

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JANINE RACHEL VISCARDI

**DESSULFURIZAÇÃO DE ÓLEO DIESEL UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO  
PERIODATO DE 1-BUTIL 3-METIL IMIDAZÓLIO**

**PORTO ALEGRE, 2013**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

JANINE RACHEL VISCARDI

**DESSULFURIZAÇÃO DE ÓLEO DIESEL UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO  
PERIODATO DE 1-BUTIL 3-METIL IMIDAZÓLIO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto a  
atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso  
de Química Industrial como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Jairton Dupont

Orientador

Dr. Pedro Migowski da Silva

Co-orientador

Porto Alegre, 2013

Aos meus pais.

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, Alaide Rachel e João Viscardi, por todo amor, apoio e força durante toda a minha vida, principalmente pela compreensão durante as minhas ausências e por estarem sempre ao meu lado em todas minhas decisões.

Ao meu orientador Prof. Dr. Jairton Dupont pela sua confiança e orientação durante este trabalho, e pela maravilhosa oportunidade de fazer parte do seu grupo.

À Msc. Janice Adamski por todo apoio, orientação e amizade ao longo desse projeto, sem ela a execução do mesmo não seria possível.

Ao Dr. Pedro Migowki por toda ajuda e ensinamentos ao longo da graduação.

À Gabriela Inês Matiello por toda ajuda e amizade durante estes anos de iniciação científica.

A todos integrantes do Laboratório de Catálise Molecular por participarem e ajudarem no meu crescimento profissional e pessoal.

À Alice Lacerda, Anike Virgili, Daiane Schmitz, Patrícia Furtado, Tainá Barros, Tatiane Miceli e aos meus demais amigos por toda amizade, companheirismo e paciência.

A Jorge Zanini da empresa De Dietrich por toda ajuda e solidariedade para a realização dos projetos de custos de implementação do projeto tecnológico.

“Aprender é a única coisa que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

( Leonardo da Vinci)

## RESUMO

A preocupação com as questões ambientais tem incentivado a busca de alternativas que atendam as normas legais. Entre estas se encontra a redução da emissão de enxofre pela queima de combustíveis fósseis. Neste trabalho foi proposto um método para a redução do teor de enxofre no diesel, através da realização de dessulfurização oxidativa, empregando líquido iônico (LI) derivado do cátion 1-alkil-3-metilimidazólio com o ânion periodato, o LI eleito foi o periodato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIm.IO<sub>4</sub>). Este composto foi sintetizado e caracterizado por meio de ressonância magnética nuclear (RMN) <sup>13</sup>C, RMN <sup>1</sup>H, infravermelho (IV), densidade e ponto de fusão. Após sua síntese, o LI foi aplicado em reações de dessulfurização oxidativa utilizando combustível modelo, n-octano contaminado com 1000 ppm de enxofre. A remoção de enxofre no combustível modelo foi otimizada pela quantificação do enxofre remanescente quantificada por cromatografia gasosa (GC-FID). O processo mostrou-se muito eficiente para a reação na qual foi empregado o LI sugerido e posteriormente submeteu-se uma amostra de carga real de diesel provido da Refinaria Gabriel Passos (REGAP) esta etapa do projeto foi quantificada através de Antek Multi Tek. O presente trabalho também apresenta uma relação de custos para a implementação deste método industrialmente. A técnica apresentada utiliza apenas o líquido iônico em questão, não emprega catalisadores e utiliza peróxido de hidrogênio como agente oxidante, o qual é reagente de baixo custo.

*Palavras-chaves:* diesel, dessulfurização oxidativa, líquidos iônicos.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Ordem crescente de reatividade.....	15
Figura 2 Esquema representativo da extração de sulfurados via processo oxidativo.....	17
Figura 3 Nitrato de etilamônio descrito primeiramente em 1914.....	19
Figura 4 Líquidos iônicos da primeira, segunda e terceira geração.....	19
Figura 5 Alguns cátions presentes nos Lis.....	20
Figura 6 Alguns ânions presentes nos Lis.....	20
Figura 7 Aplicações dos Líquidos Iônicos.....	21
Figura 8 Artigos publicados sobre Lis entre os anos de 2000 até 2013.....	22
Figura 9 Artigos publicados sobre dessulfurização oxidativa entre os anos de 2000 até 2012.....	24
Figura 10 Monitoramento das reações.....	31
Figura 11 RMN $^1\text{H}$ do LI BMIIm. $\text{IO}_4$ .....	33
Figura 12 RMN $^{13}\text{C}$ do LI BMIIm. $\text{IO}_4$ .....	33
Figura 13 IV do LI BMIIm. $\text{IO}_4$ .....	35
Figura 14 Sugestão de planta industrial de dessulfurização oxidativa.....	40
Figura 15 Interior do reator projetado pela empresa De Dietrich.....	41
Figura 16 Superfície frontal do reator projetado pela De Dietrich.....	42
Figura 17 Sistema de agitação.....	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Mecanismo reacional para HDS.....	16
Tabela 2 Percentual de remoção em diferentes temperaturas.....	18
Tabela 3 Reações Teste .....	35
Tabela 4 Média dos resultados obtidos nas reações de dessulfurização oxidativa utilizando BMIm.IO <sub>4</sub> .....	37
Tabela 5 Remoção de S em carga real usando o LI BMIm.IO <sub>4</sub> . .....	38
Tabela 6 Relação de preços dos reagentes usados na síntese do LI BMIm.IO <sub>4</sub> . .....	39

## LISTA DE ANEXOS

<b>ANEXO A</b>	Revestimento realizado pela empresa De Dietrich
<b>ANEXO B</b>	Condições de operação do reator de 16.000 L
<b>ANEXO C</b>	Sistema controlador de temperatura

## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>REGAP</b>	Refinaria Gabriel Passos
<b>IV</b>	Infravermelho
<b>LI</b>	Líquido Iônico
<b>LIs</b>	Líquidos Iônicos
<b>DBT</b>	Dibenzotiofeno
<b>BT</b>	Benzotiofeno
<b>ODS</b>	Dessulfurização Oxidativa
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>HDT</b>	Hidrotratamento
<b>ODS</b>	Oxidessulfurização
<b>ppm</b>	Partes por Milhão
<b>BMIIm.IO<sub>4</sub></b>	Periodato de 1-butil 3- metil imidazólio

## SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO .....	13
2 ESTADO DA ARTE .....	15
2.1 HIDROTRATAMENTO.....	15
2.2 OXIDESSULFURIZAÇÃO.....	17
2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS .....	18
3 SITUAÇÃO ATUAL .....	22
3.1 LÍQUIDOS IÔNICOS .....	22
3.2 DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA.....	23
4 OBJETIVOS .....	25
4.1 OBJETIVO GERAL .....	25
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	25
5 PROPOSTA TECNOLÓGICA .....	26
6 METODOLOGIA.....	28
6.1 MATERIAIS.....	28
6.3 PREPARAÇÕES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS.....	29
6.3.1 Síntese do Cloreto de 1-Butil-3-Metilimidazólio .....	29
6.3.1.1 Síntese do Periodato de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio.....	29
6.3.2 Combustível Modelo .....	30
6.4.1 RMN de <sup>1</sup> H e RMN de <sup>13</sup> C .....	30
6.4.2 Infravermelho.....	30
6.4.3 Densidade e Ponto de Fusão.....	30
6.5 REAÇÕES DE DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA.....	31
6.5.1 Reação de Dessulfurização Oxidativa Utilizando o Líquido Iônico Sugerido.....	31
6.5.2 Reação de Dessulfurização Oxidativa Utilizando Carga Real .....	32

7 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	33
7.1 RMN <sup>1</sup> H e RMN <sup>13</sup> C .....	33
7.2 INFRAVERMELHO .....	34
7.3 DENSIDADE E PONTO DE FUSÃO .....	35
7.4 REAÇÕES DE DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA.....	35
7.4.1 Reação de dessulfurização oxidativa utilizando BMIm.IO <sub>4</sub> .....	35
7.4.2 Reação de dessulfurização oxidativa utilizando BMIm.IO <sub>4</sub> em Carga Real .....	37
8 PROJETO DE CUSTOS.....	39
8.1 CUSTOS DA MATÉRIA-PRIMA PARA SÍNTESE DO PERIODATO DE 1-BUTIL 3-METILIMIDAZÓLIO	39
8.2 SUGESTÃO INDUSTRIAL.....	39
8.3 REATOR.....	41
8.3.1 Dimensões Gerais.....	41
8.3.2 Sistema de Agitação .....	43
8.3.3 Valor .....	43
8.4 VASO.....	43
8.4.1 Dimensões Gerais.....	43
8.4.2 Valor .....	44
8.5 VASO.....	44
8.5.2 Valor .....	44
8.6 VALOR TOTAL DO PROJETO TECNOLÓGICO .....	44
9 CONCLUSÃO.....	45
10 REFERÊNCIAS.....	46

## 1 APRESENTAÇÃO

Os problemas climáticos estão se intensificando e isso está causando uma grande preocupação. Devido a isso, novos estudos e tecnologias estão sendo pesquisados a fim de minimizar estes problemas.

O petróleo é a principal fonte combustível para veículos automotivos. No entanto, apresentam componentes poluentes, como compostos de enxofre e compostos de nitrogênio, e a queima desses produz óxidos de enxofre e óxidos de nitrogênio, que são lançados a atmosfera causando grandes danos à população e ao meio ambiente.

Por exemplo, o  $\text{SO}_2$  pode causar distúrbios respiratórios e também formar ácido sulfúrico que é responsável pela corrosão em metais e concreto. Já o  $\text{NO}_2$  é o causador da nevoa presente nas cidades, que além de causar enfisema pulmonar, reduz a capacidade de fotossíntese das plantas e é autor da destruição da camada de ozônio.

Em razão destes problemas, pesquisadores buscam novas tecnologias a fim de tornar os combustíveis menos poluentes, removendo os compostos nitrogenados e sulfurados responsáveis pela emissão de  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$ . O processo convencional é o hidrorrefino, porém exige elevadas temperaturas e pressões de  $\text{H}_2$ , o que torna esse método dispendioso, e, além disso, não apresenta bom rendimento na remoção do dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados.

Outra desvantagem é a diminuição da octanagem, que ocorre devido à hidrogenação dos compostos insaturados presentes na gasolina e no diesel. Como alternativa para estes inconvenientes, vem se destacando as tecnologias da dessulfurização oxidativa (ODS), biodessulfurização e a adsorção. A ODS vem ganhando espaço pelo fato de utilizar condições mais amenas que a hidrodessulfurização como temperatura ambiente e pressão atmosférica. Este processo baseia-se na reação de oxidação de compostos orgânicos sulfurados, seguida pela extração dos produtos oxidados. Neste método ocorre mais facilmente a extração dos sulfurados pela mudança de polaridades dos agentes poluentes.

Devido às leis severas de redução de poluentes nos combustíveis, como a resolução 315 do CONAMA, e as preocupações com o futuro do nosso bem estar e a continuidade do nosso planeta, o presente trabalho estudou uma alternativa para a redução do teor de enxofre em um combustível modelo (n-octano contaminado com 1000 ppm de enxofre) através do processo de dessulfurização oxidativa utilizando líquido iônico. Novos estudos utilizando líquidos iônicos em processo ODS estão sendo realizados, por que eles são mais seletivos para remover compostos de difícil remoção (dibenzotiofenos e derivados) pelo tratamento convencional (hidrotratamento).

