

DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA EMPREGANDO ALUMINAS IMPREGNADAS COM VANÁDIO OU MANGANÊS

Oxidative desulfurization employing alumina with vanadium or manganese impregnated

MELLO, M. I. S.
SOBRINHO, E. V.
PERGHER, S. B. C.

Recebimento: 10/08/2012 – Aceite: 03/10/2012

RESUMO: O processo de dessulfurização oxidativa foi realizado empregando catalisadores de vanádio ou manganês suportados em aluminas. Os catalisadores foram caracterizados através das técnicas de DRX, análise textural e MEV. Os testes catalíticos foram acompanhados por CG-FID. Verificou-se que não houve alteração de estrutura após a impregnação dos metais e os catalisadores mostraram-se ativos para o processo de dessulfurização. Os catalisadores de vanádio apresentaram maior atividade para a oxidação, obtendo-se 92 ppm de compostos oxidados e os catalisadores à base de manganês foram mais ativos para a extração do composto sulfurado, apresentando extração de até 100%.

Palavras-chave: Dessulfurização oxidativa. Alumina. Vanádio. Manganês

ABSTRACT: The process of the oxidative desulfurization was realized employing catalysts of vanadium or manganese supported on alumina. The catalysts were characterized by XRD, textural analysis and SEM. Catalytic tests were accomplished by GC-FID. It was verify that no structural modification occurs after metal impregnation and the catalysts showed be active for desulfurization process. The vanadium catalysts showed higher activity for oxidation achieving 92 ppm of oxidized compounds. The manganese-based catalysts were more active for the extraction of sulfur compound leading 100 % of extraction.

Keywords: oxidative desulfurization, alumina, vanadium, manganese

Introdução

O petróleo, apesar de ser uma fonte energética muito importante para nossa sociedade, durante sua queima libera vários contaminantes atmosféricos, entre eles estão os óxidos de enxofre (SOx) que causam a chuva ácida, envenenamento dos motores e dos equipamentos nas refinarias e liberando de particulados (KROPP et al, 1997; MARIANO, 2005). Assim como o petróleo, seus derivados, como o diesel, possuem compostos sulfurados como sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados, benzotiofeno e dibenzotiofeno (ZANNIKOS et al, 1995). As restrições mais severas para melhorar a qualidade do ar são os teores de compostos de enxofre e aromáticos nos combustíveis diesel, assim a redução ou remoção destes levam a redução de poluentes (GARY et al, 2001). Existe um apelo muito grande por parte dos órgãos ambientais e governamentais em relação à poluição causada pelos compostos sulfurados. Desta forma existem várias restrições e regulamentações para controlar e regular a emissão desses poluentes (COLLINS et al, 1997). Para a retirada do enxofre nos combustíveis é necessário utilizar processos de dessulfurização. Um dos processos empregados para tal fim é a dessulfurização oxidativa (ODS) (LIU et al, 2008; SRIVASTAVA, 2011), caracterizada pelo uso de um oxidante para oxidar o composto, contendo enxofre, alterando sua polaridade e tornando possível sua remoção por meio de um solvente polar (CAMPOS-MARTIN et al, 2010).

Os catalisadores sólidos para ODS são feitos à base de metais de transição e são utilizados os mesmos suportes empregados pelos demais métodos de dessulfurização: sílica (JOSE et al, 2011), alumina (ABDALLA et al, 2009; ZAPATA et al, 2005), óxidos

de titânio (CEDEÑO-CAERO et al, 2006), zeólitas entre outros.

O objetivo desse trabalho foi utilizar catalisadores à base de vanádio e manganês suportados em aluminas para reações de oxidação.

Experimental

Os suportes utilizados para a produção dos catalisadores foram três aluminas ativadas da Merck (granulometria 0,063-0200 mm) denominadas comercialmente de ácida, básica e neutra. Esta denominação se refere ao pH da suspensão aquosa formada por estes materiais.

Os catalisadores heterogêneos foram preparados através de reações de incorporação do metal nos suportes.

Síntese dos catalisadores

A impregnação da fase ativa nos suportes (1 % em massa) foi realizada a 80 °C por duas horas sob refluxo. Desta forma, 0,579 g de metavanadato de amônio ou 1,153 g de nitrato de manganês foram dissolvidos em 250 mL de água sob agitação constante e aquecimento para total dissolução; 20 mL desta solução foi adicionados a 2 g de suporte. Após esse tempo, os catalisadores foram submetido a 90 °C em um rota-vapor para evaporação do solvente, com posterior secagem em estufa a 70-80 °C. Os materiais foram então calcinados em mufla a 500 °C e caracterizados.

