

AVALIAÇÃO DE ADSORVENTES COMERCIAIS PARA A REMOÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE E NITROGÊNIO PRESENTES NO ÓLEO DIESEL COMERCIAL

F. A. V. PEREIRA¹, C. I. YAMAMOTO³, S. S. X. CHIARO⁴, S. M. A. GUELLI U. de SOUZA²,
A. A. ULSON DE SOUZA⁵

^{1,2,5} Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos

³ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química

⁴ PDAB/HPE - CENPES/PETROBRAS.

E-mails para contato: fulvy.antonella@hotmail.com, selene@enq.ufsc.br, augusto@enq.ufsc.br

RESUMO – Com o processamento de petróleos mais pesados, a hidrodessulfurização (HDS) passou por modificações que aumentaram a severidade das condições operacionais e com isso, e com isso reduziram-se as cargas de óleo diesel a um custo mais elevado. O presente estudo avaliou alguns adsorventes comerciais como resina, argila e carvão ativado para remoção adsortiva de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel comercial, como um processo complementar à HDS. Para o carvão ativado, que apresentou melhores resultados, foi realizado o estudo cinético e verificou-se que o tempo de 4 h de contato foi economicamente favorável e que os dados foram melhor ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren. Avaliou-se que o carvão ativado estudado pode remover em torno de 46,0% do enxofre total e 90,0% do nitrogênio total inicialmente presentes no óleo diesel comercial. Tal fato apresenta a adsorção com carvão ativado como um processo eficaz na dessulfurização e desnitração profunda do óleo diesel.

1. INTRODUÇÃO

As restrições referentes à concentração de enxofre em combustíveis aplicados ao transporte estão cada vez mais severas nas últimas décadas, sendo que em alguns países limita-se a poucas partes por milhão (Gutiérrez e Klimova, 2011; Blanco-Brieva *et al.*, 2011). No Brasil, segundo a Resolução da ANP N° 65 (2011) a partir de 1° de janeiro de 2013, o óleo diesel S50 (50 ppm de enxofre) será substituído, integralmente, pelo óleo diesel S10 (10 ppm de enxofre).

Atualmente, o processo mais utilizado para remoção de enxofre nas refinarias é a Hidrodessulfurização (HDS), método tradicional que remove enxofre dos combustíveis por meio de reação catalítica com hidrogênio a elevadas temperaturas (300 – 340 °C) e elevadas pressões (20 a 100 atm de H₂) (Yang *et al.*, 2013). Todavia, nestas condições de operação a HDS é eficiente na

remoção de tiois, sulfetos e dissulfetos, entretanto, não reduz tiofenos, benzotiofenos e benzotiofenos substituídos, pois ocorre a estabilização aromática de seus anéis (Kumar *et al.*, 2012). Portanto, para alcançar os desafios da produção com teor de enxofre menor que 10 ppm são necessários avanços no desenvolvimento do processo com altos investimentos, além do custo operacional ser elevado, devido ao aumento na severidade das condições operacionais (Fallah e Azizian, 2012; Paz-Zavala *et al.*, 2013). Devido a estas dificuldades novas tecnologias para ultrasulfurização estão sendo estudadas, entre elas destaca-se a dessulfurização por adsorção.

O processo adsorativo tem atraído atenção na dessulfurização de combustíveis líquidos devido ao baixo consumo de energia, operação a temperatura e pressão ambiente, não utilização de hidrogênio e viabilidade de regeneração do adsorvente (Tanabe *et al.*, 2011). Dentre os vários adsorventes aplicados o carvão ativado tem-se destacado por apresentar elevada área superficial e distribuição de poros, além da possibilidade de regeneração (Al-Ghouti *et al.*, 2010). Outros materiais são muito empregados no processo de adsorção de compostos orgânicos presentes em combustíveis como as resinas e argilas. Algumas resinas poliméricas, copolímeros não-iônicos de estireno e divinilbenzeno, líquidos iônicos clorados foram utilizados na remoção de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel (Xie *et al.*, 2010, Guo *et al.*, 2010).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Óleo Diesel Comercial

O óleo diesel utilizado na pesquisa foi obtido da Refinaria Getúlio Vargas (REPAR), no Paraná. A amostra utilizada é produto da HDS e não teve nenhuma modificação com aditivos e/ou biodiesel. Realizou-se análise físico-química da amostra de diesel utilizada na pesquisa, e foram obtidas as propriedades apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Propriedades físico-químicas da amostra de óleo diesel avaliada.