O presente projeto tecnológico consiste na aplicação do líquido iônico periodato de 1-butil 3- metil imidazólio no diesel como fase extratora e oxidante para o processo de ODS. Utilizou-se peróxido de hidrogênio como agente oxidante, pelo fato de ser um reagente de baixo custo e seu subproduto ser H<sub>2</sub>O. No processo descrito não foi empregado catalisador, pois é mais uma maneira de reduzir os custos, tornando o processo mais viável.

## 2 ESTADO DA ARTE

O método mais empregado nas refinarias a fim de remover espécies contaminantes contendo enxofre e nitrogênio é o hidrotratamento. Porém, novas tecnologias emergentes estão sendo desenvolvidas a fim de obter outras alternativas para a purificação dos combustíveis.

### 2.1 HIDROTRATAMENTO

O hidrotratamento (HDT) é o processo mais utilizado por refinarias para remover compostos indesejados, tais como: compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metálicos, entre outros compostos que possuem baixos pontos de ebulição. É um processo exotérmico e irreversível, o qual utiliza altas temperaturas, pressões elevadas de hidrogênio (ZONGXUAN et al. 2011) e exige a utilização de um catalisador. Como produto final se obtém  $H_2S$  e majoritariamente hidrocarbonetos saturados.

A eficiência desse processo depende da natureza e concentração dos sulfurados presentes, do reator que está sendo empregado, das condições na qual a reação esta sendo realizada e das propriedades do catalisador empregado (convencionalmente  $NiMo/Al_2O_3$  e  $CoMo/Al_2O_3$ ). (BABICH; MOULIJIN, 2003)

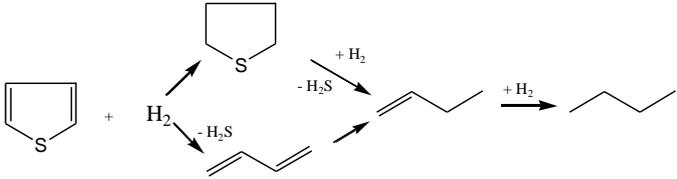
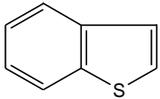
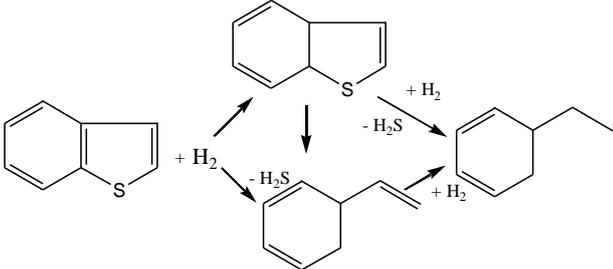
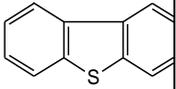
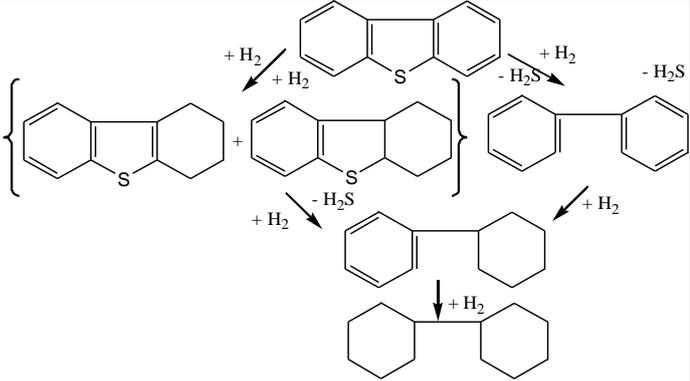
Misturas que apresentam tiofenos, benzotiofenos (BT), dibenzotiofenos e seus derivados alquilados, comum em frações que apresentam maior ponto de ebulição, são mais difíceis de remover através de HDS. Esse processo consiste em converter compostos que contém enxofre em  $H_2S$  e no hidrocarboneto respectivo. No processo de HDS a estrutura molecular é determinante para a reatividade do composto, ou seja, compostos cíclicos e aromáticos derivados do anel tiofênico são de difícil remoção, enquanto que compostos lineares como, por exemplo, tiois e tioesteres são mais reativos como é possível observar na figura 1. Por tanto a remoção destes é mais eficiente, conforme é possível visualizar nos mecanismos presentes na Tabela 1.

Figura 1 Ordem crescente de reatividade.



Fonte: MA; SAKANISHI; MOCHIDA, 1994.

Tabela 1 Mecanismo reacional para HDS.

Sulfurado	Estrutura Química	Mecanismo de Reação no HDS
Mercaptanas	$R-S-H$	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sulfetos	$R^1-S-R^2$	$R^1-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Dissulfetos	$R^1-S-S-R^2$	$R^1-S-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Tiofeno		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		

Fonte: LISSNER, 2012.

Devido às severas condições do método em atmosfera de  $H_2$ , pode ocorrer à redução da octanagem, para o caso da gasolina, que conseqüentemente reduz a potencialidade do combustível. A fim de minimizar os inconvenientes do sistema,

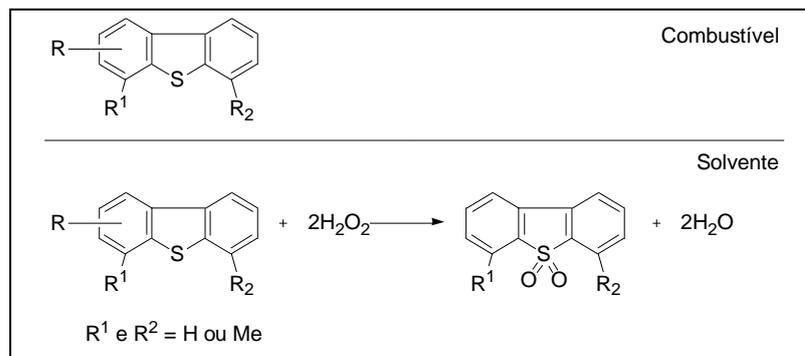
estudos buscam formas mais brandas de remover esses compostos indesejados e prejudiciais.