Os catalisadores foram calcinados de acordo com o programa de aquecimento: a temperatura da mufla foi elevada de temperatura ambiente a 150 °C, na razão de 5 °C/min, permanecendo por 30 min, em seguida aquecido até 500 °C, na mesma razão, permanecendo nesta temperatura por 3 h.

Testes catalíticos de oxidação

Os testes catalíticos foram realizados na temperatura de 55 °C e 200 rpm, fazendo uso de um agitador orbital shaker, utilizando 100 mg de catalisador, acetonitrila (solvente extrator), diesel (contendo 1000 ppm de DBT) e peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

Nos testes iniciais, 10 mL do diesel comercial (acrescidos de mais 1000 mg/L de DBT, além do valor máximo de enxofre permitido no diesel comercial S1800) foi adicionado a um erlenmeyer e 5 mL de acetonitrila. Em seguida foi adicionado o catalisador. Para dar início às reações, foi adicionado metade da quantidade de agente oxidante e quando se completava metade do tempo de reação, adicionou-se o restante de peróxido de hidrogênio (quantidade total utilizada: 0,5 mL), sempre sob agitação constante. Para a retirada da água foi adicionado sulfato de sódio anidro. O tempo de reação estudado foi de 2 horas. Foi realizada filtração dos sólidos e feita separação das fases (diesel e acetonitrila) para realizar a análise por cromatografia.

Caracterização das amostras

Os materiais preparados bem como os materiais de partida foram caracterizados pelas seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), análise textural por adsorção de nitrogênio e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Difração de raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas no equipamento da Shimadzu, modelo XRD-7000, do Laboratório NUPRAR (UFRN), utilizando-se uma fonte de radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) com voltagem de 30kV. Os dados foram coletados na faixa de 2θ de 3 a 65°.

Análise textural por adsorção de nitrogênio

Através dos dados de adsorção/dessorção de N_2 (isotermas de adsorção) são obtidas informações sobre a área específica do material e obter sua distribuição de tamanhos de poros. O cálculo da área específica se realiza utilizando o método B.E.T.

A caracterização textural dos materiais foi realizada utilizando um aparelho Autosorb-1 da Quantachrome (Nova-2200e) do Laboratório LAQAM (URI-Campus Erechim). Antes da análise, cerca de 100 mg de amostras foram tratadas a vácuo, a uma temperatura de 300 °C por 3 h. As medidas foram realizadas na temperatura do N_2 líquido.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura foi realizada no microscópio eletrônico de varredura modelo ESEM-XL30 PHILIPS do Laboratório Institucional de Microscopia da UFRN. As amostras foram revestidas com uma camada de ouro para evitar o surgimento de cargas na superfície que poderiam levar à distorção na imagem.

Análise dos testes catalíticos

As amostras foram analisadas por cromatografia gasosa, empregando um cromatógrafo Varian CP-3800 com detector FID, com injetor automático, coluna capilar CPSil 5CB (30 m x 0,53 mm x 5 μm), no Núcleo de Catalise (NUCAT) do Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ.

Condições de análise:

- detector FID: 350 °C;
- temperatura do injetor: 270 °C;
- vazão da coluna (QHe): 3,0 mL/min;
- tempo total de análise: 70 minutos.

A coluna foi aquecida de 40 °C a 250 °C, na razão de 5 °C/min, permanecendo nesta temperatura por 28 min.

Foi realizada curva de calibração para a fase do solvente (acetonitrila) para obtenção dos resultados.

Resultados e discussões

Análise do difratograma de raios X

A difração de raios X foi utilizada para a identificação das fases nos suportes e catalisadores, sendo os resultados apresentados na **Figura 1**. Através desta análise observou-se que os materiais apresentaram um difratograma característico da γ alumina com mistura da fase da η , a qual é um composto pouco cristalino, pois apresenta basicamente modulações de intensidades fracas e difusas, como verificado na **Figura 1**. Esse padrão de difração é compatível com o modelo de rede aleatória e tem sido atribuído à tendência de organização em curta distância. Todas as amostras mostraram as reflexões características da fase γ em $2\theta = 36,35^\circ$, $45,5^\circ$ e $60,55^\circ$ na escala do ângulo de Bragg e da fase de transição η .

