



20º Congresso de Iniciação Científica

ESTUDO DAS ROTAS QUÍMICAS PARA PROD. DE PENEIRAS MOLECULARES DE CARBONO A PARTIR DE COQUE DE PETRÓLEO

Autor(es)

GUILHERME BIANCONI MARINI DE ALMEIDA

Orientador(es)

MANOEL ORLANDO ALVAREZ MÉNDEZ

Apoio Financeiro

PIBIC/CNPq

1. Introdução

Segundo JANSSEN e ROUSSEL (1991), o coque de petróleo é um sólido de cor escura, composto na maior parte por carbono, sua produção vem da decomposição térmica e das reações de polimerização de hidrocarbonetos líquidos pesados derivados do petróleo cru. Segundo MANTELL (1968), a faixa de compostos que se enquadram dentro do tipo coque é muito ampla, pois vão desde compostos que dão origem ao asfalto até compostos precursores da grafite. Suas propriedades físicas dependem da matriz do composto. O coque de petróleo ativado pode ser obtido pelos dois métodos de ativação, a física e a química. Segundo Wu M. et.al. (2005) a ativação física é mais viável economicamente, gera resíduos menos nocivos ao ambiente, contudo os resultados quanto a área superficial são inferiores quando comparados com os obtidos pela ativação química. Historicamente os agentes ativantes inicialmente empregados neste processo era o cloreto de zinco, ácido fosfórico, ácido sulfúrico, mas recentemente o hidróxido de potássio tem se apresentado como uma substância viável de utilização devido aos bons resultados obtidos, com valores de áreas superficiais superando os 2500 m².g⁻¹ (MÉNDEZ, et.al, 2006). Conforme Chunlan, Shaoping e Changhou (2010), a boa estrutura porosa formada pela ativação do coque de petróleo com KOH, em temperaturas acima de 600C é convertido por meio de reações químicas em carbonato de potássio de modo que a oxidação seja maior e por consequência uma maior área para adsorção.

2. Objetivos

O presente trabalho teve como objetivo produzir material adsorvente a partir da ativação química do coque de petróleo e verificar como o aumento da escala influencia o processo de produção de coque de petróleo ativado. Como forma de avaliar este efeito de escala as amostras foram submetidas à caracterização de sua textura porosa a partir das isotermas de adsorção, e dos valores de área superficial, diâmetros dos poros. Além disso foram realizadas medidas de massa específica, porosidade, e uma análise do processo de ativação por meio dos cálculos de rendimentos.

3. Desenvolvimento

A metodologia utilizada nos experimentos de ativação foi desenvolvida baseada nos estudos de ativação química do coque de petróleo

realizados por Mendez (2003). Porém esta metodologia teve que ser adaptada para a escala atual de processamento, que é aproximadamente 4 vezes maior que a realizada por este pesquisador. Esta metodologia consiste em três etapas: (1) mistura e impregnação do coque de petróleo; (2) tratamento térmico da mistura impregnada; (3) retirada e neutralização do coque de petróleo ativado. Para a primeira etapa, de mistura e impregnação, uma solução saturada de KOH é preparada separadamente para ser posteriormente misturada ao coque de petróleo. Para os experimentos realizados foram utilizados os reagentes KOH e coque de petróleo sempre na proporção de 2:1, respectivamente. Para a verificação da influência da escala foram feitas as ativações com massa de coque de 50g, 100g, 150g e 200g, mantendo constantes as proporções entre reagentes, temperatura e metodologia de ativação. Após a mistura dos reagentes, esta é enviada para a etapa de tratamento térmico no reator de aço inox em forno elétrico. Partindo da temperatura ambiente, o forno é aquecido até 320°C com taxa de aquecimento de 1°C.min⁻¹, dando início a evaporação da mistura, durante 30 minutos. A mistura parcialmente evaporada é então aquecida até 700°C com uma taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹, permitindo finalizar a evaporação da mistura e dar início ao processo de ativação, que ocorre a esta temperatura por um período de uma hora. Para evitar a oxidação (queima) do coque de petróleo devido à presença de oxigênio atmosférico dentro do reator, o processo ocorre em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 150 mL.min⁻¹. Finalizada a ativação, a amostra sofre resfriamento natural, por aproximadamente 20 horas. Somente após esse período a amostra é retirada do reator para posterior pesagem. Como a amostra foi ativada com KOH, parte deste reagente que não foi consumido permanece na superfície do coque ativado, tornando seu pH alcalino. Logo, faz-se necessário neutralizá-lo com uma solução a 30% em massa de H₂SO₄ (ácido sulfúrico), preparada previamente. Logo após a neutralização a amostra é seca em estufa durante aproximadamente 20 horas. Em seguida, a amostra neutralizada é lavada e filtrada à quente (80C), garantindo desta forma uma melhor separação dos reagentes não consumidos e subprodutos da reação do coque de petróleo ativado. Medidas de rendimento global e da etapa de ativação foram realizadas para avaliar o processo de ativação. E, para caracterizar o material produzido foram realizadas as medidas de massa específica aparente por medidas gravimétricas, massa específica envelope e real, por meio de picnometria de líquido (etanol) e gás (He), respectivamente. Estimativas da porosidade do leito e da partícula foram obtidas a partir das razões entre as massas específicas. A textura porosa e medidas de área superficial e diâmetro médios de poros foram determinadas com o uso de técnicas de adsorção de nitrogênio a 77K. Análises termogravimétricas foram utilizadas para quantificar o teor de carbono fixo e cinzas.