Parâmetros	Ponto de Fulgor ^a (°C)	Enxofre Total ^b (mg/Kg S)	Nitrogênio Total ^c (mg/Kg N)	Massa específica ^d (Kg/m ³)	Viscosidade ^e a 40 °C	Viscosidade ^e a 70 °C
S250	92,0	235	228	841,1	3,3212	1,9359

a: Realizado no equipamento PENSKEY PMA4; b: Método ASTM D4294; c: Método ASTM D4629; d: Método ASTM D4052; e: Método ASTM D445.

2.2 Adsorventes avaliados

Resinas: As resinas utilizadas no presente estudo são da empresa Mitsubishi Chemical classificação Diaion & Sepabeads (Synthetic Adsorbents): HP 20, SP 70 e SP 700. Sendo as resinas HP20, SP70 e SP700, resinas do tipo aromáticas e copoliméricas de divinilbenzeno-estireno, não substituídas, ou seja, sem grupos funcionais. Dentre essas resinas aromáticas não substituídas a HP20 não passou por nenhum tratamento adicional industrialmente, sendo também classificada como área superficial

normal, já as resinas SP70 e SP700 passaram por tratamentos especiais (não especificados pelo fornecedor), apresentando áreas superficiais mais elevadas.

Argila: Argila montmorilonita organofílica Claytone 40 (fabricado pelo Buntech e cedido pela Bentonite União Nordeste).

Carvão Ativado: O carvão ativado empregado neste estudo é proveniente da indústria paranaense Fábrica Brasileira de Catalisadores (FBC), sendo o precursor do adsorvente a casca do coco de babaçu. O adsorvente passou por ativação física e não teve nenhum tratamento adicional para sua utilização, apenas secagem para remoção da umidade e gases. Para o estudo a amostra foi denominada CA.

2.3 Avaliação da Capacidade de Remoção dos Compostos de Enxofre e Nitrogênio

O procedimento experimental de adsorção em batelada foi realizado na Incubadora Tipo Shaker Orbital para todos os adsorventes avaliados. Primeiramente ambientou-se o óleo diesel durante 1 h à temperatura de 40 °C, mesma temperatura utilizada para o ensaio, e o adsorvente foi seco em estufa a 130 °C por 12 h e mantido em dessecador até o uso. Aproximadamente 2,0 g de adsorvente foram colocados em contato com 20 mL do óleo diesel previamente aquecido, a mistura foi então levada ao Shaker Orbital à temperatura de 40 °C e agitação de 150 rpm, durante 24 h, realizou-se a amostragem e o conteúdo foi mantido refrigerado para posterior leitura no analisador de enxofre e nitrogênio.

2.4 Determinação de Enxofre e Nitrogênio Totais

A determinação do teor de enxofre e nitrogênio totais residuais no óleo diesel foi realizada por meio do analisador de enxofre Elementar Trace SN cube. As análises foram efetuadas em amostras líquidas, para as quais o método de análise se resume na injeção em um tubo catalítico de combustão de amostras, separação de gases estranhos e detecção por meio de Fluorescência UV. A concentração da fase adsorvida (mg S/g CA) foi calculada por balanço de massa, de acordo com a Equação 1,

$$q = \frac{(C_i - C_f) \cdot V_{sol} \cdot \rho_{sol}}{m_{ads}} \quad (1)$$

onde, C_i é a concentração inicial de enxofre ou nitrogênio na solução em ppm (m/m), C_f é a concentração final de enxofre na solução em ppm (m/m), V_{sol} é o volume da solução utilizada (mL), ρ_{sol} é a massa específica da solução (g/mL) e m_{ads} é a massa de adsorvente utilizada (g).

