

PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES A BASE DE VANÁDIO OU MANGANÊS PARA DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA EM CARGAS DE DIESEL

A. J. Schwanke^{*1}, M. I. S. de Mello², L. Bieseki¹, S. B. C. Pergher^{1,2}.

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares, Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, 59078-970, Natal RN.

2 - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Laboratório de Peneiras Moleculares, Programa de Pós-Graduação em Química, 59078-970, Natal RN.

*Rua dos Tororós, nº 2398 ap. 306, Lagoa Nova, Natal, RN, CEP 59054550. anderson-js@live.com

Resumo

A queima de combustíveis fósseis contendo quantidades significativas de compostos de enxofre gera produtos tóxicos e que poluem o ar. Dentre os processos de dessulfurização encontra-se o hidrotratamento, a dessulfurização oxidativa e a adsorção. A dessulfurização oxidativa é um processo interessante para a indústria do petróleo, pois utiliza condições reacionais mais brandas. Neste trabalho, foram empregadas argilas comerciais (K-10 e KSF) e zeólitas (NaY, beta e ZSM-5) impregnadas com 1% de vanádio ou manganês para oxidação e extração do dibenzotiofeno (DBT) em carga de diesel. Os catalisadores foram caracterizados por DRX, análise textural por adsorção/dessorção de N₂ e MEV. Os testes catalíticos foram analisados por cromatografia gasosa CG-FID. A ZSM-5 foi a zeólita que obteve maiores capacidades de oxidação de DBT, obtendo 2523 ppm de DBT oxidado para o catalisador de vanádio e em torno de 92 ppm para o catalisador de manganês, confirmando a boa atividade do catalisador de vanádio frente ao processo de dessulfurização oxidativa.

Palavras-chave: dessulfurização oxidativa, zeólitas, argilas.

ABSTRACT

The burning of fossil fuels containing significant amounts of sulfur compounds generates toxic products that pollute the air. Among the desulphurization process is hydrotreating, adsorption and oxidative desulphurization. The oxidative desulfurization is an interesting process for the oil industry because it uses milder reaction conditions. In this study, it was employed commercial clays (K-10 and KSF) and zeolites (NaY, beta and ZSM-5) impregnated with 1% vanadium or manganese in oxidation and extraction of dibenzothiophene (DBT) in charge of diesel. The catalysts were characterized by XRD, textural analysis by adsorption / desorption of N₂ and SEM. The catalytic tests were analyzed by GC-FID gas chromatography. The ZSM-5 zeolite which has been obtained higher oxidation capacity of DBT, obtaining 2523 ppm DBT oxidized to vanadium catalyst and about 92 ppm manganese catalyst for confirming the good activity front of the vanadium catalyst to the oxidative desulfurization process.

Keywords: oxidative desulphurization, zeolites, clays.

INTRODUÇÃO

Compostos orgânicos em óleos combustíveis são conhecidos por terem um impacto negativo no meio ambiente devido as emissões de SO_x [1]. Como consequência, a remoção de enxofre (S) está se tornando um desafio mundial, também devido às regulamentações estarem cada vez mais rigorosas [2]. Estratégias possíveis, tais como adsorção, oxidação, extração e bioprocessos estão sendo aplicadas para dessulfurização [3].

Processos de Dessulfurização Oxidativa (ODS) estão entre os métodos mais promissores para o alcance de baixos teores de enxofre nos combustíveis [4], uma vez que a remoção de enxofre dos hidrocarbonetos é um grande problema para as refinarias, pois o enxofre não está na forma de enxofre elementar, mas geralmente em compostos de enxofre [5]. Praticamente todo o conteúdo de enxofre dos combustíveis durante a combustão se transforma em SO₂ [6], que são responsáveis por vários problemas ambientais como: chuva

ácida, emissão de particulados, envenenamento dos motores e também ocasionando problemas respiratórios [7-8].

Assim, as refinarias têm dado maior atenção às tecnologias de dessulfurização oxidativa (ODS), como uma tecnologia alternativa ou complementar ao HDS para a dessulfurização da fração de petróleo e resíduos [9]. O processo de ODS permite trabalhar a baixas temperaturas e pressões, ao contrário do processo de Hidrotratamento (HDT) que necessita altas temperaturas e pressões, além do uso de hidrogênio [10].

