), conforme segue (equações 01 e 02).

$$C_{t+\Delta t} = C_t - kC_t\Delta t + k^{-1}q_t\Delta t \left(\frac{m_{ads}}{V_{sol}} \right) \quad (01)$$

$$q_{t+\Delta t} = q_t - k^{-1}q_t\Delta t + kC_t\Delta t \left(\frac{V_{sol}}{m_{ads}} \right) \quad (02)$$

Na qual:

C_t é a concentração de sulfuretos ou nitrogenados na fase líquida no tempo "t" qualquer (ou g/L);

q_t é a concentração do sulfuretos ou nitrogenados na fase sólida no tempo "t" (g/kg);

k é o coeficiente de adsorção (min^{-1});

k^{-1} é o coeficiente de dessorção ($\text{min}^{-1} \text{L}$);

m_{ads} é a massa do adsorvente (kg);

V_{sol} é o volume da solução (L);

t é o tempo (min).

Δt é variação de tempo (min).

Para o tratamento dos dados de isoterma de adsorção, considerou-se adsorção física com sobreposição de camadas. Para tal, o modelo de Brunauer, Emmett e Telle (BET) foi utilizado (SUZUKI, 1990).

$$q_e = \frac{q_s K_1 C_e}{(1 - K_2 C_e)(1 - K_2 C_e + K_1 C_e)} \quad (03)$$

Na qual:

C_e e q_e são concentrações dos sulfuretos e nitrogenados nas fases líquida e sólida no equilíbrio (g/L e g/kg);

q_s = capacidade do adsorvente na primeira camada (g/kg);

K_1 = constante de adsorção durante interação contaminante-adsorvente (formação da monocamada) (L/g);

K_2 = constante de adsorção durante interação contaminante-contaminante (formação das camadas seguintes) (L/g);

Para resolver ambos os modelos, cinético e de equilíbrio, utilizou o programa Microsoft Office Excel 2007. Através de ajuste dos dados por minimização da função objetivo (Equação 05) para resolução da Equação 01 e da função objetivo (Equação 06) para resolução da Equação 02, foi possível determinar os parâmetros com auxílio da ferramenta SOLVER do referido programa.



$$FO = \sum_{i=1}^n (C_{exp_i} - C_{calc_i})^2 + \sum_{i=1}^n (q_{exp_i} - q_{calc_i})^2 \quad (04)$$

$$FO = \sum_{i=1}^n (q_{exp_i} - q_{calc_i})^2 \quad (05)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização

A seguir é apresentado, na Tabela 1, resultado da análise de TPD de amônia.

Tabela 1. Resultados de TPD de Amônia

Adsorv.	Sítios Ácidos ($\mu\text{mol/g}$)		
	Fisis.	Quimis.	Nº total
Argila A	127	74	202
Argila B	201	127	329
Argila C	190	88	278
Alumina	696	297	993

Na tabela 1, a alumina é o adsorvente com maior número de sítios ácidos. Enquanto que a argila A é o adsorvente com menor quantidade.

Como pode ser observado, na Tabela 2, a alumina é o adsorvente com maior área BET, enquanto a argila A, tipo atapulgita foi a que apresentou menor área. Em termos texturais, as argilas B e C, tipo bentonita, foram muito semelhantes e os valores de área indicam ser argilas tratadas quimicamente.

Tabela 2. Análise Textural

Adsorv.	Área BET (m^2/g)	Vol. Poros (cm^3/g)	Diã. Poros (nm)
Argila A	95	0,46	22
Argila B	273	0,26	6
Argila C	274	0,30	9
Alumina	357	0,34	5

Na Figura 1, todos os adsorventes apresentaram perda de massa, em torno de 150°C , atribuída à remoção de umidade, em especial, a argila B apresentou a maior perda de massa. (SILVA JUNIOR, 2007).