## 2.2 OXIDESSULFURIZAÇÃO

A dessulfurização oxidativa (ODS) é uma alternativa ao processo de HDS. Essa técnica consiste na ocorrência de duas etapas simultaneamente: o processo de extração e o processo de oxidação. Neste método há transferência de massa dos compostos sulfurados dissolvidos na fase combustível conhecido também como alimentação, quando este entra em contato com um líquido pouco miscível ou imiscível que tem maior afinidade pelos compostos que são oxidados durante o processo.

Esta tecnologia utiliza condições reacionais mais brandas quando comparado ao HDS, por que ocorre em pressão atmosférica, em temperaturas relativamente baixas e não utiliza hidrogênio. Além disso, compostos como DBT são facilmente oxidados quando se utiliza um agente oxidante seletivo, como é possível observar na figura 2. Sulfona e sulfóxidos são facilmente extraídos por solventes polares devido ao aumento de polaridade que o método provoca. Contudo, este método apresenta como inconveniente uma grande utilização de solvente.

Figura 2 Esquema representativo da extração de sulfurados via processo oxidativo.



Fonte: LISSNER, 2012.

Devido a necessidade da utilização de solventes no método, como alternativa, pode-se empregar líquidos iônicos (LIs) como solventes para remoção de sulfurados, de nitrogenados e de aromáticos. Além disso, há a possibilidade de reutilizar o solvente utilizado e assim reduzir os custos do processo.

Os líquidos iônicos são conhecidos como solventes “verdes”, desta forma, podem ser utilizados como substituintes dos solventes orgânicos tradicionais na

extração de sulfurados (CASSOL, 2007). A utilização deles na extração é possível por causa da sua estrutura organizacional, ou seja, as interações do núcleo imidazólio do LI e o sistema  $\pi$  do núcleo aromático, permite a interação com os hidrogênios do anel imidazólio através de interação do tipo CH- $\pi$ . Liu et al. demonstraram em trabalho recente, que os oxigênios no dibenzotiofeno sulfona (DBTO<sub>2</sub>) formam uma forte ligação de hidrogênio com o H do anel imidazólio, e assim o DBTO<sub>2</sub> é extraído mais facilmente pelos líquidos iônicos que o DBT.

Nos últimos anos, os LIs estão despertando interesse na sua utilização como catalisadores e solventes nas reações de oxidessulfurização com peróxido de hidrogênio. Lu et al. (2008) utilizaram o LI tetrafluorborato de 1- hexil-3- metilimidazólio (HMIIm. BF<sub>4</sub>) para realizar a oxidessulfurização em combustível modelo que consistia em DBT em iso-octano com peróxido de hidrogênio à 90 °C durante 6h. Eles analisaram o desempenho da reação em diversas temperaturas e obtiveram diferentes percentuais de remoção do DBT, como é possível visualizar na Tabela 2. Quando a reação foi realizada a temperatura de 100 °C, a remoção foi de apenas 60%, o que indica que ocorreu a decomposição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Neste estudo também foi comprovado que o Líquido iônico poderia ser reutilizado 10 vezes sem que houvesse decréscimo significativo na reatividade e extração.

Tabela 2 Percentual de remoção em diferentes temperaturas.

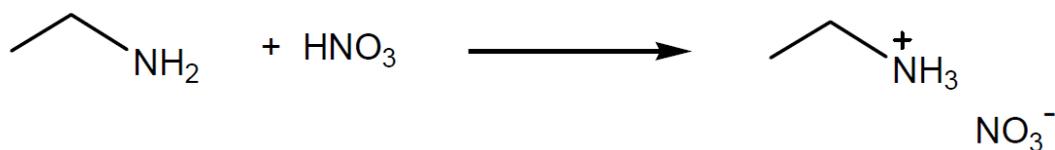
Temperatura (°C)	Remoção de DBT (%)
70,0	65,0
80,0	70,0
90,0	93,0
100,0	60,0

Fonte: Lu et al., 2007.

### 2.3 LÍQUIDOS IÔNICOS

Os líquidos iônicos são sais fundidos com ponto de fusão inferior a 100 °C, apresentam estrutura iônico-covalente (DUPONT; CONSORTI, 2000). Eles são conhecidos desde o século XX, o primeiro trabalho que trata sobre este tema foi realizado em 1914, como pode ser visualizado na figura 3 (WALDEN, 1914), contudo foi só na década de 90 que este grupo ganhou uma maior atenção na ciência.

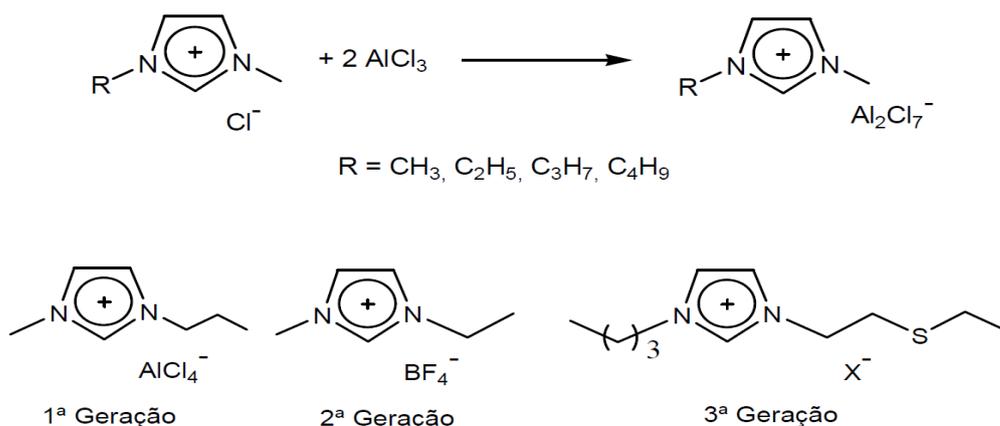
Figura 3 Nitrato de etilamônio descrito primeiramente em 1914.