2.5 Cinética de Adsorção

A fim de compreender melhor o processo de adsorção dos compostos de enxofre e nitrogênio modelos cinéticos comumente utilizados, como o modelo de Lagergren de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram avaliados para melhor descrever a cinética de adsorção dos compostos

envolvidos pelo carvão ativado.

O procedimento foi executado colocando-se 4,0 g de carvão ativado em contato com 20,0 mL de óleo diesel, as amostragens foram realizadas durante intervalos de tempo de 1 minuto a 120 horas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Avaliação da Capacidade de Remoção dos Compostos de Enxofre e Nitrogênio

Os resultados referentes à remoção de compostos de enxofre e nitrogênio provenientes do óleo diesel comercial para todos os adsorventes testados serão apresentados a seguir. O óleo diesel comercial apresentou concentração inicial de 235 ppm (m/m) de enxofre e 228 ppm (m/m) de nitrogênio.

Resinas: A remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados obtida para cada resina avaliada é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados obtidos para as resinas avaliadas.

Adsorventes	q S (mg S/g)	% S Removida	q N (mg N/g)	% N Removida
HP 20	0,2	11,4	0,6	28,9
SP 70	0,3	16,3	0,8	40,0
SP 700	0,4	19,6	1,0	54,7

A adsorção com as resinas apresentou-se mais favorável para os compostos nitrogenados, sendo que a resina SP700, foi a que apresentou maior remoção de compostos de enxofre (19,6%) e de nitrogenados (54,7%). Provavelmente o melhor resultado para a SP700 deve-se a sua maior área superficial em relação às demais, sendo que as áreas são 600 m²/g, 800 m²/g e 1200 m²/g, para as amostras HP20, SP70 e SP700, respectivamente. O ganho na capacidade adsorptiva seguiu o aumento na área superficial, fato que confirmou as expectativas, uma vez que estas resinas não são substituídas, sendo assim, sua adsorção é praticamente física e a porcentagem de remoção é proporcional à área disponível para a adsorção.

No que se refere a maior adsorção de compostos nitrogenados, tal fato foi observado por estudos de Xie *et al.* (2009 e 2010), no qual adsorções foram realizadas em combustíveis sintéticos com dibenzotiofeno representando os compostos de enxofre e carbazol os compostos de nitrogênio. Segundo Koriakin *et al.* (2010) maior seletividade foi observada para compostos nitrogenados, possivelmente por tais compostos terem preferência na adsorção aos compostos sulfurados, como ocorre nas reações de HDS.

Argila: A remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados obtida para cada resina avaliada é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Resultados obtidos para a argila avaliada

Adsorvente	q S (mg S/g)	% S Removida	q N (mg N/g)	% N Removida
Argila	0,6	26,6	0,8	39,9

A argila Cleytone 40 removeu aproximadamente 27% dos compostos de enxofre e 40% dos compostos nitrogenados presentes no óleo diesel, resultados que também demonstram a maior afinidade dos compostos nitrogenados em relação aos sulfurados, como verificado para a maioria dos adsorventes testados. Santos (2011) avaliou a argila bentonítica Tonsil CO620 G na adsorção de compostos sulfurados e nitrogenados do óleo diesel hidrotratado, além de testar a argila pura (TCO), como recebida do fornecedor, testou também argilas impregnadas com níquel (TCO-Ni) e molibdênio (TCO-Mo). O autor verificou maior porcentagem de remoção para os compostos nitrogenados do que para os sulfurados pela amostra sem modificação e que ocorreu uma pequena melhora para TCO-Ni, e piora para TCO-Mo.

Carvão Ativado: A remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados obtida para cada resina avaliada é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 – Resultados obtidos para a argila avaliada

Adsorvente	q S (mg S/g)	% S Removida	q N (mg N/g)	% N Removida
CA	1,0	46,1	1,7	89,6

De acordo com os resultados pode-se verificar que o carvão ativado, dentre os adsorventes avaliados, foi o que apresentou resultados mais satisfatórios quanto à remoção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel comercial.