Este trabalho tem como objetivo utilizar catalisadores a base de vanádio ou manganês suportados em argilas comerciais (K-10 e KSF) e zeólitas (NaY, beta e ZSM-5) impregnadas com 1% de vanádio ou manganês para oxidação e extração do dibenzotiofeno (DBT) em carga de diesel

EXPERIMENTAL

Impregnação da fase ativa: As argilas utilizadas foram a Poço A, Poço A PILC, K-10 e KSF. A impregnação foi realizada a 80°C por 2 horas sob refluxo (1% V m/m) com posterior secagem do solvente em rota-vapor a 90°C. Os materiais foram então calcinados a 550°C por 2 horas.

Caracterização: Os catalisadores foram caracterizados difração de raios X (DRX), Análise Textural por Adsorção e Dessorção de Nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Testes catalíticos: Os testes catalíticos foram realizados na temperatura de 55°C e 200 rpm, utilizando 100 mg de catalisador, acetonitrila, diesel comercial S1800 (acrescentando 1000 ppm de DBT) e H₂O₂ como agente oxidante. Os produtos da reação catalítica foram analisados por Cromatografia Gasosa (CG-FID).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização dos catalisadores argilosos: Através da análise de DRX (Figura 1) observou-se que os materiais apresentaram um difratograma

característico da família das esmectitas (montmorillonitas) ($2\theta \approx 6^\circ$). As argilas comerciais tratadas com ácido (K-10 e KSF), não foram calcinadas antes da impregnação, assim após a impregnação e a calcinação houve alteração da reflexão (001). Na KSF houve deslocamento do pico, o que é característico deste material e a K-10 houve o desaparecimento do pico, pois a estrutura já estava desorganizada devido ao tratamento ácido. Observou-se o mesmo comportamento com a impregnação do manganês.

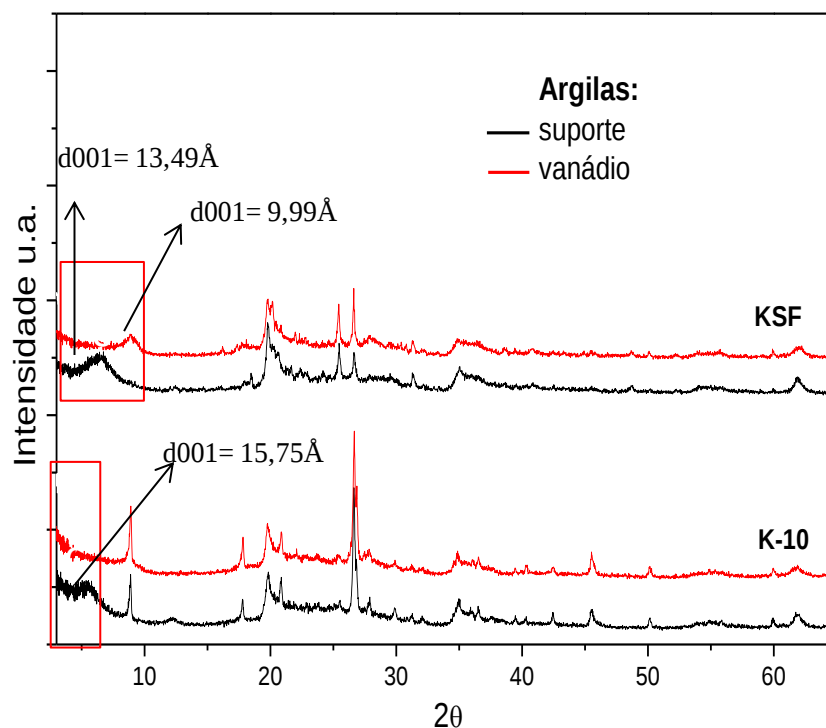


Figura 1. Difratoograma de raios X dos suportes e catalisadores.

Os resultados de análise textural por adsorção de N₂ das argilas estão apresentados na Tabela 1 e Figura 2, onde se observa que em todas as amostras houve uma diminuição da área específica após a impregnação do metal, sugerindo que pode ocorrer uma deposição do metal na superfície ou então o metal está se depositando entre as lâminas do material no lugar dos cátions de troca.

Tabela 1. Área específica e volume poros das argilas, calculados a partir dos dados de adsorção.