Fonte: Walden, 1914.

O histórico dos líquidos iônicos pode ser dividido em três etapas: a primeira, a partir da década de quarenta, compreende os cloroaluminatos. Na década de noventa passou-se a sintetizar a segunda geração dos líquidos iônicos, os quais são estáveis ao ar e umidade e por último, a terceira geração que contempla os LIs funcionalizados, desenhados para uma aplicação específica (SCHREKKER et al., 2008) / (SHELDON, 2001).

Figura 4 Líquidos iônicos da primeira, segunda e terceira geração.



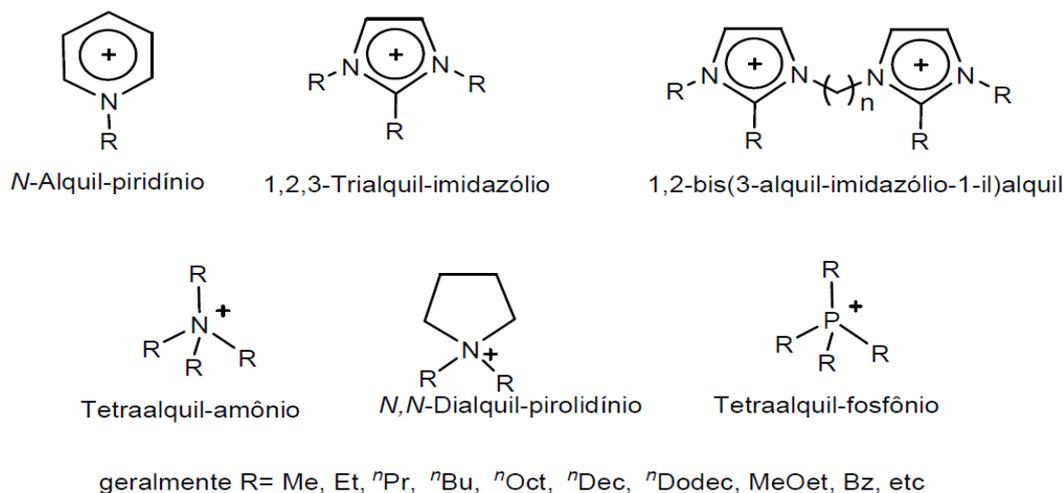
Fonte: LISSNER, 2012.

Inicialmente, os líquidos iônicos foram utilizados na área de eletroquímica para a eletrodeposição de metais e posteriormente passaram a ser utilizados como solventes em catálise e em sínteses orgânicas, lubrificantes, em células solares e eletrólitos para células a combustíveis, suporte para imobilização de enzimas e outras utilizações (AGUIAR, A. C. S et al., 2007).

Existem diversos LIs descritos na literatura devido a grande variedade de cátions, que normalmente consiste em cátions orgânicos tais como: tetra-alkilamônio, fosfônio ou heteroaromáticos, como 1,3-dialquilimidazólio ou 1,2,3-trialquil-

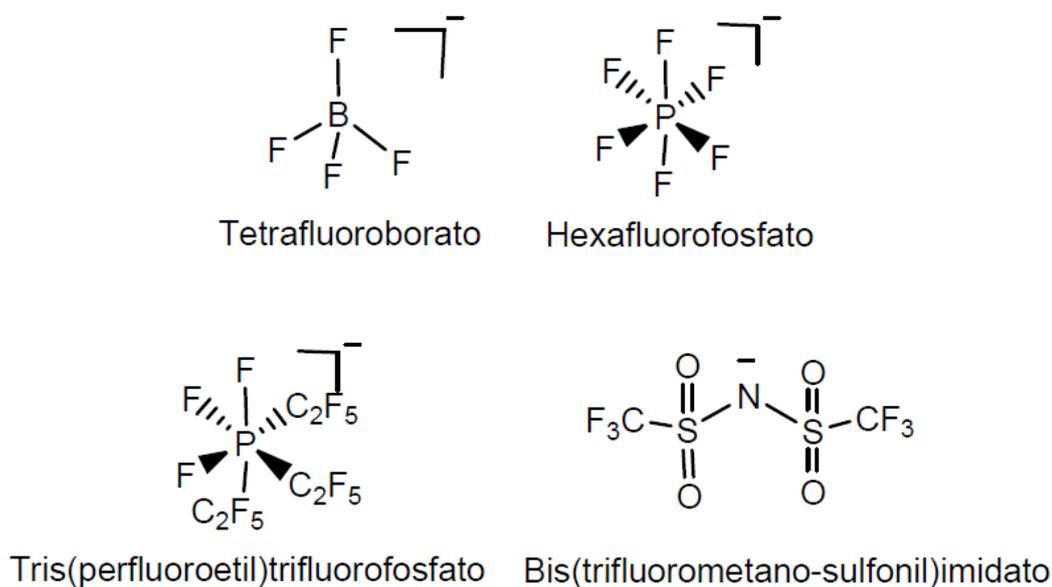
imidazólio e N-alquil-piridínio, que são combinados com ânions orgânicos e inorgânicos como:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{CF}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{N}(\text{Tf})_2^-$ . Devido a esse grande número de combinações entre cátions e ânions, há muitas pesquisas e publicações sobre o assunto.