Frente a este resultado novos estudos como avaliação do tempo de equilíbrio e obtenção de isotermas foram realizados apenas para o carvão ativado.

3.2 Cinética de Adsorção

As curvas obtidas para o tempo de equilíbrio para os compostos sulfurados e nitrogenados são apresentados na Figura 1, na qual se pode avaliar que após 4 horas de contato o ganho na remoção dos compostos de enxofre é de apenas 7% e para os compostos de nitrogênio é de 2%, ganho que não justifica o gasto energético de mais 20 horas de processo. Com estes dados, estabeleceu-se o tempo de contato de 4 horas para o processo.

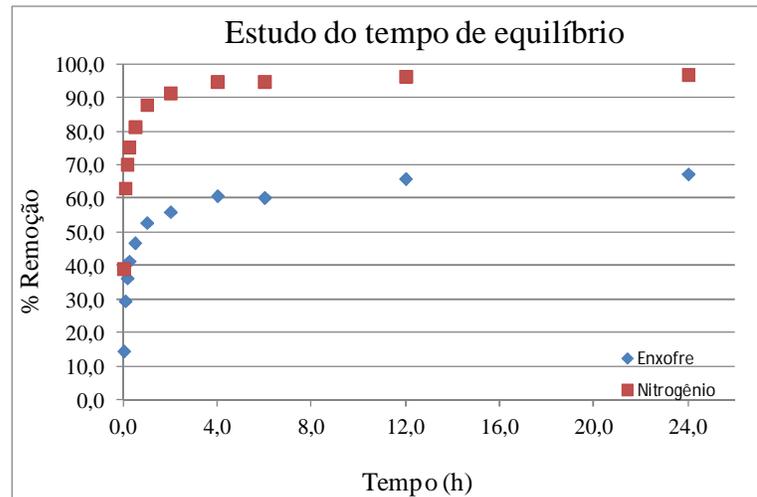


Figura 1 – Estudo do tempo de equilíbrio.

A partir dos resultados experimentais da quantidade adsorvida no tempo t em função do tempo, pode-se realizar a regressão dos dados pelas Equações 2 e 3, e assim calcularam-se os valores das constantes de velocidade k_f e k_s , e de q_e para o enxofre e nitrogênio, como apresentados nas Tabelas 5 e 6 respectivamente. O valor obtido de q_e para o enxofre foi de $0,85 \text{ mgS.g}^{-1}$ e para o nitrogênio q_e foi de $0,90 \text{ mgN.g}^{-1}$.

Tabela 5 – Resultados da análise cinética dos dois modelos avaliados para o enxofre

Pseudo-Primeira Ordem		
$q_{e,cal} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$k_f \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de Correlação (R^2)
0,32	0,0007	0,8183
Pseudo-Segunda Ordem		
$q_{e,cal} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$k_s \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de Correlação (R^2)
0,84	0,0254	0,9994

Tabela 6 – Resultados da análise cinética dos dois modelos avaliados para o nitrogênio

Pseudo-Primeira Ordem		
$q_{e,cal} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$k_f \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de Correlação (R^2)
0,13	0,0006	0,4508
Pseudo-Segunda Ordem		
$q_{e,cal} \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	$k_s \text{ (g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}\text{)}$	Coefficiente de Correlação (R^2)
0,87	0,3870	0,9998

Com tais resultados verificou-se que tanto para os compostos de enxofre quanto para os compostos de nitrogênio o modelo de pseudo-segunda ordem ajusta melhor os dados experimentais obtidos. Segundo Xu *et al.* (2013) esses resultados levam a conclusão de que a cinética de dessulfurização e desnitração do óleo diesel utilizando carvão ativado como adsorvente nestas condições pode ser bem descrita pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

4. CONCLUSÃO

Os adsorventes comerciais avaliados: resina, argila e carvão ativado apresentaram bons resultados na remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel, sendo que dentre eles o carvão ativado se destacou, apresentando 46% de remoção dos compostos sulfurados e 90% dos compostos nitrogenados.

