

DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DO DBT CATALISADA POR V_2O_5 SUPORTADO

D. G. B. DIONIZIO, R. SCHEUNEMANN, C. A. HENRIQUES

Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química (PPGEQ), Rua São Francisco Xavier, 524, PHLC, sl. 400; RJ, CEP: 20550-013
E-mail: debdionizio@yahoo.com.br

RESUMO – Processos alternativos à reação HDS vêm sendo estudados para reduzir o teor de enxofre nas frações de derivados de petróleo. Dentre estes se destaca a dessulfurização oxidativa (ODS), cujos produtos da reação (sulfonas) podem ser mais facilmente separados por adsorção. As principais vantagens do processo de ODS são as baixas temperatura e pressão de reação e, também, o fato de não utilizar H_2 . Neste contexto, neste trabalho foi estudado o desempenho de catalisadores de V_2O_5 suportados frente à reação de ODS do dibenzobenzotiofeno em presença do peróxido de hidrogênio como oxidante e da acetonitrila como solvente polar aprótico. O efeito de parâmetros reacionais como tempo de reação, quantidade de solvente, relação O/S, concentração de catalisador e teor da fase ativa foram investigados para estabelecer as condições reacionais que maximizassem a conversão do DBT.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de redução da emissão de poluentes, visando diminuir os sérios problemas de poluição atmosférica enfrentados atualmente, é hoje uma das principais preocupações mundiais, provocando o surgimento de leis mais rígidas, que restringem o teor de enxofre na gasolina e no diesel. Assim, o desenvolvimento de tecnologias mais eficazes na remoção de enxofre nestes combustíveis tem recebido atenção crescente. Estas tecnologias incluem a extração física com solvente, a adsorção seletiva, processos de redução/oxidação microbiológicos e a dessulfurização oxidativa (ODS) (Song, 2003). A dessulfurização oxidativa (ODS) converte os compostos de enxofre em sulfonas que podem ser facilmente separadas por processos físicos, por serem menos polares do que os compostos sulfurados de origem. Com isso, a remoção seletiva desses compostos através de um processo combinado de oxidação seletiva e adsorção em coluna apresenta-se como uma alternativa em relação ao processo HDS (Caero *et al.*, 2005). As principais vantagens do processo ODS são a pressão e as temperaturas baixas e o fato de não utilizar hidrogênio. Além disso, os compostos de enxofre refratários ao HDS podem ser mais facilmente convertidos por oxidação (Collins *et al.*, 1997). Portanto, a ODS apresenta grande potencial para tornar-se um processo complementar ao HDS tradicional na produção de combustíveis altamente dessulfurizados.

Neste contexto, este trabalho visou o estudo do desempenho de catalisadores de V_2O_5 suportados em $\gamma-Al_2O_3$ frente à reação de ODS do dibenzotiofeno em presença do peróxido de hidrogênio, como oxidante, e da acetonitrila, como solvente polar aprótico. Os catalisadores foram preparados por impregnação ao ponto úmido e caracterizados por difração de raios-X (DRX),

análise textural e redução à temperatura programada (TPR). O efeito de parâmetros reacionais como relação O/S e concentração de catalisador foram investigados, visando estabelecer as condições reacionais que levassem a maiores valores de conversão do DBT. Uma vez estabelecidas estas condições, foi analisado o efeito do teor de V_2O_5 presente no catalisador.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Preparo dos catalisadores

Inicialmente, o suporte, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Pural SB, Sasol), foi calcinado a 550 °C por 16 h, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, sob atmosfera de ar sintético. Os catalisadores contendo 5, 10 e 15 % de V_2O_5 em massa foram preparados por impregnação ao ponto úmido do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, previamente tratado, com uma solução de metavanadato de amônio (Aldrich, 99,9%). A quantidade do sal equivalente à quantidade de V_2O_5 a ser incorporada foi dissolvida numa solução 0,1 mol.L⁻¹ de ácido oxálico e impregnada ao suporte. O material obtido foi seco em estufa a 120 °C e, em seguida, calcinado a 500 °C por 6 h sob atmosfera de ar sintético, de acordo com a metodologia proposta por Reddy e Varma (2004).

