

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo da Adsorção de Compostos Sulfurados em Carbono Ativado

AUTORES:

Juliana Amorim Coelho; Ana Vivian Parente Rocha; Célio L. Cavalcante Jr; Diana C. S. Azevedo

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará – UFC

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Estudo da Adsorção de Compostos Sulfurados em Carbono Ativado

Abstract

In order to meet increasingly stringent environmental requirements, special attention has been given to the use of adsorption for the removal of sulfur compounds from fuels, either combined to hydrotreatment (HDT) or replacing it, since adsorption can be carried out at mild temperatures and pressures with relatively low-cost materials, not requiring high consumption of hydrogen. Bearing this in mind, this study aims to evaluate carbonaceous adsorbents with respect to their capacity and selectivity for sulfur compounds, especially from the class of thiophenes, from synthetic organic mixtures thiophene / n-hexane and thiophene / toluene, using the experimental technique of headspace chromatography. Such technique consists in analysing the composition of the vapor phase of a mixture of hydrocarbons in equilibrium with the condensed phase, which remains in contact with the adsorbent in a sealed and thermostated vial. The results show that the adsorbents tested materials presented different sulfur / aromatic selectivity.

Introdução

A presença de compostos orgânicos de enxofre no petróleo e posteriormente nos combustíveis é altamente indesejada, devido aos mais diversos problemas causados, dentre os quais podemos citar o aumento da taxa de corrosão de equipamentos e tubulações, envenenamento de catalisadores empregados no tratamento catalítico, além desses compostos liberar dióxido de enxofre (SO_2), um dos principais poluente atmosférico e responsável pelas chuvas ácidas (Oliveira, 2004).

O dióxido de enxofre torna-se nocivo ao homem quando em concentrações superiores a 100ppm, sendo letal para concentrações na ordem de 400-500 ppm, causando espasmos dos músculos dos brônquios. Juntamente com o trióxido de enxofre (SO_3), reagem com o vapor d'água presente na atmosfera, gerando os ácidos sulfuroso e sulfúrico respectivamente. Estes são precipitados junto à água das chuvas, causando a acidificação dos solos, a corrosão em superfícies metálicas, além de causar a chuva ácida.

As regulamentações internacionais estabeleceram a redução do teor de enxofre nos combustíveis para 10 ppm. Compostos cíclicos derivados do enxofre são refratários ao processo de hidrodessulfuração, que é a tecnologia mais usual utilizada nas indústrias petroquímicas. De forma a satisfazer as exigências ambientais cada vez mais rigorosas, atenção especial vem sendo dada ao uso da adsorção para remoção de compostos sulfurados, combinada ao hidrotreatamento (HDT), ou em sua substituição (Tian,2005).

Para adsorção em fase líquida com materiais porosos, existe uma razoável quantidade de técnicas para determinação de dados experimentais de equilíbrio. Buarque *et al.* (2005) e Torres *et al.* (2001) comentam que a técnica do banho finito com cromatografia em headspace (BFCH) vem se mostrando bastante promissora pois é capaz de superar muitos inconvenientes das demais técnicas.

Neste estudo procurou-se analisar a capacidade de adsorção do carbono ativado (CA) 830W e sua seletividade sulfurado/aromático. Os dados preliminares de equilíbrio mostram a preferência do adsorvente pelo composto aromático.

Metodologia

A técnica em BFCH foi utilizada neste trabalho para determinação experimental dos dados de equilíbrio de adsorção. Foram utilizados reagentes P.A. na preparação das soluções adsorptivas e CA foi gentilmente cedido pela Norit (Japão). Algumas das propriedades do adsorvente são apresentadas na Tabela 1 abaixo.

Tabela 1. Propriedades do carbono ativado 830W.

Propriedades	Carbono ativado
Área BET	784 m ² /g
Diâmetro médio de poros	28,3 Å
Volume de poros	0,555 cm ³ /g

2.1. Preparação das Células de Equilíbrio

As células de equilíbrio consistiam de frascos de 20 mL, próprios ao uso no acessório headspace, contendo uma quantidade constante de adsorvente, previamente tratado termicamente, e pequenas quantidades de líquido (mistura de composição e volume conhecidos).

Nos experimentos em banho finito nove células de equilíbrio foram utilizadas, sendo 8 pontos de isoterma e um ponto em branco (sem adsorvente). Para cada célula, adicionaram-se uma quantidade conhecida de adsorvente e um volume conhecido de mistura orgânica de concentração diferente (5 a 40 %). Para os estudos de seletividade contactaram-se quantidades conhecidas de adsorventes com quantidades crescentes de líquido (mistura equimolar tiofeno/tolueno 1:1, peso), procurando cobrir uma ampla faixa de razão de massas adsorptivo/adsorvente, em busca de um valor correspondente à cobertura total de adsorvato sem excesso de líquido.

