

INTENSIFICAÇÃO DO PROCESSO DE OXITRATAMENTO DE ÓLEO DIESEL UTILIZANDO ULTRASSOM

Thaís L. Gatiboni^{1*}, Thomás D. da Silva², Matheus F. Pedrotti³, Érico M. M. Flores⁴, Paola A. Mello⁵,

1. Estudante de IC do Curso de Engenharia Química, UFSM
2. Estudante de IC do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, UFSM
3. Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSM
4. Pesquisador do Departamento de Química, UFSM
5. Pesquisadora do Departamento de Química, UFSM / Orientador

Resumo:

A presença de contaminantes, tais como enxofre, nitrogênio e metais, em produtos derivados do refino do petróleo acarreta problemas de entupimento e corrosão de tubulações e danos aos produtos finais, além do impacto ambiental decorrente das emissões. Consequentemente, novas tecnologias de remoção vem sendo desenvolvidas. Dentre elas, destaca-se o oxitratamento assistido por ultrassom.

O presente estudo investigou a influência do ultrassom no meio reacional, em condições de oxitratamento de óleo diesel para a remoção de contaminantes. O estudo da potência liberada e da distribuição das intensidades sonoras e das frequências fundamentais e harmônicas em banhos de ultrassom contribuiu para a escolha do sistema adequado para o processo de oxitratamento. A intensidade de potência liberada nos sistemas de ultrassom foi estimada pelo método da calorimetria, conforme descrito por Kimura *et al.* (1996), enquanto que a intensidade sonora foi investigada utilizando um osciloscópio e um hidrofone.

Palavras-chave:

ultrassom; óleo diesel; oxitratamento.

Apoio financeiro:

FIT-UFMS, PIBITI-CNPQ.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFSM

Introdução:

A presença de contaminantes no óleo diesel, tais como compostos contendo N e S, além de metálicos, principalmente Ni e V, e outros como Al, As, Co, Fe e Hg, é altamente indesejável. Estes podem causar entupimento das tubulações no processo de refino, envenenamento de catalisadores e danos aos produtos finais. Além disso, a presença de compostos de S e de N é responsável por

inúmeros problemas no processo de refino, na estabilidade dos produtos acabados, bem como provoca impacto ambiental, principalmente como consequência da queima de combustíveis.

Nas refinarias a remoção destes contaminantes é feita pelo processo de hidrotreatamento, que apesar de apresentar eficiência satisfatória apresenta desvantagens, como o uso de altas pressões de H₂, elevadas temperaturas e o uso de catalisadores de alto custo. Assim, novas tecnologias estão sendo estudadas para a remoção destes contaminantes, visando aumentar a eficiência do processo e diminuir os custos. Nesse sentido, o oxitratamento vem sendo considerado como uma alternativa promissora para a remoção de contaminantes e adequação do óleo diesel aos níveis exigidos. O processo faz uso de oxidantes, sólidos ou em solução aquosa, com ou sem uso de agentes de transferência de fase, para provocar a oxidação dos compostos alvo, que podem ser posteriormente removidos por etapas finais de extração ou adsorção (Mello, 2011).

Dentre os processos investigados, o uso do ultrassom para melhoria da eficiência do oxitratamento tem se mostrado uma alternativa. O ultrassom é uma onda mecânica, gerada por transdutores piezoelétricos e é transmitida em meios materiais através de ciclos sucessivos de rarefação e compressão. A passagem da onda em meios líquidos resulta no fenômeno de cavitação acústica, que corresponde ao processo de formação, crescimento e colapso implosivo de bolhas, resultando em elevadas temperaturas e altas pressões em pontos localizados da solução (Mason, 2002).

Para a utilização do ultrassom em reações químicas, são necessários conhecimentos acerca da aplicação desta energia, como por exemplo, a potência liberada no meio reacional. A potência nominal é geralmente informada pelo fabricante, mas a

potência efetivamente liberada difere desta, sendo influenciada pelas características do meio no qual a onda se propaga, tais como a viscosidade e a presença de sólidos.