Material	A_{BET}	A_{Micro}	A_{Ext}	V_{Total}	V_{BJH}	V_{Micro}
KSF	12	12	0	0,019	0,018	n.d.
KSF 1%V	5	5	0	0,007	0,022	0,003
KSF 1%Mn	5	5	0	0,001	0,009	0,002
K10	224	n.d.	224	0,230	0,270	n.d.
K10 1%V	210	n.d.	210	0,286	0,269	n.d.
K10 1%Mn	217	n.d.	217	0,284	0,259	n.d.

* A_{BET} : área específica obtida pelo método BET (área total); A_{micro} : área específica referente à contribuição de microporos obtida pelo método t-plot; A_{ext} : área específica externa obtida pela diferença entre A_{BET} e A_{micro} ; V_{total} : volume total de poros obtidos para $p/p_0 = 0,99$; V_{micro} : volume de poros referente à contribuição de microporos obtido pelo método t-plot; V_{BJH} : volume de poros referente à contribuição de mesoporos obtidos pelo método BJH; n.d.: não determinado.

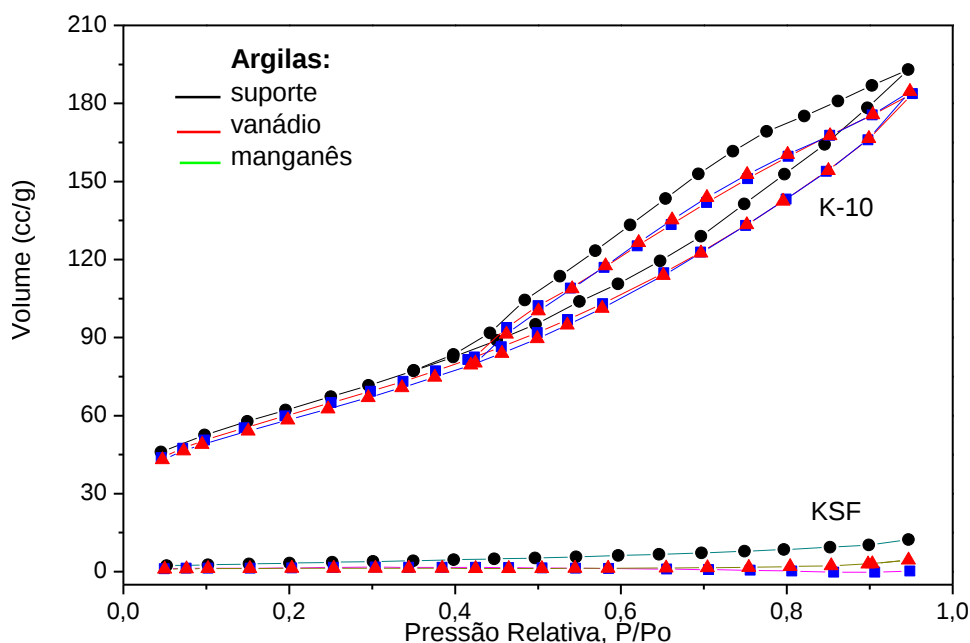


Figura 2. Isotermas de adsorção de N₂ das argilas antes e após a impregnação.

As micrografias obtidas pela análise de MEV (Figura 3) não mostram diferenças significativas quanto à morfologia das amostras. Todas apresentaram padrão morfológico de argilas esmectitas (lamelares). Não se observam agregados, indício que o vanádio está na região interlamelar.