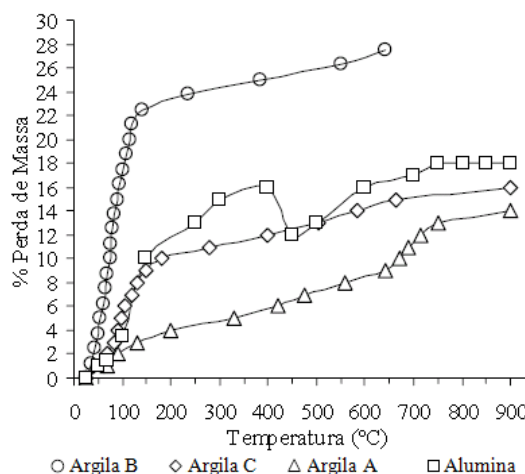


Figura 1. Análise Termogravimétrica.

Os resultados de composição química (Tabela 3) são apresentados em percentual mássico dos óxidos. O adsorvente Alumina continha ainda 0,3% de Na, expresso como Na_2O . As três argilas por outro lado, são predominantemente terrosas, com presença significativa de MgO , e em especial a argila A com 23% de óxidos alcalinos, justificando os menores valores de sítios ácidos observados.

Tabela 3 Composição química dos adsorventes.

Ads. (%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃
Alumina	-	95,1	-	-	-
Argila A	68,7	1,1	10,0	13,6	3,9
Argila B	74,9	16,3	-	5,6	1,5
Argila C	72,1	16,1	-	6,1	2,3

3.2. Cinética de Adsorção

Na Figura 2, os resultados de cinética indicam que a argila B apresentou maior capacidade de remoção de compostos sulfurados em oposição à argila A com a menor capacidade.

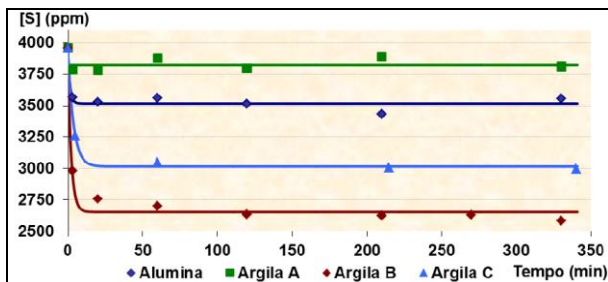


Figura 2. Curvas de Cinética de Adsorção para o Enxofre.

Na Figura 3, os resultados da cinética de adsorção para os compostos nitrogenados indicam que a argila B e C apresentaram a maior capacidade de adsorção, em oposição à alumina que apresentou a menor capacidade na remoção dos nitrogenados. Contudo, como a argila A apresentou significativa adsorção para nitrogênio, quando comparada a sua adsorção de enxofre, poderia ser indicativo de ser seletiva para compostos nitrogenados. Considerando estes resultados, foram exploradas apenas as isotermas das argilas A e B.

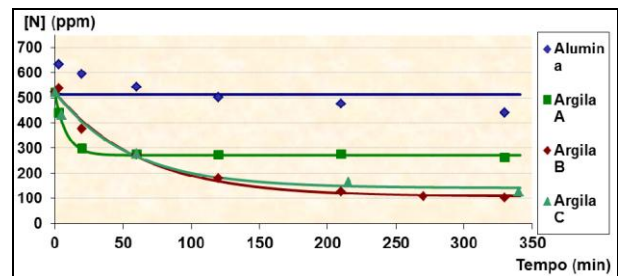


Figura 3. Cinética de Adsorção de Nitrogênio.

3.3. Isoterma de Adsorção

A seguir, na Figura 4, é apresentado resultado da isoterma de adsorção para enxofre com os adsorventes selecionados.