2.2. Caracterização do catalisador

Os catalisadores e o suporte foram caracterizados pelas seguintes técnicas: fisissorção de N_2 , difratometria de raios X (DRX) e redução à temperatura programada (TPR- H_2).

Análise textural: As características texturais do catalisador, tais como área específica BET, volume e distribuição de mesoporos (método BJH), foram determinadas por fisissorção de N_2 . A metodologia consistiu, inicialmente, no pré-tratamento térmico das amostras a 300 °C, sob vácuo de 5×10^{-3} torr, por um período de 12 h. Em seguida, análise foi efetuada na temperatura de -196 °C em equipamento ASAP modelo 2020 da Micromeritics.

Difratometria de raios X (DRX): A técnica de DRX foi utilizada para identificar as fases cristalinas presentes nos suportes e catalisadores. As análises foram realizadas em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Miniflex, com radiação de $CuK\alpha$ (30 kV e 15 mA), sendo avaliado o intervalo de $2^\circ < 2\theta < 90^\circ$.

Redução à temperatura programada (TPR- H_2): A técnica de redução à temperatura programada permite investigar através do perfil de redução a quantidade de hidrogênio consumido para reduzir os catalisadores, assim como, identificar as espécies precursoras da fase ativa e observar a redutibilidade de alguns suportes. A análise foi realizada em equipamento Autochem 2920 da Micromeritics equipado com um detector de condutividade térmica (TCD) e um reator de quartzo aquecido por um forno cerâmico. A amostra foi submetida à secagem, que consistia em passar uma corrente gasosa de Ar a 300 °C, por 3 h, com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Em seguida, foi resfriada até a temperatura ambiente para posterior redução até a temperatura de 1000 °C, sob corrente da mistura 1,6% H_2 /Ar (v/v) com taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

2.3. Testes Catalíticos

A dessulfurização oxidativa foi estudada a 70 °C, sob pressão atmosférica, em um reator batelada de vidro, sob agitação magnética, acoplado a um condensador resfriado por banho termostatzado. O controle da temperatura da reação foi feito pela imersão do reator em banho de óleo de silicone aquecido por uma chapa de aquecimento e agitação. Na realização dos testes catalíticos, uma mistura do catalisador sólido (50-150 mg) com 50 mL de diesel sintético (500 ppm DBT dissolvido em n-hexadecano) foi colocada sob agitação magnética. Após a estabilização da temperatura, adicionou-se 50 mL de acetonitrila, e, em seguida, adicionou-se o peróxido de hidrogênio (0,25, 1 e 4 mL) (razão molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S} = 2,1; 8,3 \text{ e } 33,1$). A reação prosseguiu por duas horas e, em tempos determinados (15, 30, 60 e 120 min), foram coletadas amostras que, após a separação das fases (n-hexadecano e acetonitrila), foram analisadas em cromatógrafo Agilent 7890 AGC System com detector de ionização de chama (FID) e coluna HP-5 (63 m x 320 μm x 0,25 μm). As temperaturas do injetor e do detector foram iguais a 300 °C e as condições de análise são as que se seguem: 100 °C – 200 °C (10° C.min⁻¹); 200 °C – 250 °C (5° C.min⁻¹); 250 °C – 5 min.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do catalisador

Análise Textural: As isotermas de adsorção física para o suporte Al_2O_3 e para os catalisadores (5, 10 e 15% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$), mostradas na Figura 1, podem ser classificadas como do Tipo IV, características de materiais mesoporosos, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. Para os materiais estudados, verifica-se a presença de um ciclo histerese do tipo H1, normalmente associado a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas de tamanho uniformemente ordenado (Figueiredo e Ramoa Ribeiro, 2007).