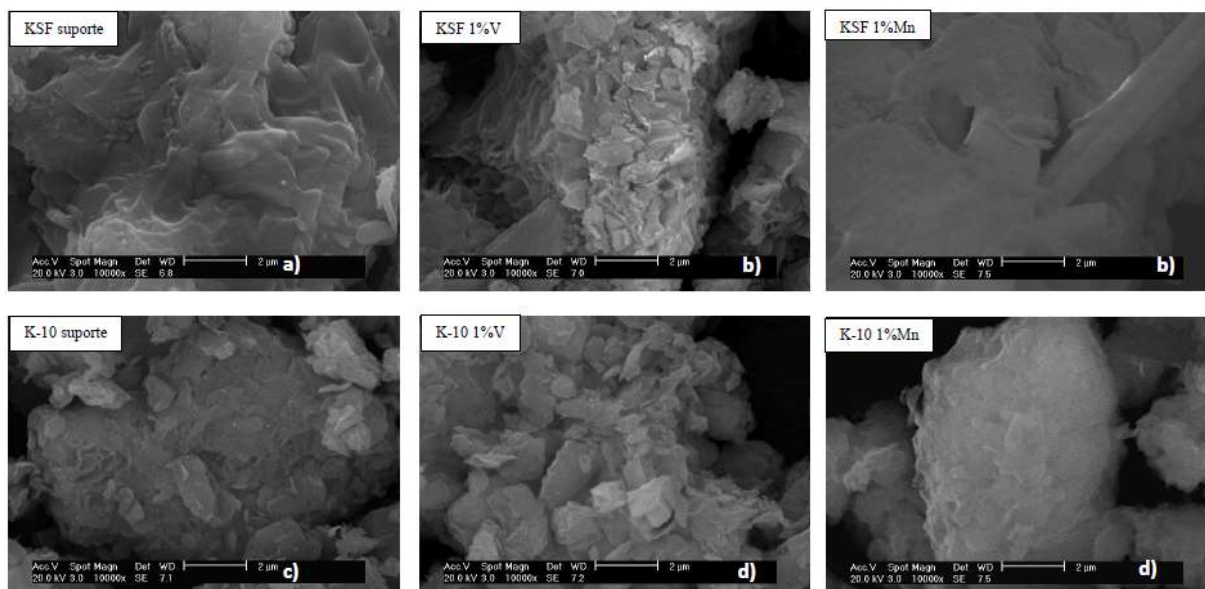


Figura 3. Microscopia eletrônica de varredura das argilas com vanádio e manganês.

Caracterização dos catalisadores zeolíticos: A Figura 4 apresenta o resultado da análise de difração de raios-X das zeólitas utilizadas antes e após a impregnação do vanádio e manganês.

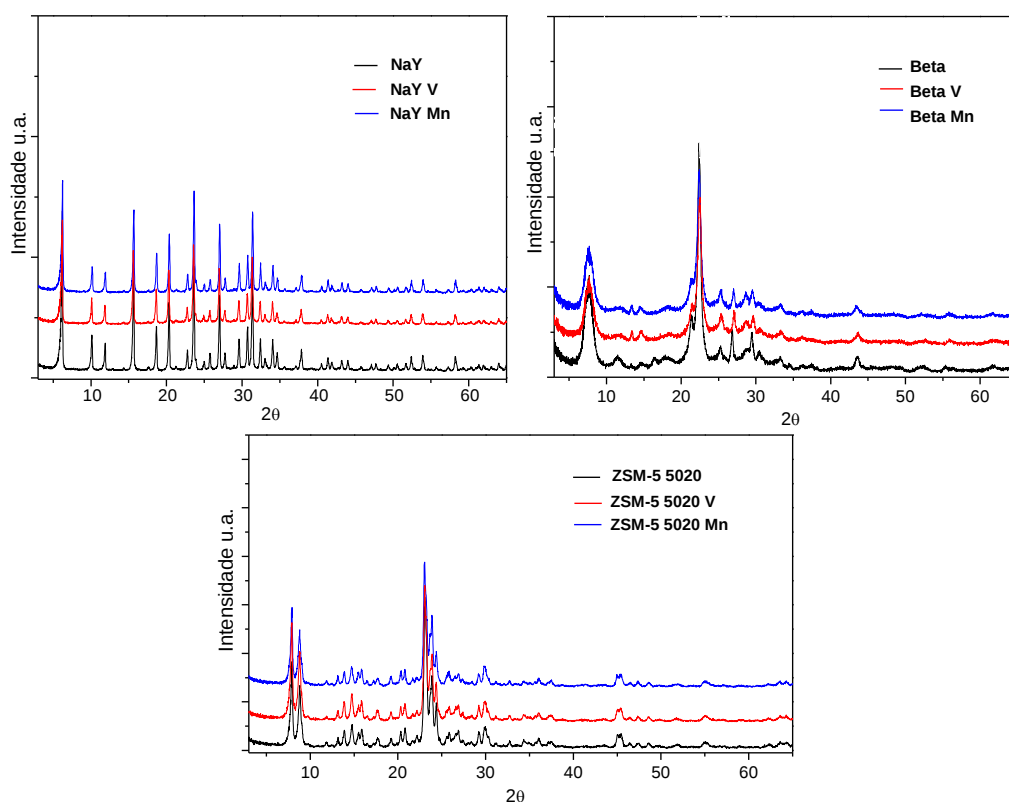


Figura 4. Difratoograma de raios X dos suportes e catalisadores zeolíticos.

