

Remoção de Compostos Nitrogenados e Sulfurados em Processo de Oxitratamento de Frações de Petróleo

Camila M. Strieder^{1*}, Matheus A. G. Nunes², Gabriel T. Druzian², Mariele S. do Nascimento², Érico M. M. Flores³

1. Estudante de IC da Universidade Federal de Santa Maria - UFSM; *camilastrieder1@gmail.com

2. Estudante de PG da Universidade Federal de Santa Maria - UFSM

3. Pesquisador do Depto. de Química, UFSM, Santa Maria/RS

Palavras Chave: *Petróleo, Oxitratamento, Ultrassom*

Introdução

Os compostos de enxofre estão entre os principais contaminantes do petróleo e são encontrados nas diversas frações oriundas do processo de refino. O óleo diesel, um dos produtos derivados do petróleo, também pode conter compostos de enxofre, os quais são associados aos processos de corrosão e entupimento em peças de motores de combustão, além do envenenamento dos catalisadores empregados nos sistemas de controle de emissão. A presença de compostos de enxofre e nitrogênio nos combustíveis resulta, ainda, na emissão de materiais particulados e gases poluentes (SO_x e NO_x) durante a queima, o que implica em problemas ambientais e toxicológicos.¹ O processo catalítico convencionalmente utilizado nas refinarias para a remoção de nitrogênio e enxofre do óleo diesel é o hidrotreatamento (HDT). Entretanto, este não é igualmente efetivo para a remoção de todos os compostos presentes.² Para superar as limitações do HDT e atender às necessidades estabelecidas pela legislação,³ processos alternativos têm sido investigados. Neste sentido, este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de um processo de remoção de N e S de óleo diesel utilizando ultrassom (US) combinado com oxitratamento. Foram avaliados diferentes reagentes oxidantes e auxiliares, a amplitude do US e o tempo de irradiação. A concentração de N e S remanescente nas amostras foi determinada para avaliação da eficiência do método proposto em cada uma das condições avaliadas.

Materiais e Métodos

Os experimentos foram realizados com uma sonda de US (Sonic and Materials, Inc., modelo VC 750, Newton, EUA) na frequência de 20 kHz e potência de 750 W, com probe de titânio (1/2", 254 mm), a qual foi inserida diretamente no meio reacional (reator de vidro de 250 mL). Para fins comparativos, foi utilizado um agitador mecânico (Marconi, modelo MA 102, Piracicaba, Brasil) nas velocidades de 7000, 12000 e 16000 rpm, sob as mesmas condições reacionais da etapa com ultrassom. Foram feitos experimentos com diversos oxidantes e auxiliares (AcOH , H_2O_2 , TiO_2 , Na_2WO_4 , $\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$, CoCl_2 , MnCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, FeSO_4 , Na_2CO_3 e KMnO_4) com e sem a aplicação de US. Avaliou-se ainda o efeito do tempo de irradiação (de 0 a 30 min) e da amplitude de US (de 20 a 100%). Após o término da reação, a fase contendo o óleo diesel foi submetida a uma etapa de extração com metanol para remoção das espécies oxidadas. Após o tratamento e a separação das fases, a concentração de N e S remanescente no óleo diesel foi determinada por quimioluminescência e fluorescência no ultravioleta, respectivamente (Antek Instruments, modelo 9000NS, Houston, EUA).

Resultados e Discussão

Os melhores resultados para remoção de N e S foram obtidos a partir das misturas de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{AcOH}$ ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{WO}_3$, na presença de brometo de tetraoctilamônio como surfactante. Para a remoção de S, a eficiência melhorou com o aumento da amplitude até 40% e, a partir deste valor, manteve-se constante. A remoção de N foi constante em todas as amplitudes avaliadas. No estudo do tempo de aplicação de US, foi observado um aumento da eficiência com o aumento do tempo de reação até 7 min. Com a aplicação do processo de oxitratamento assistido por US para amostras de óleo diesel com diferentes concentrações de N e S, foi possível remover até 92,6% de N e 88,3% de S. A avaliação das propriedades do óleo diesel após o tratamento evidenciou que a aplicação do processo oxidativo causou uma pequena diminuição nos valores de densidade e viscosidade nas amostras investigadas, quando comparados aos valores originais. No entanto, apesar das alterações, essas propriedades ainda atendem às especificações para o produto final, de acordo com a resolução vigente (ANP N° 42 de 2009).

Conclusões

O processo proposto foi considerado viável para a remoção de N e S de amostras de óleo diesel, uma vez que a utilização de US melhorou a eficiência de remoção de enxofre para todas as amostras, quando comparada com o processo de oxitratamento utilizando agitação mecânica. No caso do nitrogênio, não foi observada diferença entre os dois sistemas de agitação. Dentre as características do procedimento proposto, destaca-se o baixo consumo de reagentes, aplicação de temperaturas mais amenas sob pressão atmosférica, além de dispensar o uso de catalisadores metálicos. Estudos complementares para o aumento de escala são necessários para uma possível implantação do processo, bem como o aprimoramento do método proposto para possíveis exigências mais rigorosas.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos seguintes órgãos de fomento à pesquisa: CENPES/PETROBRAS, CAPES, CNPq e FAPERGS.

¹ SPEIGHT, J. G. Handbook of petroleum product analysis. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

² MELLO, P. A. Aplicação de ultrassom para remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel: avaliação de parâmetros do processo e determinação de parâmetros do processo e determinação de enxofre e nitrogênio por técnicas espectrométricas e cromatográficas. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Santa Maria, 2011.

³ Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP N°42, de 16 de dezembro de 2009.