4. Resultado e Discussão

Os valores dos resultados obtidos foram inseridos na tabela 01, apresentada abaixo. Tabela 01: Valores dos resultados das ativações realizadas. O rendimento global como é possível observar na tabela o menor valor de rendimento foi o da ativação 5 e o maior valor o das ativações 6 e 7. A última ativação teve um resultado intermediário, mas com valor próximo aos da ativação 7. Observa-se que houve tendência no aumento no rendimento do processo somente no aumento de escala inicial, pois das ativações 6 a 8 há praticamente um valor constante. A queda no rendimento no último aumento de escala pode ter sido causado por eventuais perdas de massa ao longo das etapas de processamento dos sólidos gerados, pois a medida que a escala aumenta, maiores são os problemas relativos às operações unitárias de processamento de sólidos (filtração, agitação e mistura, e outras). Para os valores de rendimento da ativação é possível observar na tabela o menor valor de rendimento de ativação foi o da ativação 7, e, o maior o da ativação 5 com 58,33%. Os valores não apresentam uma tendência clara nem de aumento ou decréscimo, variando em torno de um valor médio de 56%, o que pode indicar que o efeito de escala não afeta significativamente a etapa de ativação do processo. O grau de ativação, que na verdade é um tipo de rendimento, baseado apenas no coque de petróleo. Pela análise da tabela 01, as ativações 6 e 7 obtiveram os maiores valores e ativação 5 o menor valor, sendo que a ativação 8 teve um valor intermediário, porém mais próximo dos valores máximos obtidos. Observa-se que há um comportamento semelhante ao obtido para rendimento global, indicando possivelmente que as condições operacionais nas etapas de processamento de sólidos (neutralização, secagem e filtração) podem causar uma redução no rendimento não associado efetivamente à ativação e sim somente em perdas de massa por motivos operacionais. O grau de ativação é uma forma indireta de avaliar a quantidade de matéria "queimada na ativação, ou seja, pode representar a criação de poros. Embora saber se houve ou não um consumo de matéria no processo de ativação não indica necessariamente criação de poros, é um indicativo que pode ser comprovado com outras análises. Pela análise da tabela observa-se que os valores obtidos são próximos, e tem dentre eles o com maior valor a ativação 6, e o menor é o da ativação 7. Estes dados fornecem informações que o sistema particulado apresenta elevada porosidade (aproximadamente 80%). Esta porosidade pode estar associada à presença de espaços entre partículas e poros nas partículas. Os dados da porosidade da partícula fornecem meios de avaliar se a porosidade do leito é causada somente por uma porosidade interparticular ou por poros efetivamente. Observando os dados da tabela 7 nota-se que para todas as ativações, independente da escala de ativação, a porosidade da partícula é de aproximadamente 20%, ou seja, na média, 57% da porosidade do leito é composta por espaço interparticulares. Este resultado está em concordância com o observado experimentalmente, pois o sistema particulado formado pelo coque de petróleo ativado é de fato um pulverizado fino, e portanto tem a possibilidade de formar sistemas com elevada porosidade interparticular. Vale a pena ressaltar que o valor de porosidade aparente foi obtido utilizando-se como líquido penetrante o álcool etílico, que é um sistema que não deve ter acesso à toda a porosidade presente nas partículas de coque de petróleo ativado. Portanto, esta porosidade poderá ser maior se no processo de ativação tenha ocorrido maior criação de poros de dimensões da mesma ordem de grandeza ou menor que a molécula do etanol. No entanto, este dado já permite dizer que as partículas de coque de petróleo ativado são porosas, porém ainda não é possível saber qual tipo de poro que esse material contém. Somente com a isoterma de adsorção de nitrogênio será possível determinar e quantificar melhor a porosidade da partícula. As