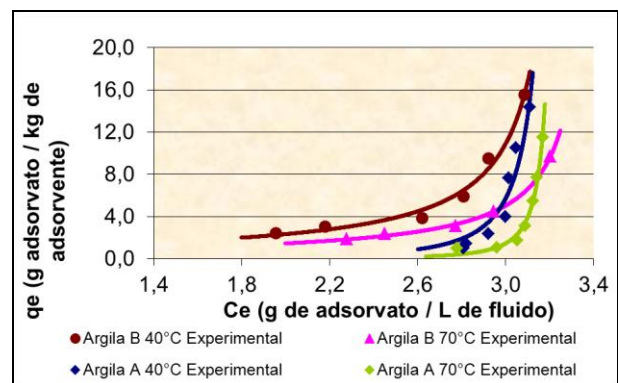


Figura 4. Isoterma de Adsorção de Enxofre.

Como pode ser observado na Figura 4, a argila B a 40°C apresentou maior capacidade de adsorção para enxofre durante toda a faixa de concentração de equilíbrio. Enquanto que a argila, A tanto a 40°C quanto a 70°C, apresentou aumento de capacidade de adsorção apenas em faixa elevada de concentração, o que confirma sua dificuldade de adsorção de enxofre. Ambas os adsorventes apresentaram isoterma com perfil desfavorável, indicando que, em baixas concentrações, há uma pequena remoção de contaminante e, esta capacidade aumenta com o aumento da concentração na fase fluida, devido à formação de multicamadas (RUTHVEN, 1984).



Na Figura 5, são apresentados os resultados das isotermas de adsorção para nitrogênio com os adsorventes selecionados.

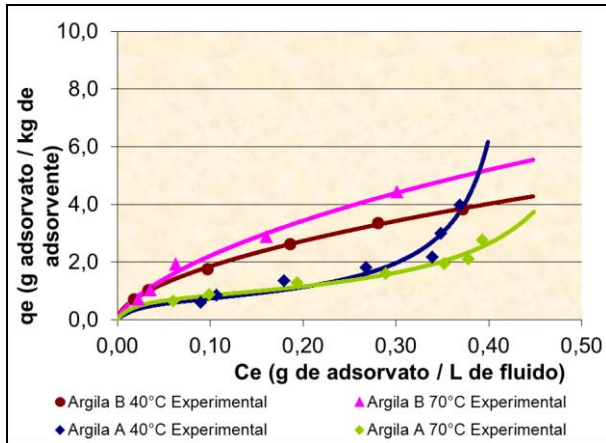


Figura 5. Isoterma de Adsorção de Nitrogênio.

A argila B foi a que apresentou maior capacidade de adsorção para os compostos nitrogenados em toda a extensão da faixa de concentração, em ambas as temperaturas, sendo maior na temperatura de 70°C. Este fenômeno poderia ser explicado pelo aumento da fluidez da fase líquida, permitindo ao adsorbato se difundir mais facilmente no interior dos poros do adsorvente (SILVA JUNIOR, 2007).

A argila A, embora tenha apresentado uma capacidade de adsorção de nitrogenados menor do que a da argila B, a capacidade de adsorção de nitrogênio, em toda a faixa de concentração de equilíbrio, diferente do observado na isoterma de adsorção de sulfurados, indicando que esta argila seria mais apropriada para a remoção de nitrogenados.

Analisando os resultados de caracterização e as curvas de adsorção, não é simples estabelecer uma correlação entre a maior capacidade de remoção de contaminantes e as propriedades dos adsorventes. Embora a adsorção seja um fenômeno de superfície, não é possível estabelecer uma correlação direta com esta propriedade. Neste caso, a alumina mostrou o pior desempenho, embora tenha apresentado o maior valor de área específica. Já entre as