Através desta análise observou-se que os materiais apresentaram um difratograma característico das suas estruturas correspondentes e valores de cristalinidade compatíveis, quando comparado com o difratograma apresentado na literatura, todos os materiais mantiveram suas estruturas mesmo após a incorporação dos metais. Reflexões de óxido de vanádio ou óxido de manganês não são observadas, apenas a presença das reflexões correspondentes ao suporte (zeólitas).

Todas as amostras apresentaram isotermas típicas de materiais microporos, como pode ser observado na Figura 5 que apresenta as isotermas do suporte e após a impregnação do manganês.

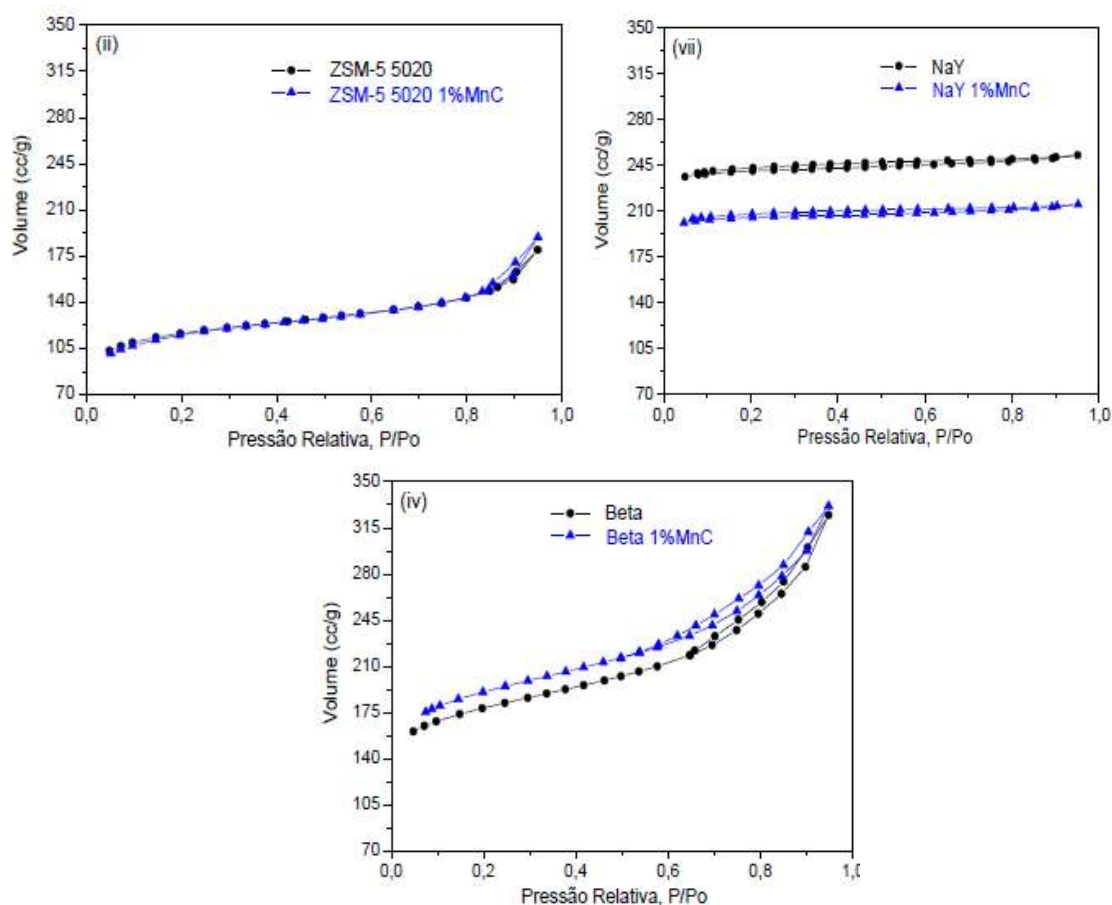


Figura 5. Isotermas de adsorção de N₂ das zeólitas antes e após a impregnação.