2.2. Programação do Método Cromatográfico

A análise cromatográfica foi de fundamental importância para aquisição de dados de equilíbrio a partir das relações entre as frações mássicas dos componentes na fase vapor contidas nas células de equilíbrio, amostradas pelo headspace, e a composição da fase líquida.

O cromatógrafo gasoso utilizado foi da marca VARIAN modelo CP-3800, com um injetor frontal e um detector do tipo FID (detector de ionização de chama) acoplados. Admitiu-se para o cromatógrafo os seguintes gases: nitrogênio como gás de arraste e gás de “make-up”, hidrogênio e ar sintético como gases de alimentação do detector FID. Empregou-se uma coluna capilar CP-WAX com 25 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro.

Antes da injeção automática via *headspace*, foi necessário injetar os componentes puros para identificação de seus respectivos tempos de retenção. Ao final de cada corrida cromatográfica, através do sistema de aquisição de dados do próprio instrumento, foram computados os tempos de retenção e as áreas dos picos analisados.

A partir das áreas dos picos de cada corrida cromatográfica, as frações mássicas na fase vapor (Y_i) foram calculadas, desprezando-se a impurezas relacionadas ao experimento.

2.3. Programação do amostrador Headspace

Os parâmetros de configuração estão representados na Tabela 2. Foram feitos testes de tempo de equilíbrio para os ensaios mono e multicomponentes de 2, 4, 8, 10 até 24 horas obtendo-se um tempo mínimo de 2 horas para que o equilíbrio fosse atingido. A temperatura de equilíbrio no forno foi 60°C, a do loop de amostragem, 10°C acima da temperatura do forno e a temperatura da linha de transferência, 10°C acima da temperatura do loop, para evitar a possível condensação de vapores nessa linha.

2.4. Tratamento Matemático

2.4.1. Construção das curvas de calibração

Para determinação das frações mássicas da fase líquida em equilíbrio com a fase vapor, foi realizado um estudo experimental do ELV do tiofeno em hexano. Foram preparadas células de equilíbrio sem adsorvente apenas com a solução contendo 5,10,15,20,25,30,35,40 % m/m de tiofeno/hexano. Decorrido o tempo de equilíbrio, para esse sistema e sob temperatura de 60 e 30° C, a fase vapor foi amostrada pelo headspace e a fase líquida injetada manualmente no GC.

2.4.2. Balanço material

Realizando um balanço material para um componente *i* (não-inerte) entre a condição inicial e de equilíbrio na técnica BFCH, chega-se à Equação 1 para a concentração adsorvida na adsorção monocomponente:

$$q = \frac{m_{l,0}}{m_s} \frac{(x_{i,0} - x_{i,eq})}{(1 - x_{i,eq}) \cdot MM} \quad (1)$$

onde *q* é a quantidade adsorvida (mol/g), *x_{i,0}*, é a fração mássica inicial no líquido, *m_{l,0}*, a massa inicial do líquido (g), *m_s*, a massa de adsorvente (g), *MM* a massa molar do componente *i* (g/mol), e *x_{i,eq}* a fração mássica do componente *i* na condição de equilíbrio.

A concentração da fase adsorvida no equilíbrio (*C_i*) é dada pela Equação 2:

$$C_i = \frac{x_{i,eq} / MM}{x_{i,eq} \cdot V_i + x_{j,eq} \cdot V_j} \quad (2)$$

onde *V_i* e *V_j* são os volumes específicos dos componentes *i* e *j* (constituintes inertes da mistura líquida).

Resultados e Discussão

Com o objetivo de estudar a capacidade adsorviva do C.A comercial 830W da Norit (Japão), bem como verificar se a isoterma segue o modelo de Langmuir ou Henry, foram realizados experimentos com tiofeno/hexano na temperatura de 60 °C.

Na Figura 1 são representados os dados experimentais e a curva pelo ajuste de Henry ao mesmo, conforme a Equação 3. Nesta faixa de concentração, os dados medidos não se ajustam aos modelos clássicos de Langmuir ou Langmuir-Freunlich. Portanto, os dados parecem aproximar-se a uma forma linear a que tende qualquer isoterma termodinamicamente consistente. O último ponto já parece desviar-se da linearidade indicando que a isoterma completa, numa faixa mais larga de concentrações

pode vir a obedecer um dos modelos citados. Além disso, a hipótese de que o solvente hexano seria uma espécie inerte é obviamente não obedecida, fato pelo qual os dados da figura 1 constituem apenas uma isoterma aparente de adsorção. Ainda assim verifica-se a adsorção seletiva do tiofeno, refletida no decréscimo da sua concentração entre os estados inicial e de equilíbrio.

$$q = K \cdot C$$

(3)

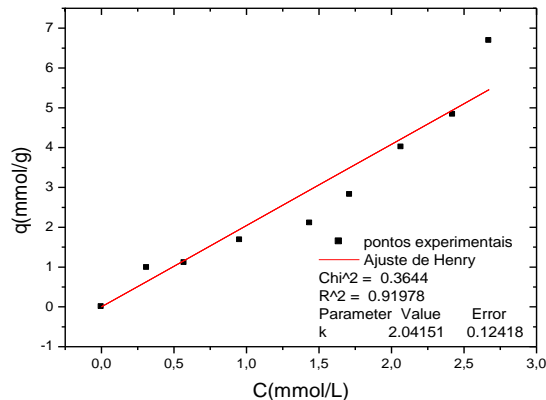


Figura 1. Isoterma de adsorção tiofeno/hexano a 60 °C.