Por sua vez, a intensidade sonora no meio reacional está diretamente ligada ao processo de cavitação acústica. Frequências harmônicas e sub-harmônicas são consequências da cavitação e, portanto é possível identificar a região do banho de ultrassom com maior taxa de implosão das microbolhas.

O presente trabalho propõe a investigação da potência liberada e a distribuição da intensidade sonora nas frequências fundamentais e harmônicas no meio reacional, utilizando equipamentos de ultrassom de diferentes potências nominais e frequências, simulando um processo de oxitratamento de óleo diesel.

Metodologia:

Para o estudo da potência liberada no ultrassom, foram avaliados banhos de ultrassom com as respectivas frequências / potências nominais: banho 25 kHz/100 W, banho 80 kHz/330 W e banho 130 kHz/200 W (Elma GmbH & Co, Alemanha). Também foram avaliadas sondas com probe de liga de titânio de 20 kHz/130 W e 20 kHz/750 W (Sonics and Materials Inc., EUA) e sistemas de ultrassom do tipo *cup horn* acoplados a sondas de 20 kHz/130 W e 20 kHz/750 W (Sonics and Materials Inc., EUA).

Os experimentos utilizando a calorimetria como método de medida de potência foram realizados em um reator de polipropileno de fundo cônico com capacidade de 50 mL. Foram utilizados 20 mL de solução para oxitratamento (água) e 20 mL de óleo diesel. A mistura foi submetida a aplicação do ultrassom por 5 min, com amplitude de 70%. Utilizando um termômetro, foi medida a variação da temperatura durante a aplicação do ultrassom.

Para o estudo da intensidade sonora no meio reacional, foram avaliados banhos de ultrassom com frequências fundamentais de 25, 80 e 130 kHz. Adicionalmente, foi avaliada a distribuição da intensidade sonora das frequências fundamentais e harmônicas em banhos de US, empregados para o oxitratamento do óleo diesel, com vistas à remoção de S, N e metais. Para tanto, foram utilizados um osciloscópio (Tektronix, TBS 1102) e um hidrofone.

Resultados e Discussão:

Inicialmente, a potência foi avaliada pelo método calorimétrico (Kimura *et al.*,

1996), baseado na variação da temperatura durante a aplicação do ultrassom, na massa de óleo diesel utilizada e no calor específico do óleo.

As intensidades de potência observadas para os banhos de 25 kHz/100 W, 80 kHz/330 W e 130 kHz/200 W foram respectivamente de 36, 16 e 5 W dm⁻³. Para os sistemas *cup horn*, intensidades na faixa de 40 W dm⁻³ foram observadas. Nos sistemas de aplicação direta de ultrassom (sondas) as intensidades obtidas foram de 49 W dm⁻³ para a sonda de 20 kHz/130 W e 431 W dm⁻³ utilizando a sonda de 20 kHz/750 W. Comparativamente, a potência estimada para um sistema de agitação mecânica, na ausência de ultrassom (300 rpm) resultou em potência de cerca de 4 W dm⁻³.

Com base na estimativa de potência liberada feita pelo método calorimétrico, foi observado que o aumento da frequência resulta em uma diminuição da potência liberada e em menor intensidade de potência no meio. A avaliação dos equipamentos de ultrassom mostrou que os sistemas de irradiação direta (sondas) liberaram maior potência no meio reacional que os sistemas indiretos (*cup horns* e banhos), o que está de acordo com relatos da literatura.