Figura 5 Alguns cátions presentes nos LIs.



Fonte: LISSNER, 2012.

Figura 6 Alguns ânions presentes nos LIs.

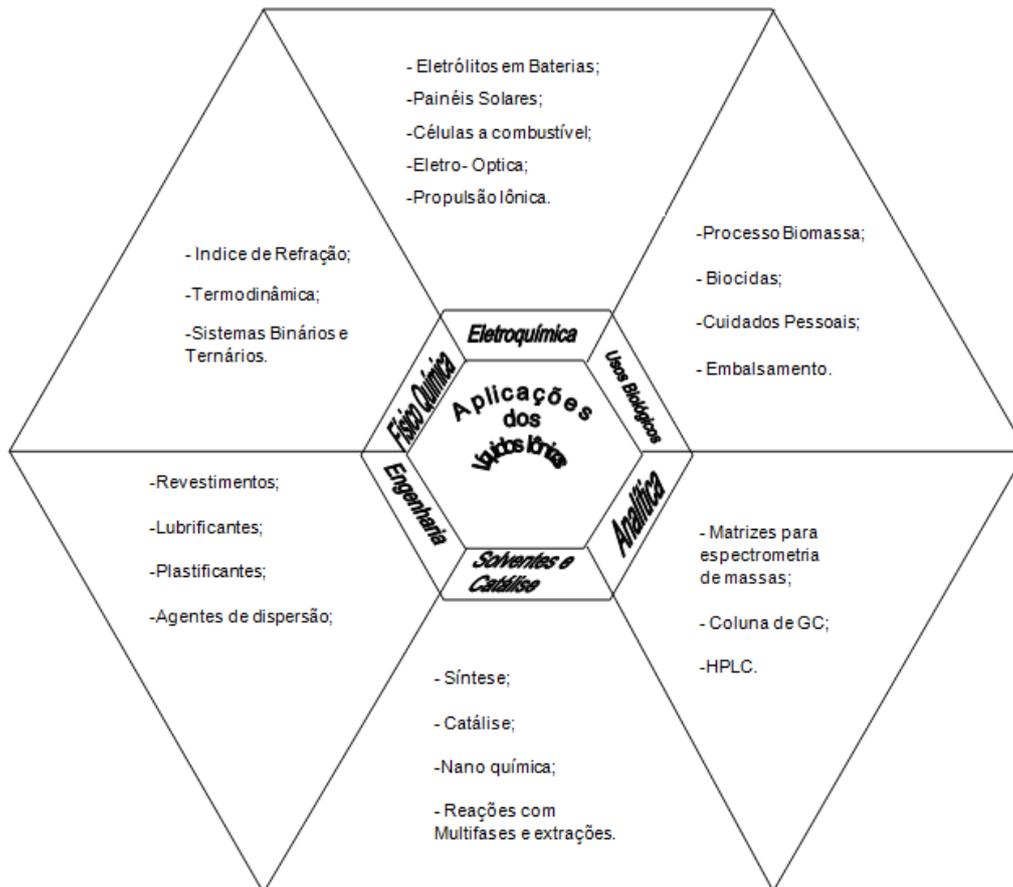


Fonte: LISSNER, 2012.

Devido às possibilidades de combinação de cátions e ânions, esta classe de solventes pode apresentar alta solubilidade tanto para substâncias orgânicas quanto para inorgânicas, polares ou apolares. Suas propriedades físico-químicas como

ponto de fusão e estabilidade térmica estão diretamente ligadas a fatores estruturais, pois dependem dos substituintes, da cadeia lateral, do cátion ou do ânion presente. Devido a essa versatilidade, os LIs podem ser aplicados em diversas tecnologias como mostra a figura 7 (PLECHKOVA; SEDDON, 2007).

Figura 7 Aplicações dos Líquidos Iônicos.



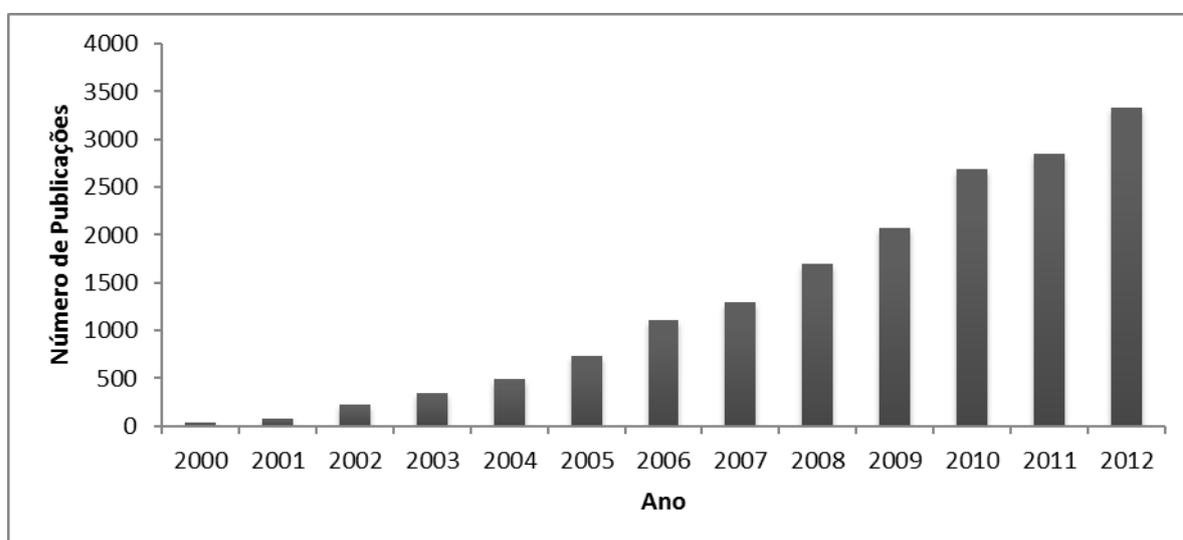
Fonte: PLECHKOVA; SEDDON, 2007.