A Tabela 2 mostra os valores obtidos para área específica, volume de poros para os materiais antes e após impregnação com vanádio e manganês. Para os materiais ZSM-5 antes e após impregnação com os metais (vanádio ou

mangânês), é possível verificar que os valores após a impregnação dos metais se mantêm aproximadamente iguais aos valores antes da impregnação, indicando que no caso dos materiais ZSM-5, ocorre uma distribuição uniforme de vanádio na superfície sem destruir a estrutura do material (fato também evidenciado por DRX). Para as zeólitas NaY e beta, os decréscimos na área específica e nos valores de volume de microporos, muito provavelmente são devidos à penetração dos óxidos metálicos para dentro dos poros das zeólitas em questão, após a calcinação.

Tabela 2. Área específica e volume poros das argilas, calculados a partir dos dados de adsorção.

Material	A _{BET}	A _{Micro}	A _{Ext}	V _{Total}	V _{BJH}	V _{Micro}
ZSM-5 5020	369	271	98	0,280	0,137	0,141
ZSM-5 5020 1%V	364	268	96	0,294	0,134	0,135
ZSM-5 5020 1%Mn	368	261	107	0,293	0,132	0,137
Beta	568	388	180	0,500	0,280	0,200
Beta 1%V	544	366	178	0,505	0,287	0,192
Beta 1%Mn	600	403	197	0,513	0,262	0,210
NaY	717	684	33	0,390	0,021	0,360
NaY 1%V	529	515	14	0,281	0,012	0,271
NaY 1%Mn	618	594	24	0,332	0,011	0,311

*A_{BET}: área específica obtida pelo método BET (área total); A_{micro}: área específica referente à contribuição de microporos obtida pelo método t-plot; A_{ext}: área específica externa obtida pela diferença entre A_{BET} e a A_{micro}; V_{total}: volume total de poros obtidos para p/po = 0,99; V_{micro}: volume de poros referente à contribuição de microporos obtido pelo método t-plot; V_{BJH}: volume de poros referente à contribuição de mesoporos obtidos pelo método BJH; n.d.: não determinado.

Para a análise de MEV, em todos os casos, observou-se uma morfologia típica correspondente a cada estrutura (ZSM-5, NaY, e beta) e não foi possível observar nenhuma alteração no comportamento após a impregnação com os metais. Ou seja, todas as amostras de zeólitas se mantiveram praticamente iguais no quesito morfologia após a impregnação. Isto pode indicar, também, que a temperatura de calcinação após a impregnação não alterou a morfologia das zeólitas. Como não houve nenhuma alteração nas micrografias e, concordando com as análises de DRX e textural, pode-se aceitar que houve uma distribuição uniforme dos óxidos de vanádio e manganês.

Testes catalíticos: A ZSM-5 impregnada com vanádio apresentou alta taxa de oxidação, enquanto que a ZSM-5 impregnada com manganês apresentou baixa taxa de oxidação, como mostra a Figura 6. A quantidade média de oxidação para as demais zeólitas foi em torno de 40 a 320 ppm. Esta baixa oxidação pode ter ocorrido devido à possibilidade dos metais em alguns suportes retardarem a fase ativa para a oxidação. Por exemplo, o vanádio é citado como um dos problemas que o processo de FCC enfrenta, pois o catalisador usado no processo (a zeólita Y) é envenenado e desativado pelo vanádio. Segundo a literatura as espécies de vanádio neutralizam os sítios ácidos de Brønsted contido nos suportes que contem sílica, isto pode ter ocorrido nesses catalisadores suportados em zeólitas. Como o vanádio foi depositado sobre a superfície da zeólita, podemos também deduzir que o vanádio foi capaz de mover-se sobre a superfície do suporte zeolítico para chegar até os sítios ácidos [11]. Em contrapartida todos os materiais mostraram atividade para remoção do DBT, destacando a ZSM-5 impregnada com manganês.