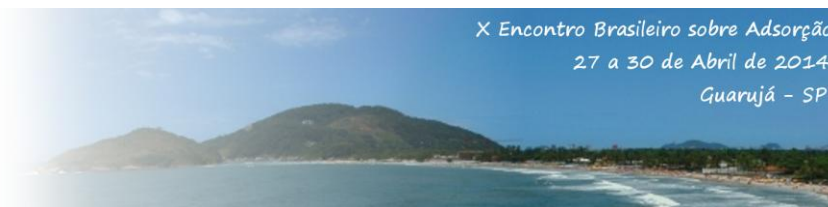
argilas, os resultados parecem mais alinhados e as argilas B e C com propriedades texturais muito próximas também mostraram desempenho semelhante para a remoção de compostos nitrogenados e superior ao da argila A com menos da metade do valor de área específica. As medidas de sítios ácidos, neste caso, pode estar retornando apenas acidez relativa a Lewis, embora seja sabido que as argilas apresentam sítios de Bronsted, que a alumina não tem. A argila A rica na sua composição em metais alcalinos terrosos teria parte destes sítios ácidos neutralizados e por esta razão, apresentaria o menor desempenho na remoção de compostos nitrogenados. No escopo deste trabalho, não foi possível obter medidas de sítios de Bronsted e, portanto, as observações acima são conjecturas.

4. CONCLUSÃO

As argilas tipo bentonita, tem potencial promissor como adsorvente de compostos nitrogenados e sulfurados, ao passo que a argila tipo atapulgita pode ser empregada de forma seletiva para remoção de nitrogenados. A caracterização dos adsorventes não permitiu encontrar uma correlação direta entre as propriedades, mas entre as argilas, à medida que a área e a quantidade de sítios ácidos aumentaram, maior foi a remoção de contaminantes.

5. REFERÊNCIAS

- ADAM, F.; BERTONCINI, F.; DARTIGUELONGUE, C.; MARCHAND, K.; THIÉBAUT, D.; HENNION, M. Comprehensive two-dimensional gas chromatography for basic and neutral nitrogen speciation in middle distillates. *Fuel*, v.88, p.938–946, 2009.
- BIESEKI, L. Síntese de zeólitas e argilas ácidas pilarizadas a partir de matérias primas naturais. *Dissertação de Mestrado*. UFRN: Natal, 2012.



CASTRO, B.; WHITCOMBE, M. J.; VULFSON, E. N.; VAZQUEZ-DUHALT, R.; BÁRZANA, E.; Molecular imprinting for the selective adsorption of organosulphur compounds present in fuels. *Anal. Chim. Acta*, v.435, p.83–90, 2001.

GAO, H.; LI, Y.; WU, Y.; LUO, M.; LI, Q.; XING, J.; LIU, H. Extractive Desulfurization of Fuel Using 3-Methylpyridinium-Based Ionic Liquids. *Energy & Fuels*, v.23, p. 2690-2694, 2009.

JIA, Y.; LI, G.; NING, G.; JIN, C.; The effect of N-containing compounds on oxidative desulfurization of liquid fuel. *Catal. Today*, v.140, p.192–196, 2009.

KOLTAI, T.; MACAUD, M.; GUEVARA, A.; SCHULZ, E.; LEMAIRE, M.; BACAUD, R.; VRINAT, M. Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyl-dibenzo-thiophenes. *App. Catal. A*, v. 231, p. 253-261, 2002.

KORIAKIN, A.; PONVEL, K. M.; LEE, C.; Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica. *J. Chem. Eng.*, v.162, p.649-655, 2010.

LEE, S.; RYU, J. W. and MIN, W.; S.K. hydrodesulfurization (HDS) pretreatment technology for ultralow sulfur diesel (ULSD) production. *Cat. Surv. from Asia*, v. 7. n.4, p. 271-279, 2003.

RUTHVEN, D. M. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SILVA, J. P. Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos. *Dissertação de Mestrado*. UERJ: Rio de Janeiro, 2007.

SILVA JUNIOR, P.F. Remoção de Contaminantes Nitrogenados e Sulfurados de Cargas Modelo de Óleo Diesel: Estudo do Adsorvente. *Dissertação de Mestrado*, UERJ: Rio de Janeiro, 2007.

SUZUKI, M., Adsorption Engineering, Tokio: Kodansha LTD e Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1990.

VAN RHEINBERG, O.; LUCKA, K.; KÖHNE, H.; SCHADE, T.; ANDERSSON, J. T. Selective removal of sulphur in liquid fuels for fuel cell applications. *Fuel*, v.87, p.2988–2996, 2008.