curvas termogravimétricas fornecem o comportamento da massa em função do tempo/temperatura, como pode se observar na figura 01. Figura 01: Curva termogravimétrica das amostras de coque de petróleo ativado. Com relação ao teor de carbono (diferença entre massa inicial e final), pode-se notar que a amostra com maior e menor teor foi a ativação 5 e ativação 6, respectivamente. Embora apresentem valores diferentes todas possuem a mesma tendência, indicando uma influência do aumento de escala na quantidade de material inorgânico (teor de cinzas) depositado nos carvões ativados. A textura porosa dos materiais obtidos é determinada pela análise das isotermas de adsorção de nitrogênio, apresentadas na figura 02. Figura 02: Isotermas de adsorção dos carvões ativados produzidos. Observa-se que independente da escala de ativação, todas as isotermas apresentaram mesmo comportamento, sendo todas do tipo I segundo a classificação da IUPAC. Este tipo de isoterma é característica de material que contém majoritariamente microporos, podendo haver a ocorrência em menor proporção de meso e macroporos, pois observa-se que em pressões relativas próximas a 1, ou seja, próximas à pressão de saturação, há um pequeno aumento no volume adsorvido, indicando que há a ocorrência de condensação capilar do adsorbato nos poros do material. Observa-se também a ocorrência de histerese nas isotermas de adsorção, sendo esta do tipo H4, o que indica que os tipos de poros predominantes nas amostras são do tipo cilíndrico, pois esta geometria não oferece restrições para o adsorbato ser desorvido. Pode-se observar pelos valores de D_p da tabela 01, que os poros de maior incidência estão na região de microporos, o que está em concordância com a análise das isotermas de adsorção. O aumento de escala não forneceu uma influência negativa para este parâmetro. Com relação às áreas superficiais BET, quase todas apresentaram valores próximos, exceto pela área da ativação 7 que teve um valor praticamente 50% menor do que as outras áreas obtidas. Esse valor destoa dos demais, e não indica um comportamento claro com relação ao efeito da escala na área superficial, e portanto deverá ser melhor avaliado se houve algum erro de análise e/ou de preparo deste material. Contudo, avaliando somente os demais resultados, ou seja, não considerando a ativação 7 na discussão, pode-se observar que a mesmo ampliando a escala de produção a metodologia desenvolvida é eficaz a ponto de produzir material poroso com uma boa área superficial. Outro ponto é que de certo modo o aumento de escala não influenciou negativamente a área superficial, mostrando que seu valor praticamente não se altera durante o aumento da quantidade de matéria processada.

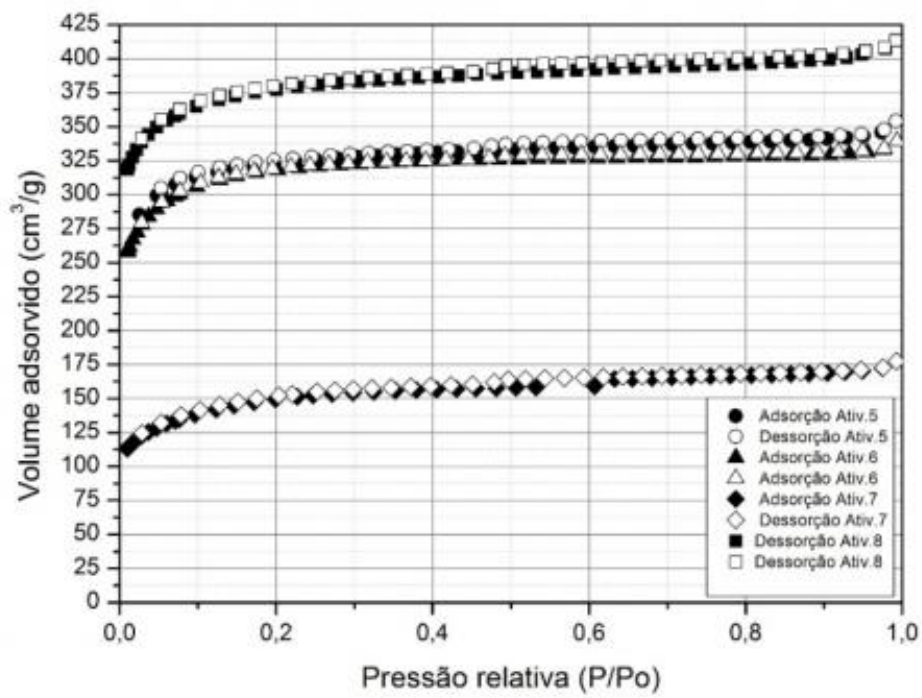
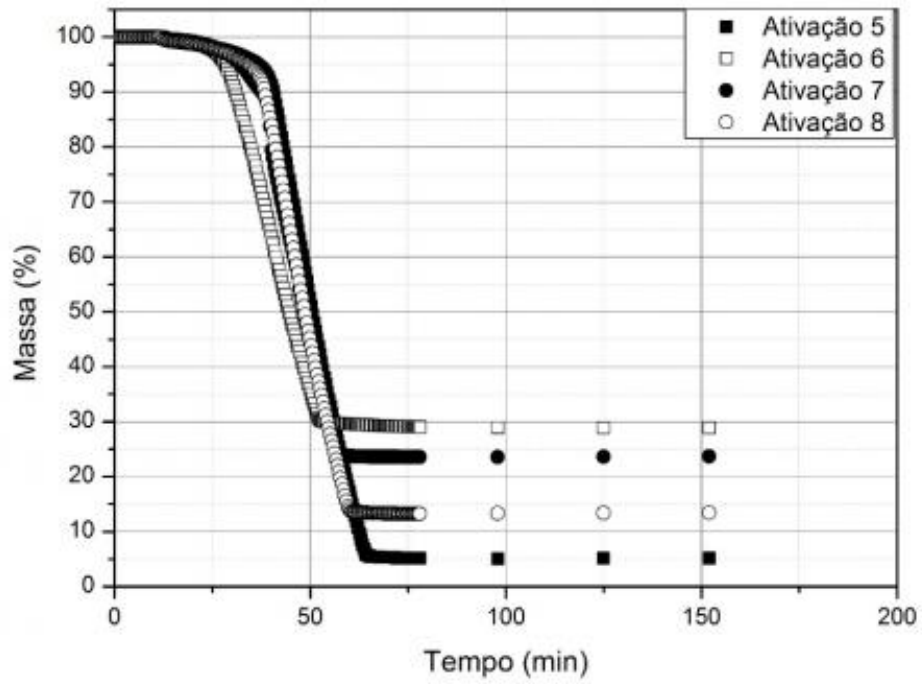
5. Considerações Finais