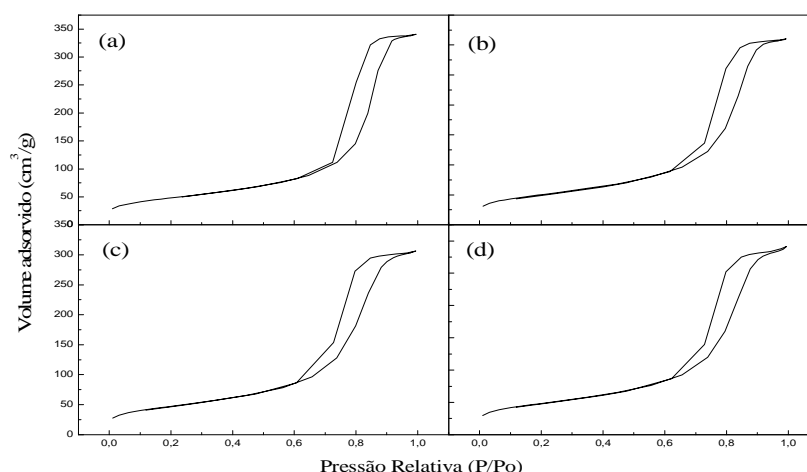


Figura 1 - Isotermas de adsorção de N_2 a -196°C de (a) Al_2O_3 ; (b) 5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c) 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$; (d) 15% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

Os resultados da caracterização textural das amostras estão apresentados na Tabela 1. Como sugerido pela análise das isotermas (Figura 1), observa-se que a impregnação de até 15% de V_2O_5

na Al_2O_3 não causou efeito considerável sobre a área específica em relação ao suporte. Entretanto, a adição de V_2O_5 a alumina, acarretou na diminuição do volume e no diâmetro médio de poros.

Tabela 1 - Análise textural do suporte e catalisadores

Amostras	Área BET (m^2/g)	Vol. poros (cm^3/g) [*]	Diâmetro médio poros (\AA) [*]
Al_2O_3	173	0,524	118
5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	179	0,476	106
10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	171	0,474	109
15% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$	173	0,443	102

* Método BJH – adsorção – 17 a 3000 \AA

Difratometria de Raio-X (DRX): Na Figura 2, são apresentados o resultados de difratometria de raios X. Nota-se que os catalisadores $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentaram difratogramas similares ao da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que possui picos principais em $2\theta = 36,35^\circ$, $45,5^\circ$ e 67° , na escala do ângulo de Bragg (Garcia e Caero, 2009). Não foram identificados picos característicos do óxido de vanádio, logo supõe que a fase ativa se encontra bem dispersa sobre a superfície do suporte. Estes resultados confirmam a proposta de Reddy e Varma (2004) de que, para teores iguais ou inferiores a 15% em massa, o óxido de vanádio é estabilizado por interação com a superfície da alumina, encontrando-se presente sob forma de partículas muito pequenas e dispersas não detectáveis por DRX.

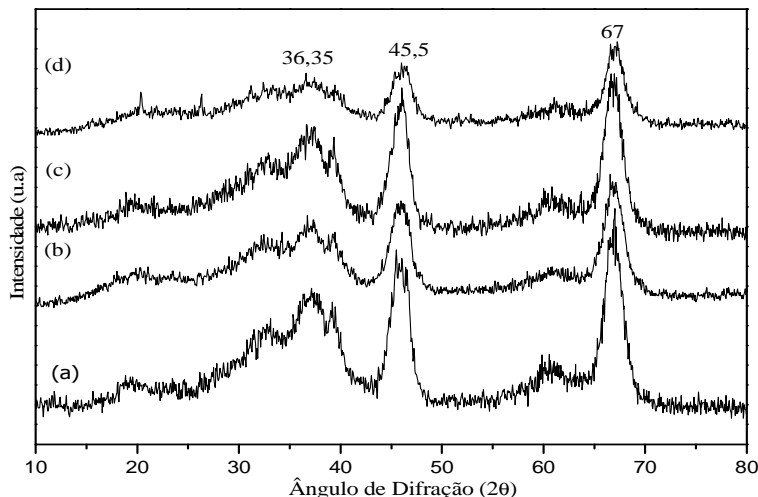


Figura 2 – Difratogramas de Raio-X de: (a) Al_2O_3 ; (b) 5% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c) 10% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$; (d) 15% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$