Para os catalisadores, tanto com vanádio quanto com manganês, reflexões do óxido de vanádio ou manganês não são observadas, apenas a presença das reflexões correspondentes aos suportes, indicando que a fase ativa está uniformemente distribuída sobre o suporte ou a quantidade impregnada foi pequena para ser detectada pelo DRX. O mesmo efeito foi observado por KHODAKOV et al, (1999) em seu estudo, verificando que quantidades pequenas não são detectáveis pela análise de DRX (0,7 a 10 % em massa de V_2O_5). Estes autores verificaram que sobre SiO_2 e Al_2O_3 apenas quantidades em concentrações maiores (15 %) seriam detectadas por difração de raios X.

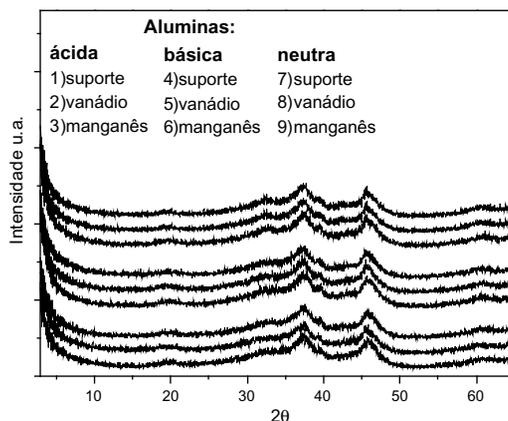


Figura 1 - Difratograma de raios X das aluminas antes e após a impregnação.

Análise textural

Os resultados de análise textural por adsorção de N_2 das aluminas puras e impregnadas com vanádio ou manganês estão apresentados na **Tabela 1** e as isotermas de adsorção na **Figura 2**, onde se observam que os materiais possuem valores de áreas específicas e volume de poros próximos. Entretanto, se destaca a alumina ácida com maior área específica, seguida da alumina básica e, por último, da alumina neutra. Observa-se também uma isoterma Tipo IV característica de material mesoporoso, nos quais ocorre o fenômeno de condensação capilar. Nesse tipo de isoterma a quantidade adsorvida tende para um valor máximo finito, correspondente ao preenchimento completo dos poros com o adsorbato em fase líquida, com histerese tipo A que possui poros entre as partículas, de acordo com GREGG et al, (1982). A forma das isotermas e a área específica, bem como os volumes de poros, não sofrem mudanças significativas com a incorporação do vanádio ou do manganês, indicando que o mesmo está bem distribuído na superfície dos suportes, como já discutido por DRX. A presença de VO_x ou MnO_x teve apenas um efeito modesto sobre a área específica do suporte.

Tabela 1 - Área específica e volume de poros das aluminas puras e impregnadas com vanádio e manganês, calculados a partir dos dados de adsorção

Material	A_{BET} (m ² /g)	V_{Total} (cm ³ /g)	V_{BJH} (cm ³ /g)
Ácida	152	0,230	0,250
Ácida 1%V	140	0,215	0,233
Ácida 1% Mn	136	0,213	0,229
Básica	141	0,230	0,270
Básica 1% V	131	0,210	0,239
Básica 1% Mn	131	0,212	0,232
Neutra	127	0,240	0,250
Neutra 1%V	134	0,245	0,265
Neutra 1% Mn	130	0,249	0,271

* A_{BET} : área específica obtida pelo método BET (área total); V_{total} : volume total de poros obtidos para $p/p_0 = 0,99$; V_{BJH} : volume de poros referente à contribuição de mesoporos obtidos pelo método BJH.

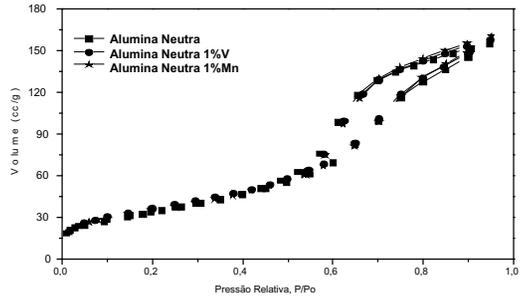


Figura 2 - Isotermas de adsorção de N₂ das aluminas antes e após a impregnação com o metal.

Microscopia eletrônica de varredura

A **Figura 3** apresenta as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura para as amostras das aluminas antes e após a incorporação dos metais. As micrografias para as aluminas ácida, básica e neutra antes da impregnação indicam que estas amostras não possuem grandes diferenças na sua morfologia e nem diferença nos tamanhos médios dos aglomerados.