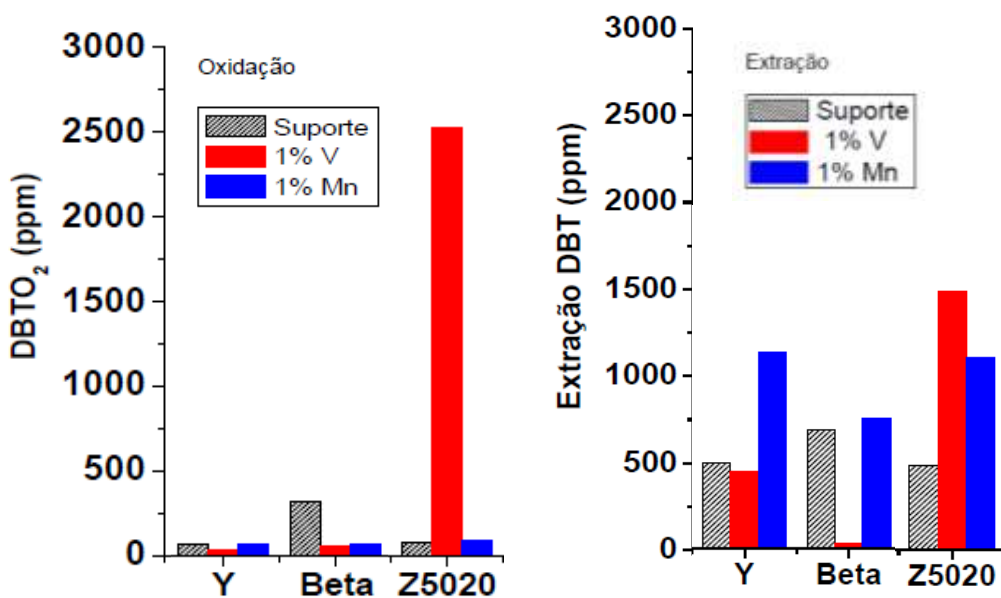


Figura 6. Resultados da extração e da oxidação dos testes catalíticos para as zeólitas.

As argilas KSF e K-10 com vanádio apresentaram bons resultados de oxidação (Figura 7). Estes materiais diferem entre si em relação à área específica e acidez. A argila KSF apresenta menor área, com uma maior acidez de Brönsted do que a argila K-10. A maior acidez do tipo Brönsted se deve ao fato da KSF ser tratada em condições mais brandas em comparação com a K-10. Desta forma podemos relacionar o desempenho entre estes dois catalisadores com a área e também com o tipo de acidez.

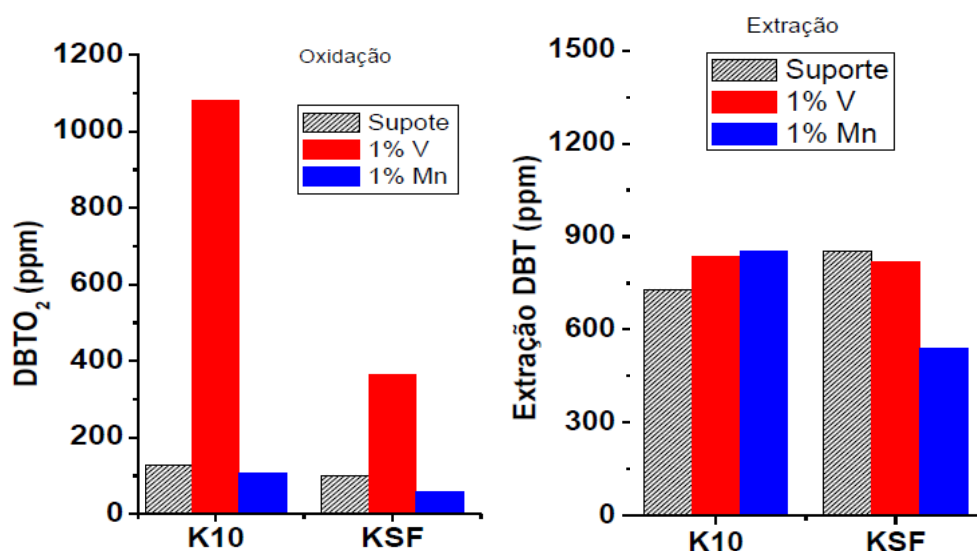


Figura 7. Resultados da extração e da oxidação dos testes catalíticos para as argilas.

Na K-10, como o tratamento ácido é mais severo uma maior quantidade de alumínio é retirado comprometendo a estrutura do material. Neste caso os sítios ácidos presentes estariam mais diluídos. A atividade também pode estar relacionada à força dos sítios ácidos do suporte, onde os materiais com uma maior quantidade de sítios ácidos fortes apresentariam melhor desempenho. Em relação à extração tanto os suportes quanto os catalisadores obtiveram bons resultados.