Redução à Temperatura Programada (TPR- H_2): A técnica de redução à temperatura programada foi utilizada para investigar os estados de oxidação de diferentes quantidades de óxido de vanádio depositado no suporte e relacionar esses estados com o estudo da atividade dos catalisadores. Os perfis de TPR do óxido de mássico e dos catalisadores de vanádio são encontrados na Figura 3. Os três catalisadores suportados apresentaram somente um pico de redução na faixa de temperatura compreendida entre 400 e 650 $^\circ\text{C}$, como mostrado na Tabela 2. O consumo de H_2 aumentou conforme o teor de V_2O_5 . Reddy e Varma (2004) também relataram a presença de um único pico de redução no caso de catalisadores com teores de V_2O_5 similares aos

estudados no presente trabalho. Segundo esses autores, o consumo de H_2 nesta faixa de temperatura estaria associado à redução parcial do V^{+5} presente no V_2O_5 monomérico disperso sobre a alumina, com formação de um óxido no qual o vanádio teria estado de oxidação intermediário entre +4 e +5. Ainda, de acordo com estes autores, a redução do V^{+5} para V^{+4} e V^{+3} só seria observada em perfis de TPR para teores de V_2O_5 superiores a 15%. No caso do V_2O_5 mássico, foram observados três picos de redução com máximos em 657 °C, 717 °C e 757 °C, correspondentes à redução em etapas das espécies V^{+5} até V^{+3} . Resultados semelhantes foram relatados por Koranne *et al* (1994), muito embora a comparação dos perfis de redução com dados da literatura deva ser feita com cautela tendo em vista que os mesmos são afetados pelas condições de redução (pressão parcial de H_2 e taxa de aquecimento, por exemplo). Observa-se ainda que a redução do V_2O_5 mássico ocorre a temperaturas maiores que as observadas para o óxido suportado, refletindo a existência de restrições à difusão do H_2 no óxido mássico. Com relação ao suporte, Al_2O_3 , não foi observado consumo de hidrogênio nas condições estudadas.

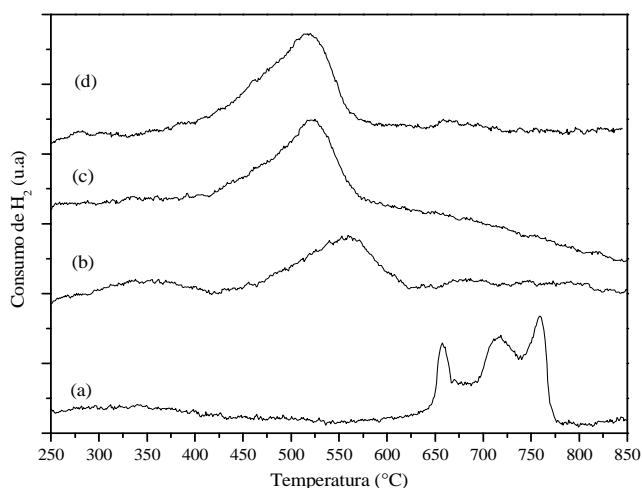


Figura 3 - TPR- H_2 de: (a) V_2O_5 ; (b) 5% V_2O_5/Al_2O_3 ; (c) 10% V_2O_5/Al_2O_3 ; (d) 15% V_2O_5/Al_2O_3

Tabela 2 – TPR dos catalisadores e da fase ativa

Amostras	Temperatura máxima de redução (°C)	Consumo de H_2 ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$)
V_2O_5	657 / 717 / 758	3697,5
5% V_2O_5/Al_2O_3	559	118,3
10% V_2O_5/Al_2O_3	526,2	307,5
15% V_2O_5/Al_2O_3	514,2	634,6

3.2. Testes Catalíticos

Preliminarmente aos testes catalíticos foram realizados testes para avaliação das condições de extração do DBT para a fase acetonitrila e ensaios em branco para avaliar os efeitos do suporte ($\gamma\text{-}Al_2O_3$), do solvente polar (acetonitrila) e a ocorrência de reação promovida termicamente.