Pode se concluir que o aumento de escala não provoca grandes alterações na produção de materiais porosos, segundo a metodologia desenvolvida e aplicada para esse relatório, comprovando isso tem se o rendimento da ativação que praticamente não houve alteração. O rendimento global teve um pequeno aumento em relação a primeira ativação, mas tal fato se deve a perdas de massa ao longo do processo. Para o material produzido, o aumento de escala não apresentou um efeito negativo, baseado nos valores de áreas superficiais que foram praticamente iguais, com exceção da ativação 7, mas para esse caso o valor da área tão diferente em relação aos outros foi devido a algum erro experimental cometido durante a análise. Outra característica é que os materiais produzidos são todos microporosos, ainda com diferença na quantidade adsorvida de nitrogênio, mas com a mesma tendência da curva. Os materiais produzidos também possuem uma porosidade de partícula em torno de 0,20%, ou seja, mesmo com o aumento de escala foi possível produzir material poroso com as mesmas características, isso também permite a conclusão de que a metodologia aplicada é adequada para a produção de material poroso com o aumento de escala. Para finalizar as análises termogravimétricas, apresentam a mesma tendência de perda de massa dos carvões ativos, com diferenças no teor de cinzas e carbonos fixos das amostras, portanto, como as amostras foram preparadas por meio da mesma metodologia, o aumento de escala influenciou no acúmulo maior ou menor de cinzas (material inorgânico) nos carvões ativados.

Referências Bibliográficas

- BRUNAUERS,S; EMMETT,P.H; TELLER,E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layer. Journal American Chemical Society, E.U.A., p.309-319. Feb.1938.
- LU, Chulan; XU, Shaoping; LIU, Changhou. The role of K_2CO_3 during the chemical activation of petroleum coke with KOH. Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis, E.U.A, p. 282-287. mar. 2010.
- Wu, Mingbo et al. Preparation of porous carbons from petroleum coke by different activation methods. Fuel, E.U.A, p.1992-1997. Out, 2005.
- MANTELL, C. L. Cokes. In: Carbon and Graphite Handbook. Nova York: Interscience, 1968
- MÉNDEZ, Manoel, Orlando A. Síntese de Materiais Carbonosos Ativados a Partir de Coque de Petróleo. 2005. 117f. Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005
- JANSSEN, H.R.; ROUSSEL, K. (1991) Petroleum Coke. In: Ullmann's Encyclopedia Of Industrial Chemistry, Vol. A19, USA: Ed. VCH, pp.235-239.

Anexos



Propriedades	Ativações			
	5	6	7	8
Rendimento Global (%)	12,50	18,75	18,75	17,19
Rendimento Ativação (%)	58,33	57,29	51,39	56,25
Grau de Ativação (%)	60,00	90,00	90,00	82,50
Porosidade da Partícula (%)	0,19	0,21	0,15	0,28
Porosidade do Leito (%)	0,78	0,83	0,71	0,80
Área Superficial (m ² /g)	1259,72	1225,93	549,08	1460,92
Diâmetro nominal dos poros (nm)	1,12	1,45	1,16	1,29