Avaliou-se também a quantidade de vanádio impregnado (5 e 9%) sobre a argila KSF e o resultado está apresentado na Figura 8.

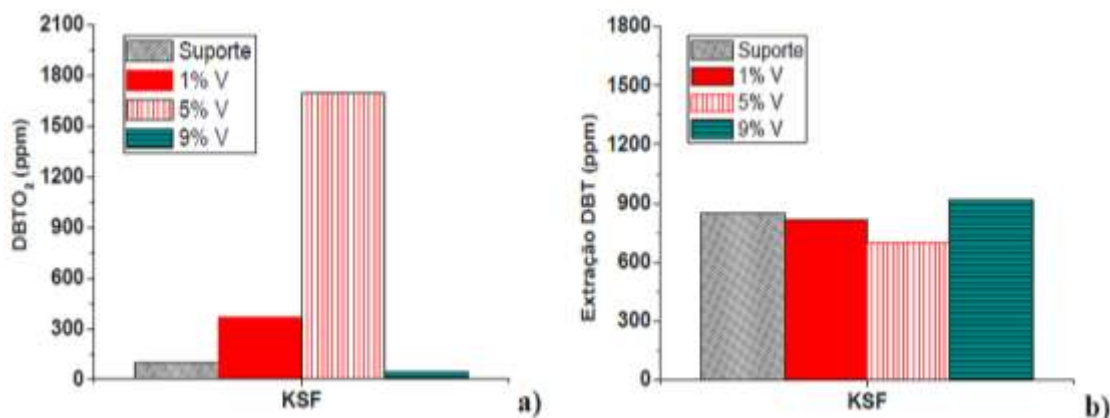


Figura 8. Resultado das reações com a argila KSF com diferentes teores de vanádio: a) oxidação, b) extração.

Observou-se que com 5 % de vanádio houve aumento significativo (500%) na quantidade de dibenzotiofeno oxidado. Porém com 9%, houve uma diminuição da quantidade de dibenzotiofeno oxidado devido à formação de cadeias poliméricas de VO₄ que são inativas no processo oxidativo [12].

CONCLUSÕES

A zeólita ZSM-5 impregnada com vanádio apresentou alta conversão de DBT em DBT oxidado, enquanto que os materiais com manganês apresentaram altas taxas de remoção de DBT, e não de oxidação.

A impregnação de vanádio (1% m/m) ocorre preferencialmente nas lamelas das argilas não comprometendo suas estruturas. A quantidade de vanádio afetou na conversão até certo limite (5% V), indicando que não se necessita grandes quantidades desse catalisador para a oxidação de dibenzotiofeno.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. KH. SHARIPOV; V.R. NIGMATULLIN, Chem. Tech. Fuels Oils. 2005, 41, 225–229.
2. J. EßER; P. WASSERSCHIED; A. JESS, Green Chem. 2004, 6, 316–322.
3. HUANG D.; WANG Y.J; YANG L.; YANG M; LUO G.S; Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 1880.
4. DE FILIPPIS, P., SCARSELLA, M., VERDONE, N. Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010).
5. LEFFLER, W. L. "Petroleum Refining in Nontechnical Language" 3. ed., PennWell Corporation, Tulsa-Oklahoma, 2000, p. 16.
6. CARVALHO JR, J. A., LACAVA, P. T. "Emissões em Processos de Combustão", Ed. UNESP, São Paulo - SP, 2003, p. 54-62.
7. BAIRD, C. "Química Ambiental" 2. ed., Ed. Bookman, Porto Alegre-RS, 2002, p. 125.
8. MARTINS, C. R., ANDRADE, J. B. Química Nova 25, 2 (2002).
9. X. ROZANSKA; X. SAINTIGNY; R. A VAN SANTEN, Journal Catal. 2002, 208, 89.
10. LIU, S., WANG, B., CUI, B., SUN, L. Fuel, 87, (2008).
11. PÉREZ, Y. O.; FORERO, L. A. P.; TORRES, D. V. C.; TRUJILLO, C. A. . Thermochemica Acta, v. 470, p. 36-39, 2008
12. L. CEDEÑO-CAERO; H. GOMEZ-BERNAL; A. FRAUSTRO-CUEVAS; H. GUERRA-GOMEZ; D. CUEVAS-GARCIA. Catalysis Today, 2008, v. 133-135, p. 244-254.