

Estudos de especificação de compostos nitrogenados e sulfurados em processo de oxitratamento

Camila M. Strieder^{1*}, Matheus A. G. Nunes², Érico M. M. Flores³

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

2. Técnico em Química no Depto. de Química, UFSM, Santa Maria/RS

3. Professor Orientador e Pesquisador no Depto.de Química, UFSM, Santa Maria/RS

Palavras Chave: *óleo diesel, oxitratamento, especificação*

Introdução

Compostos de S e N estão entre os principais contaminantes do petróleo, distribuindo-se em diferentes frações durante o processo de refino. O óleo diesel, por sua vez, pertence à classe dos destilados médios, sendo que contaminantes de maior peso molecular tendem a se acumular nestas frações. Alguns compostos sulfurados comumente encontrados nessa fração pertencem à classe do benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Por sua vez, entre os compostos de nitrogênio estão as aminas alifáticas, os derivados do pirrol, anilina, piridina, indol, quinolina, acridina e carbazol.¹ A presença de compostos de S e N é prejudicial, uma vez que pode causar instabilidade nos produtos acabados e envenenamento de catalisadores, o que implica em uma maior emissão de SO_x e NO_x na queima. Convencionalmente, a remoção destes compostos é realizada através do hidrotreatamento (HDT). Entretanto, devido à estabilidade de alguns compostos, nem todos são removidos com a mesma eficiência. Dessa forma, o desenvolvimento de novos processos, que permitam maior eficiência, é de grande interesse acadêmico e industrial. Uma das alternativas é o processo de oxitratamento, que consiste na utilização de reagentes químicos para a oxidação dos compostos contaminantes, tornando-os assim mais polares e facilitando a sua remoção da fração do óleo diesel. O ultrassom (US), por sua vez, é empregado nesse processo em função da sua capacidade de melhorar a mistura de fases imiscíveis, como é o caso óleo diesel/oxidante, e de promover reações químicas pelo efeito da cavitação (formação, crescimento e implosão de bolhas que ocorre em líquidos), gerando pontos de elevada temperatura e pressão.² Como a eficiência do processo é dependente do tipo de compostos de S e/ou de N presente na fração que sofrerá tratamento, o presente trabalho propõe a identificação das espécies de S e N presentes em óleo diesel, de forma a otimizar os parâmetros do processo de dessulfurização e desnitração oxidativa assistida por ultrassom (UAODN, do inglês *ultrasound-assisted oxidative desulfurization and denitrogenation*)

Resultados e Discussão

A identificação dos compostos de S no óleo diesel foi feita por cromatografia a gás (GC-PFPD) após diluição em tolueno. Foi possível observar que a maior parte dos compostos sulfurados presentes é derivada do BT e do DBT. Os compostos de N foram identificados por espectrometria de massas acoplada a cromatografia a

líquido (UPLC-QToF) com ionização por ESI⁺. Para a reação de oxidação, foram avaliados parâmetros como o tipo de oxidante (Oxone[®] ou H₂O₂/CH₃COOH) e o tempo de aplicação e a amplitude do US. Os resultados obtidos com o emprego de US foram comparados com a utilização de agitação mecânica em substituição ao US. Para a verificação da eficiência dos processos propostos, as concentrações de S e N foram determinadas na fase orgânica (óleo diesel) e na fase aquosa (oxidante), após oxidação. A partir dos experimentos, foi observado que a utilização do US contribuiu para a melhora do processo UAODN, quando comparado à agitação mecânica. Dessa forma, a melhor condição obtida foi com a frequência de 20 KHz e potência de 750 W. O tempo de sonicação de 7 min foi o que se mostrou mais adequado, tendo em vista que para tempos superiores a eficiência de remoção manteve-se constante. De maneira similar, para a avaliação da amplitude do US, o valor mais adequado foi de 40%. Os resultados obtidos empregando a mistura oxidante H₂O₂/CH₃COOH foram melhores quando comparados aos obtidos com a utilização do Oxone[®]. Para a etapa de extração L-L, metanol foi utilizado na proporção volumétrica 1:1 óleo diesel:metanol.

Conclusões

A identificação de espécies de S por GC-PFPD permitiu conhecer as principais classes de compostos presentes, além da determinação da concentração dos compostos para os quais se dispunha de padrões. Para N, foi possível sugerir as possíveis estruturas dos compostos com o uso das ferramentas disponíveis no equipamento de UPLC-QToF. Devido aos diferentes compostos no óleo diesel, a reatividade frente ao oxitratamento foi diferenciada, sendo que a eficiência do processo assistido por US (> 90% para S e N) foi superior ao procedimento com agitação mecânica. Nesse contexto, o desenvolvimento do método de especificação permitiu o conhecimento das espécies no óleo diesel, bem como a avaliação de que fatores afetam as diferentes classes de compostos sob condições de dessulfurização/desnitração oxidativa.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao apoio da UFSM, do CNPq e do CENPES/Petrobras.

¹Speight, J. G., Handbook of petroleum product analysis, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2002, pp. 388.

²Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M. S., Catal. Today 153 (2010) 1-68.