Para as amostras impregnadas com vanádio, foi possível verificar que houve uma diminuição dos tamanhos médios dos aglomerados, quando comparados com as amostras correspondentes sem a impregnação com este metal. Já para o caso da impregnação com manganês, foi possível observar que houve uma manutenção dos aglomerados e um sutil aumento do tamanho médio, como observado por comparação visual, visto que as micrografias apresentam o mesmo padrão de ampliação.

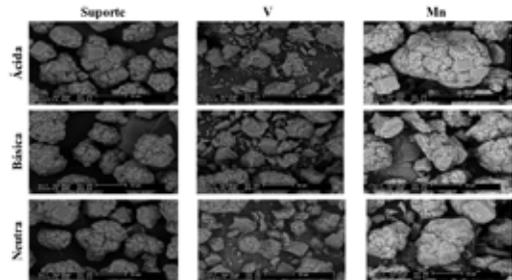
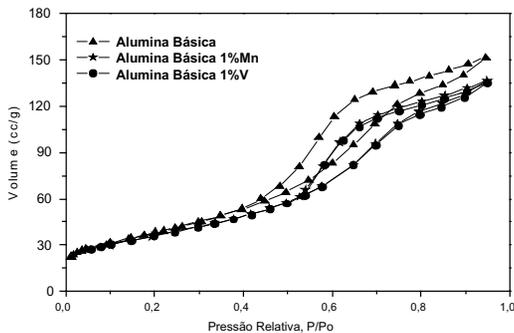
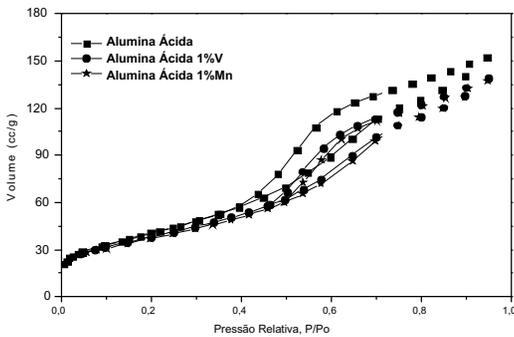


Figura 3 - Microscopia eletrônica de varredura das aluminas ácida, básica e neutra: suporte, impregnada com vanádio e com manganês (ampliação de 500x).

Testes catalíticos

A **Figura 4** apresenta os resultados dos testes catalíticos, apresentando a quantidade de compostos que foram oxidados e extraídos (figura superior) e a quantidade de compostos extraídos sem serem oxidados (figura inferior). Analisando esta **Figura 4**, nota-se que a incorporação do metal, vanádio ou manganês, não influenciou significativamente na quantidade de oxidação e nem na quantidade de extração. A taxa de oxidação para todas as aluminas variou de 50 a 100 ppm e a quantidade de remoção foi significativa. O suporte da alumina básica apresentou maior atividade na oxidação e a alumina neutra 1%Mn apresentou o melhor resultado na extração. Em geral, as aluminas impregnadas com manganês foram mais efetivas na remoção do composto de enxofre.

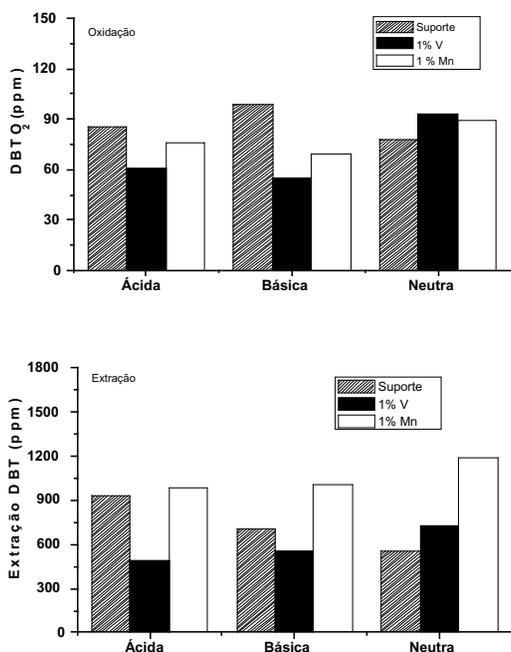


Figura 4 - Resultados da extração e da oxidação dos testes catalíticos para as aluminas.