Com o objetivo de estudar a seletividade do adsorvente carbonoso em relação ao tiofeno/tolueno, foram realizados experimentos na temperatura de 60 °C.

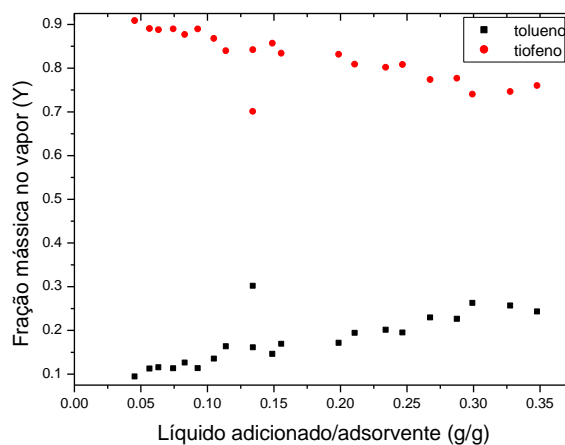


Figura 2. Resultados experimentais para seletividade tiofeno/tolueno sobre carbono 830W a 60 °C.

A figura 2 ilustra a evolução da concentração de equilíbrio na fase vapor como função da razão de mistura adicionada por massa de sólido. Verifica-se que o vapor, e consequentemente também a fase condensada (tiofeno e tolueno tem pressões de saturação muito próximas), encontram-se bastante mais concentrados em tiofeno em toda a faixa de razões líquido/sólido estudada. Isto permite concluir que o adsorvente tem preferência ou seletividade maior que um pelo tolueno em relação ao tiofeno. Diferentemente das zeólitas (Oliveira *et al.*, 2009), não se observa um ponto de saturação nítido, a partir do qual as concentrações da fase vapor desviam-se da relação 1:1 da mistura originalmente adicionada. Este ponto pode estar localizado em razões líquido/sólido inferiores a 4%, porém é mais provável que este deje um comportamento típico de carbonos ativados visto que não tem um volume de poros tão restrito como as peneiras moleculares zeolíticas.

Conclusões

O carbono ativado 830W da Norit apresentou adsorção apreciável de tiofeno de solução orgânica (hexano) a 60°C, porém sua isoterma de adsorção aparente indicou um comportamento linear na faixa de concentrações estudada. A exemplo dos demais materiais propostos na literatura para dessulfuração, o carbono ativado é seletivo pelo tolueno em relação ao tiofeno, não tendo sido observado um ponto de saturação definido.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Agência Nacional de Petróleo (ANP), ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento (CNPq) pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

BUARQUE, H.L.B. ; CHIAVONE FILHO, O. ; CAVALCANTE JR, C.L. Adsorption Equilibria of C8 Aromatic Liquid Mixtures on Y Zeolites using Headspace Chromatography. **Separation Science and Technology**, v. 40, p. 1817-1834, 2005.

OLIVEIRA, M.L.M. “**Estudo de Adsorção com zeólitas contendo metais de Transição visando a dessulfuração de Misturas Combustíveis da Faixa da Gasolina**, Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, 2004.

OLIVEIRA, M.L.M.; MIRANDA, A.A.L.; BARBOSA, C.B.M.; CAVALCANTE JR, C.L.; AZEVEDO, D.C.S.; RODRIGUEZ-CASTELLON, E. Adsorption of Thiophene and Toluene on NaY Zeolites Exchanged with Ag(I), Ni(II) and Zn(II). **Fuel (Guildford)**, v. 88, p. 1885-1892, 2009.

TIAN, F.P.; JIANG, Z.X.; LIANG, C.H.; LI, Y.; CAI, T.X.; LI, C. Deep desulfurization of gasoline by adsorption on mesoporous MCM-41. **Chinese Journal of catalysis** 26,628-630,2005.

TORRES, A.E.B.; NEVES, S.B.; ABREU, J.C.N.; CAVALCANTE Jr., C.L.; RUTHVEN, D.M. Single-and Multi-component Liquid phase Adsorption Measurements by Headspace Chromatography. **Braz.J.Chem.Eng.**,v.18 p.121-126, 2001.