Na avaliação da intensidade sonora para o banho de 25 kHz, foi observado um maior ruído de fundo no espectro de frequências ressonantes, indicando que uma alta taxa de implosão das microbolhas ocorreu nesta frequência de operação, causada pelo processo de cavitação acústica no líquido. Entretanto, nos banhos de frequências de 80 e 130 kHz, foi observado um menor ruído de fundo nos espectros acústicos e a intensidade sonora foi maior nas frequências fundamentais de cada banho de US (cerca de 30 dB ou 1000 vezes superior em relação à segunda frequência harmônica). Isso é uma característica de banhos de alta frequência, onde o processo de formação, crescimento e implosão das microbolhas é muito rápido. Consequentemente, há mínima formação de bolhas energeticamente favoráveis para a intensificação da reação, levando a uma menor intensidade de cavitação e menor ruído de fundo. As microbolhas de cavitação, quando submetidas a um campo de ultrassom, podem sofrer uma redução de seu diâmetro, por meio de uma compressão gerada pela onda ultrassônica. Quando este se interrompe, elas se expandem e assumem um diâmetro maior que o original. Assim, entram em ressonância e passam a oscilar de forma não linear, emitindo frequências harmônicas e sub-harmônicas da frequência fundamental emitida

pelo transdutor. Estes aspectos puderam ser constatados no presente estudo.

Empregando a sonda de 20 kHz/750 W, na qual foi obtida a maior intensidade de potência, eficiências de extração superiores a 95% foram observadas para Ni e V. Com realação aos banhos de ultrassom avaliados, para os quais a intensidade de potência observada foi inferior, a remoção foi menos eficiente, ainda, banhos de menor frequência forneceram eficiências de remoção melhores do que as obtidas nas mesmas condições experimentais, em frequência de ultrassom mais elevada.

Os dados de intensidade de potência e intensidade sonora, aliados à eficiência de remoção de contaminantes obtida para cada sistema, permitiu a seleção da forma de aplicação de ultrassom mais apropriada para a intensificação do processo de oxitratamento.

Conclusões:

Diversos fatores influenciam a eficiência de processos baseados em reações químicas assistidas por ultrassom, dentre estes fatores destacam-se a potência liberada no meio reacional e a distribuição da intensidade sonora nas frequências fundamental e harmônicas. Por sua vez, a potência liberada é dependente de vários fatores (viscosidade, presença de sólidos, entre outros) e, portanto deve ser avaliada em trabalhos realizados com o uso do ultrassom, para o entendimento e a otimização dos processos.

Neste estudo foi investigada a potência liberada no meio e a distribuição da intensidade sonora em condições simulando um processo de oxitratamento de óleo diesel para remoção de contaminantes metálicos.

Foram avaliados banhos de ultrassom, sistemas do tipo *cup horn* e sondas, com diferentes frequências e potências nominais. Os resultados obtidos auxiliaram na escolha do sistema mais adequado para o processo de oxitratamento, sendo este a sonda de 20 kHz/750 W, pois apresentou a máxima eficiência alcançada para remoção de metais e a maior intensidade de potência.

Referências bibliográficas:

BRENNEN, C. E. *Cavitation and Bubble Dynamics*. Oxford University Press, New York (1995)

DIEHL, L. O. *Emprego do ultrassom para extração de elementos terras-raras de carbonatito*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa

Maria, Santa Maria, 2016.

GATIBONI, T. L.; MELLO, P. A.; DIEHL, L. O. XXXI Jornada Acadêmica Integrada, *Investigação da potência liberada no ultrassom em condições de oxitratamento de óleo diesel*, 2016.

KIMURA, T. et al. Standardization of ultrasonic power for sonochemical reaction, *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 3, p. 157-161, 1996.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P. *Applied sonochemistry: uses of power ultrasound in chemistry and processing*. Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

MELLO, P. A. *Aplicação de ultrassom para a remoção de enxofre e de nitrogênio do óleo diesel: avaliação de parâmetros do processo e determinação de enxofre e de nitrogênio por técnicas espectrométricas e cromatográficas*. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011.

SILVA, T. D.; MELLO, P. A.; PEDROTTI, M. F. XXXI Jornada Acadêmica Integrada, *Investigação da intensidade sonora de banhos ultrassônicos empregados no oxitratamento de óleo diesel*, 2016.