O solvente polar desempenha um papel importante nos processos de ODS quando o H_2O_2 é usado como oxidante, pois como este é insolúvel em solventes apolares (como o caso do n-hexadecano no presente trabalho), o composto sulfurado deve ser transferido para a fase do solvente polar que é aquela na qual a reação vai ocorrer. Além disso, a presença do solvente pode reduzir as limitações difusivas no interior da estrutura porosa dos catalisadores.

Os primeiros testes foram realizados com a intenção de avaliar a extração do DBT da fase n-hexadecano pela acetonitrila. Os testes foram realizados sem o uso de catalisador e do agente oxidante em diferentes tempos de reação (15, 30 e 60 min) e condições de temperatura (30, 50 e 70 °C), como ilustrado nas Figuras 4(A) e 4(B). Observa-se que o tempo e a temperatura de reação não influenciaram o processo de extração e que a melhor condição foi conseguida utilizando-se uma razão acetonitrila/(n-hexadecano + DBT) igual a 1/1 (50 mL de acetonitrila). Neste caso foi observada extração de cerca de 60% de DBT, num resultado superior ao obtido por Caero *et al.* (2005) para a extração a 60 °C.

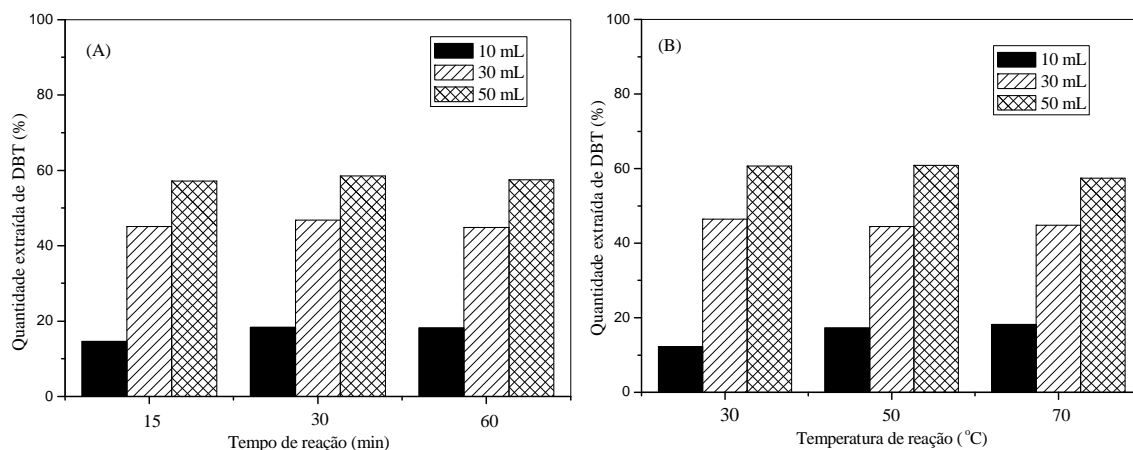


Figura 4 – Quantidade de DBT extraído da fase do hexadecano para a acetonitrila em função (A) do tempo e (B) da temperatura de reação.

A partir do segundo conjunto de testes preliminares, cujos resultados são mostrados na Figura 5, observa-se que: (i) a presença do solvente polar (acetonitrila) é fundamental para a ocorrência da reação, uma vez que conversão de DBT de apenas 10 % foi observada para a reação ocorrida na sua ausência; (ii) nas condições estudadas, não foi observada a oxidação do DBT à sulfona correspondente no caso da reação promovida termicamente ou catalisada pela $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Com base nestes resultados, iniciaram-se os testes catalíticos referentes ao estudo da ODS do DBT. Na Figura 6(A), são mostrados os valores de conversão de DBT a sulfona obtidos a 70°C, com 100 mg do catalisador 15% V_2O_5 para diferentes tempos de reação em e volumes de reagente oxidante. Nota-se que para os três volumes H_2O_2 , 0,25, 1 e 4 mL, correspondendo as razões molares $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$ iguais a 2,1, 8,3 e 33,1, os maiores valores de conversão foram obtidos utilizando-se 1 mL de peróxido de hidrogênio, ou seja, razão molar 8,3. Observa-se também que, em presença dos menores volumes do oxidante, a conversão em sulfona foi favorecida pelo aumento do tempo de reação até 60 min e que posterior aumento deste parâmetro para 120 min não afetou a conversão. Por outro lado, em presença de grande excesso de oxidante, o tempo de reação não teve efeito importante sobre a conversão do DBT. A Figura 6(B) compara as conversões de DBT em