Para o carvão ativado determinou-se que os dados foram melhor ajustados pelo modelo de pseudo-segunda ordem de Lagergren. Avaliou-se que o tempo de 4 horas de adsorção forneceu remoção de enxofre e nitrogênio satisfatória, não havendo a necessidade de prolongar o processo adsorativo.

Por fim, foi verificado que a técnica de adsorção com carvão ativado apresentou resultados promissores no que se refere à adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes no óleo diesel e que a continuidade dos estudos provavelmente acarretará em resultados ainda mais satisfatórios.

5. REFERÊNCIAS

AL-GHOUTIA, M.A.; AL-DEGSB, Y.S.; KHALILI, F.I. Minimization of organosulphur compounds by activated carbon from commercial diesel fuel: Mechanistic study. *Chem. Eng. J.*, v. 162, p. 669–676, 2010.

BLANCO-BRIEVA, G; CAMPOS-MARTIN, J. M.; AL-ZAHRANI, S.M.; J.L.G. FIERRO, J. L.G. Effectiveness of metal-organic frameworks for removal of refractory organosulfur compound present in liquid fuels. *Fuel*, v. 90, p. 190–197, 2011.

FALLAH, R.; AZIZIAN, S. Removal of thiophenic compounds from liquid fuel by different modified activated carbon cloths. *Fuel Process. Technol.*, v. 93, p. 45-52. 2012.

GUO, B.; WANG, R.; LI, Y. The performance of solid phosphoric acid catalysts and macroporous sulfonic resins on gasoline alkylation desulfurization. *Fuel Process. Technol.*, v. 91, p. 1731-1735, 2010.

GUTIÉRREZ, O. Y., KLIMOVA, T. Effect of the support on high activity of the (Ni) o/ZrO₂-SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT. *J. Catal.*, v. 281, p. 50-62, 2011.

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

KUMAR, S.; SRIVASTAVA, V. C.; BADONI, R. P. Oxidative desulfurization by chromium promoted sulfated zirconia. *Fuel Process. Technol.*, v. 93, p. 18–25, 2012.

PAZ-ZAVALA, C.; BURGOS-VÁZQUEZ, E.; RODRÍGUEZ-RODRÍGUEZ, J. E.; RAMÍREZ-VERDUZCO, L. F. Ultra low sulfur diesel simulation. Application to commercial units. *Fuel*: v. 110, p. 227-234. 2013.

SANTOS, A. L. Remoção de compostos sulfurados e nitrogenados de diesel hidrotratado por adsorção em argila, alumina e sílica-alumina, impregnadas com metais de transição. Dissertação de mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2011.

TANABE, K. K.; COHEN, S. M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks-a progress report. *Chem. Soc. Rev.*, v. 40, p. 498-519, 2011.

XIAO, J.; LI, Z.; LIU, B.; XIA, Q.; YU, M. Adsorption of Benzothiophene and Dibenzothiophene on Ion-Impregnated Activated Carbons and Ion-Exchanged Y Zeolites. *Energ. Fuels*, v. 22, p. 3858-3863, 2008.

XIE, L.; FAVRE-REGUILLON, A. Selective Extraction of Neutral Nitrogen-Containing Compounds from Straight-Run Diesel Feed Using Polymer-Supported Ionic Liquid Moieties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 48, p. 3973–3977. 2009.

XIE, L.; FAVRE-REGUILLON, A.; WANG, X.; FU, X.; LEMAIRE, M. Selective Adsorption of Neutral Nitrogen Compounds from Fuel Using Ion-Exchange Resins. *J. Chem. Eng. Data*, v. 55, p. 4849-4853. 2010.

XU, X.; ZHANG, S.; LI, P.; SHEN, Y. Equilibrium and kinetics of Jet-A fuel desulfurization by selective adsorption at room temperatures. *Fuel*, v. 111, p. 172–179, 2013.

YANG, L.; WANG, S.; WANG, R.; YU, H. Selective Removal of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds from Transportation Diesel Fuels with Reactive Adsorbent. *Chin. J. Chem. Eng.*, v.21(5), p. 558–563, 2013.