O método de impregnação dos catalisadores pode influenciar nas propriedades. Na literatura consta o estudo de CEDEÑO-CAERO et al, (2008), que avaliaram a influência do método de impregnação dos catalisadores sobre o processo de oxidação. Para comparar o método de preparação utilizaram V_x/Ti ($x = 10$ e 15 % em massa) que foram preparados por mistura física e impregnação incipiente. A remoção total de S obtida foi semelhante com ambos os métodos, mas o rendimento de sulfona com V10/Ti pelo método de mistura física foi claramente maior do que a obtida com V10/Ti por impregnação incipiente. O método de mistura física apresenta vantagens em relação ao método de impregnação por sua simplicidade e por aumentar as atividades na ODS. Uma vez que o tempo de calcinação durante a preparação do catalisador foi o mesmo para ambos os métodos, este pode não ter sido suficiente para atingir a mesma distribuição de espécies de vanádio. Diante do exposto, uma das formas de aumentar a atividade dos materiais poderia ser o método de impregnação e a temperatura de calcinação.

Conclusões

A remoção de compostos de enxofre presentes no diesel pode ser realizada nas condições estudadas.

A incorporação de vanádio e manganês nos materiais não comprometeu a estrutura das aluminas e em alguns materiais ocorreu uma diminuição da área específica.

Os materiais com vanádio apresentaram maior atividade à oxidação que os com Mn. Entretanto, os materiais com Mn apresentaram maior eficiência na remoção de compostos sulfurados.

Dentre as aluminas, a alumina básica suporte apresentou melhor rendimento a sulfona (99 ppm).

AGRADECIMENTOS

À URI – Campus de Erechim, a Universidade Federal do Rio Grande do Norte e a COPPE/UFRJ, pelas análises.

AUTORES

Mariele Iara Soares de Mello - Aluna de Doutorado do Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário Lagoa Nova, 59072-970, Natal- RN. E-mail: mellomariele@gmail.com

Eledir Vitor Sobrinho - Professor, Pesquisador, Instituto de Química, PPGQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário Lagoa Nova, 59072-970, Natal- RN. E-mail: eledir.ufrn@gmail.com

Sibele Berenice Castellã Pergher - Professora, Pesquisadora, Instituto de Química, PPGQ, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Campus Universitário Lagoa Nova, 59072-970, Natal- RN. E-mail: sibelegergher@gmail.com

REFERÊNCIAS

ABDALLA, Z. E. A.; LI, B.; TUFAIL, A. Preparation of phosphate promoted $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst and its application for oxidative desulfurization. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 15, n. 6, p. 780-783, 2009.

CAMPOS-MARTIN, J. M.; CAPEL-SANCHEZ, M. C.; PEREZ-PRESAS, P.; FIERRO, J. L. G. Oxidative processes of desulfurization of liquid fuels. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 85, n. 7, p. 879-890, 2010.

CEDEÑO-CAERO, L.; NAVARRO, F. J.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, A. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part II. Effect of oxidant and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process. **Catalysis Today**, v. 116, p. 562-568, 2006.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. **Petroleum refining – technology and economics**. 4. Ed., New York, Ed. M. Dekker, c2001. p. 7-23.

GREGG, C. F.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2 ed. London: Academic Press Inc., 1982.

JOSE, N.; SENGUPTA, S.; BASU, J. K. Optimization of oxidative desulfurization of thiophene using Cu/titanium silicate-I by box-behnken design. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 626-632, 2011.

KHODAKOV, A.; OLTHOF, B.; BELL, A. T.; IGLESIA, E. Structure and Catalytic Properties of Supported Vanadium Oxides : Support Effects on Oxidative Dehydrogenation Reactions. **Journal of Catalysis**, v. 216, p. 205-216, 1999.

KROPP, K. G.; ANDERSON, J.T.; FEDORAK, P.M. Bacterial transformations of 1,2,3,4- tetrahydrodibenzothiophene and Dibenzothiophene. **Appl. Environ. Microbiol.** v. 63, p. 3032-3042, 1997.

LIU, S.; WANG, B.; CUI, B.; SUN, L. Deep desulfurization of diesel oil oxidized by Fe (VI) systems, **Fuel**, v. 87, p. 422–428, 2008.

MARIANO, J. B. **Impactos Ambientais do Refino do Petróleo**. Rio de Janeiro-RJ, Ed. Interciência, 2005.

SRIVASTAVA, V. C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels. **The Royal Society of Chemistry**, v. 42, 2011.

ZANNIKOS, F.; LOIS, E.; STOURNAS, S. Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction. **Fuel Proc. Technology**, v.42, p. 35-45, 1995.

ZAPATA, B.; PEDRAZA, F.; VALENZUELA, M. Catalyst screening for oxidative desulfurization using hydrogen peroxide. **Catalysis Today**, v. 106, n. 1-4, p. 219-221, 2005.