função da massa de catalisador utilizada, podendo ser notado que a conversão não foi influenciada de forma significativa, particularmente quando na faixa 100-150 mg.

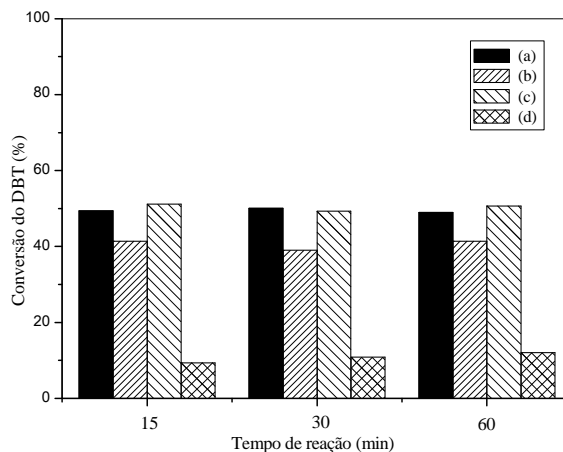


Figura 5 – Remoção de DBT da fase n-hexadecano a 70°C na presença de: (a) acetonitrila (50 mL), (b) acetonitrila (50 mL) + H₂O₂ (5 mL), (c) acetonitrila (50 mL) + H₂O₂ (5 mL) + Al₂O₃ (15 mg), (d) H₂O₂ (5 mL) + 15% V₂O₅/Al₂O₃ (15 mg).

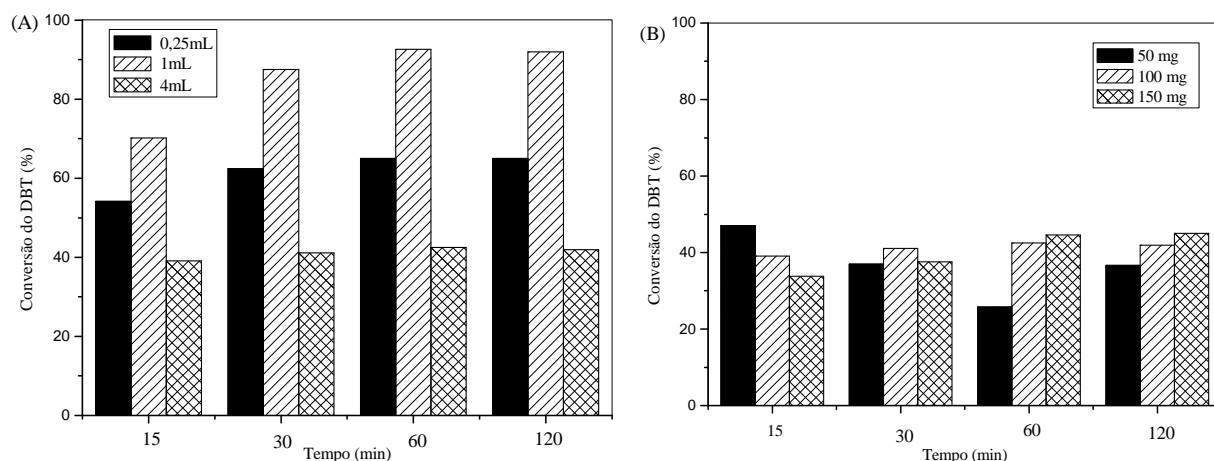


Figura 6 – Conversão do DBT a diferentes: (A) volumes de H₂O₂ a 70 °C, com 100 mg do catalisador 15% V₂O₅/Al₂O₃, (B) quantidades de catalisador 15% V₂O₅/Al₂O₃ a 70 °C, com 4 mL de H₂O₂.

A Figura 7 compara os valores de conversão do DBT para a reação promovida pelos catalisadores contendo diferentes teores de V₂O₅ suportado em γ -Al₂O₃. Observa-se que o melhor resultado foi observado para o catalisador contendo 15% de V₂O₅, tendo sido alcançadas conversões de 90% no tempo de reação de 60 min.

4. CONCLUSÕES

A incorporação de quantidades de V₂O₅ até 15% não gerou modificações expressivas na estrutura dos catalisadores em relação ao suporte γ -Al₂O₃, indicando que a fase ativa encontrava-se bem dispersa sobre o suporte. A extração do DBT da fase do n-hexadecano com acetonitrila é fundamental, quando o peróxido de hidrogênio é utilizado como agente oxidante, pois a oxidação a sulfona acontece na fase contendo acetonitrila e peróxido de hidrogênio. A quantidade de

oxidante (razão $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}$) influenciou a conversão do DBT, enquanto que a quantidade de catalisador não causou alterações significativas. Diante dos testes realizados, foi escolhida uma condição que maximizasse a conversão do DBT e essa foi utilizada para testar os teores de V_2O_5 , obtendo-se os melhores resultados, em torno de 90% de conversão, com o teor de 15%.

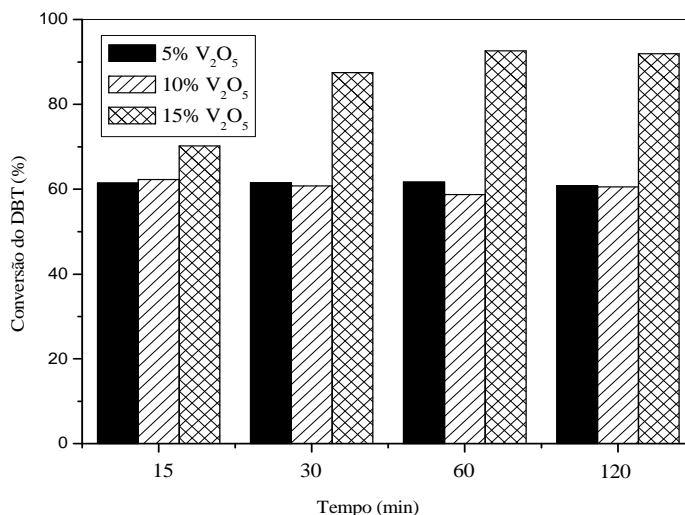


Figura 7 – Conversão do DBT em função do teor de V_2O_5 suportado em Al_2O_3 , com 1 mL peróxido de hidrogênio e 100 mg de catalisador.

5. REFERÊNCIAS

- CAERO, L. C., HERNÁNDEZ, E., PEDRAZA, F., MURRIETA, F. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium based catalyst. *Catal. Today*, v.107-108, p.564-569, 2005.
- COLLINS, F. M., LUCY, A. R., SHARP, C. Oxidative desulfurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, v.117, p.397-403, 1997.
- FIGUEIREDO, J. I.; RAMOA RIBEIRO, F.; *Catálise Heterogênea*; Lisboa; Fundação Calouste Gulbenkian; 2007.
- GARCIA, O. G.; CAERO, L. C. V-Mo based catalysts for oxidative desulfurization of diesel fuel. *Catal. Today*. 148, 42-48, 2009.
- KORANNE, M. M.; GOODWIN JR, J. G.; MARCELIN, G.; Characterization of silica- and alumina-supported vanadia catalysts using temperature programmed reduction, *J. Catal.* V.148, p. 369-377, 1994.
- REDDY, E. P.; VARMA, R. S. Preparation, characterization, and activity of Al_2O_3 -supported V_2O_5 catalysts. *J. Catal.* 221, 93-101, 2004.
- SONG, C. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catal. Today*, v.86, p.211-263, 2003.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao PNPd/Capes pelo apoio financeiro.