### 3 SITUAÇÃO ATUAL

#### 3.1 LÍQUIDOS IÔNICOS

Pelo fato dos LIs apresentarem uma vasta possibilidade de combinações entre cátions e ânions e nas diversas áreas de aplicações nas quais eles podem ser utilizados foi observado um elevado crescimento nas publicações do assunto, conforme o observado na figura 8.

Figura 8 Artigos publicados sobre LIs entre os anos de 2000 até 2013.



Fonte: SciFinder.

O primeiro trabalho em que um líquido iônico foi relatado ocorreu em 1914 o estudo foi realizado por Paul Walden. Neste trabalho foram observadas as propriedades do nitrato de etilamônio, que foi obtido pela reação entre etilamina com ácido nítrico concentrado. Após vinte anos os líquidos iônicos ressurgem, nomeados de sais de amônio quaternário liquefeitos, na patente de Charles Graenacher e Richard Sallmann (1934). O trabalho consistia na mistura de celulose com cloreto de 1-benzil-piridínio, cloreto de 1- etil- piridínio etc, a 100 °C, assim foram obtidas soluções de diferentes viscosidades. Os compostos obtidos eram muito reativos e a patente sugeria que fossem empregados em reações de esterificação.

Em 1948 na patente Eletrodeposição de Alumina, Hurley descreve aplicação para a mistura de cloreto de alumínio (III) e brometo de 1-etil-piridínio, porém o solvente mostrou-se quimicamente complexo e de difícil investigação (HURLEY,1948).

Osteryoung et al. (1975) estudaram com detalhes as propriedades físicas e químicas dos líquidos iônicos obtidos a partir da reação entre cloreto de 1- butil-piridínio e cloreto de alumínio (III), durante este mesmo período a força aérea americana realizava pesquisas para a utilização de LIs em baterias eletrolíticas.

Em 1992, Wilkes e Zaworotko sugerem a preparação de uma gama de novos LIs contendo o cátion 3-etil 1- metilimidazólio e empregando diferentes ânions. Então, desde este ano muitos líquidos iônicos foram desenvolvidos incorporando diferentes ânions.

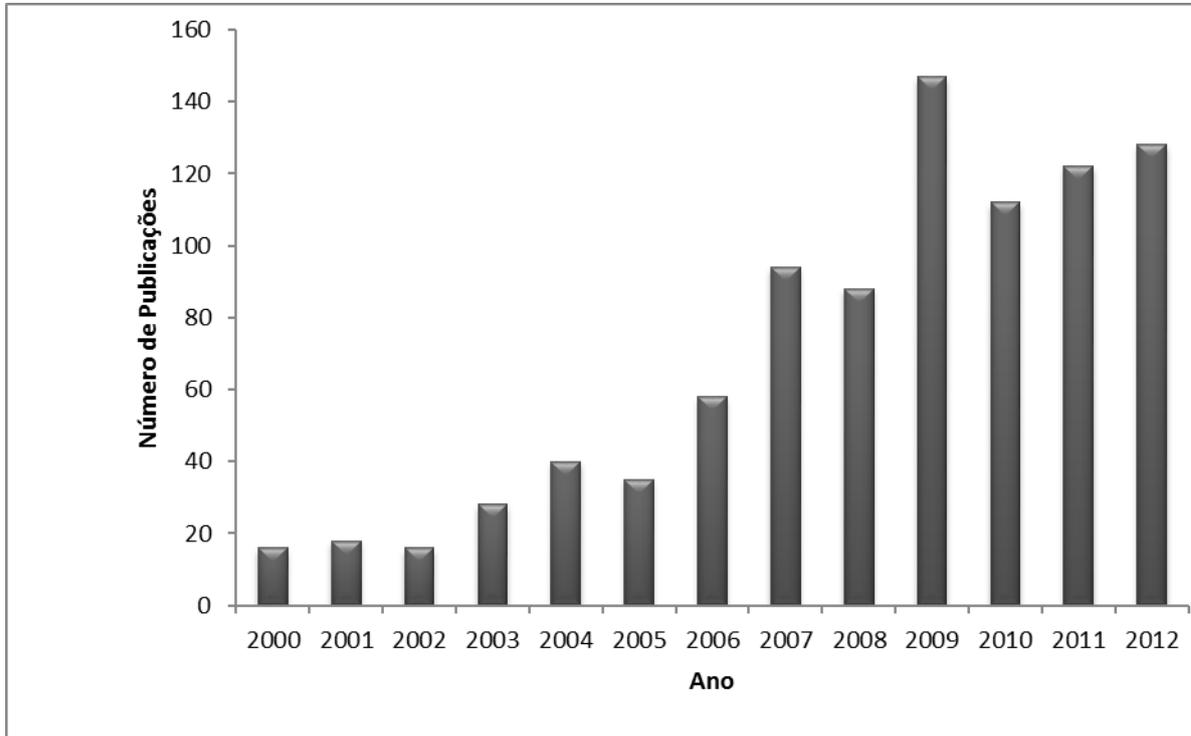
### 3.2 DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA

O processo utilizado por refinarias de petróleo é o hidrotratamento catalisado por sulfetos de metais de transição suportados, no qual, obtêm-se as características desejáveis dos combustíveis. No entanto, busca-se por novas tecnologias que apresentem condições mais amenas para esse tipo de purificação. O primeiro trabalho que reporta ao método de dessulfurização oxidativa é a patente *US3764611* A realizado por Freyermuth em 1961, e a patente da BP Co. que aborda sobre o tema em frações pesadas de petróleo com oxidação catalítica em presença de platina, paládio, níquel ou vanádio e a utilização de peróxido de hidrogênio como agente oxidante. Caero (2006) sugeriu a ODS no diesel sintético composto por hexadecano e os compostos sulfurados benzotiofeno e dibenzotiofeno, em presença dos catalisadores  $V_2O_5/Al_2O_3$  e  $V_2O_5/TiO_2$  nas condições de pressão atmosféricas e temperatura de 60 °C. O agente oxidante utilizado foi o peróxido de hidrogênio ou o terc-butil-hidroperóxido e como solvente extrator a acetonitrila, o sistema apresentou uma faixa de 90% a 100% de remoção de benzotiofeno e 50% de remoção de DBT. Dentre as tecnologias alternativas para purificação de combustíveis, uma das opções é realizar ODS em presença de agente oxidante e meio ácido (ZANNIKOS, 1995).

A patente *US 6406616* descreve o procedimento de remoção exclusiva de enxofre de correntes de hidrocarbonetos pré-refinados, para ajustar o teor de enxofre ao da legislação. Já a metodologia descrita no documento *EP 1620528* descreve a utilização do agente oxidante peróxido de hidrogênio, como o utilizado no presente trabalho. Então, devido às condições reacionais do método HDS, cientistas e refinarias buscam novas opções de tecnologia de purificação de combustíveis. O presente trabalho sugere um método inédito de ODS, pois emprega apenas o LI sintetizado, eles são considerados solventes “verdes” e são aplicados com sucesso em reações Diels-Alder (FISCHER et al. , 1999), Friedel-Crafts (BOON et al., 1986), hidrogenação de olefinas (BROWN et al., 1986), agem como catalisadores, co-catalisadores, suporte ou ligantes em processos catalíticos e também podem ser utilizados como substituintes dos solventes orgânicos

tradicionais na extração de sulfurados. Na figura 9 é possível observar um aumento no número de publicações sobre o assunto utilizando LI no método ODS.

Figura 9 Artigos publicados sobre dessulfurização oxidativa entre os anos de 2000 até 2012.



Fonte: SciFinder.

## 4 OBJETIVOS

### 4.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo deste trabalho é avaliar a viabilidade de um processo de remoção de compostos sulfurados do óleo diesel pela dessulfurização oxidativa utilizando líquido iônico.

### 4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar o líquido iônico periodato de 1-butil 3- metil imidazólio;
- Otimizar a reação de dessulfurização oxidativa em combustível modelo, n-octano;
- Promover a dessulfurização oxidativa do óleo diesel;
- Propor e avaliar os custos de implementação desta tecnologia industrialmente.

## 5 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Atualmente, o petróleo é a principal fonte de combustível para veículos automotores. Devido a este fato, indústrias petroquímicas buscam alternativas para combustíveis menos poluentes que atendam as legislações ambientais. O petróleo e seus derivados apresentam agentes poluidores, pois estes compostos apresentam enxofre e nitrogênio e, a queima desses produz  $\text{SO}_x$  e  $\text{NO}_x$  que são lançados na atmosfera. Algumas das consequências desta liberação são distúrbios respiratórios causados pelo  $\text{SO}_2$ , a presença da nevoa nas cidades ocorre devido ao  $\text{NO}_2$  e a destruição da camada de ozônio, que é responsável por filtrar a radiação solar. Decorrente de todos os problemas ambientais causados pelos derivados do petróleo novos estudos estão sendo realizados a fim de minimizar este problema.

Os compostos com enxofre constituintes dos combustíveis são principalmente os sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e derivados alquilados. Estes compostos são os responsáveis pela poluição atmosférica observada nos centros urbanos, pois após a combustão eles tornam-se óxidos de enxofre que são responsáveis de chuva ácida e poluição do ar (AGUIAR et al, 2007).

A legislação estabelece que seja realizada uma redução no teor de enxofre e nitrogênio presentes nos combustíveis. Na União Europeia estabeleceu que esta redução seja para 50 ppm no óleo leve (ITO; VAN VEEN,2006). Já no Brasil, o Conselho Nacional de Meio Ambiente estabeleceu critérios de quantidade de enxofre nos combustíveis, na resolução 315 de outubro de 2002 e na resolução 373 de maio de 2006. O objetivo desta resolução era reduzir o teor de enxofre de 400 ppm para 50 ppm - entre os anos de 2007 até 2009 – o CONAMA também restringiu o teor de hidrocarbonetos oleofínicos e aromáticos, óxidos de nitrogênio e aldeídos (CONAMA, 2006).

Os líquidos iônicos estão sendo utilizados em tecnologias recentes, principalmente em processos de extração seletiva de compostos sulfurados de hidrocarbonetos oriundos do diesel e da gasolina. No processo, eles são utilizados como solvente, que podem ser recuperados através de método simples e barato. O processo de extração oxidativa pode ser instalado juntamente com as unidades de hidrotreatamento para aumentar a eficiência do processo com custos relativamente baixos (LI et al, 2009).

Com o intuito de reduzir o teor de enxofre no diesel o presente trabalho apresenta a aplicação do LI periodato de 1-butil 3- metil imidazólio no processo de dessulfurização oxidativa do diesel. O LI juntamente com o modelo de combustível formam um sistema bifásico e as reações apresentadas foram realizadas em presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cuja função é atuar como agente oxidante deste sistema. As

condições utilizadas foram brandas, ou seja, utilizando apenas agitação e ou realizadas à temperatura ambiente ou 40 °C.

Ao final do presente trabalho é proposto o custo deste projeto a fim de avaliar o quanto seria gasto na implementação deste método. Para tanto, foi realizada pesquisa de custo dos equipamentos que seriam necessários para que a proposta seja utilizada industrialmente.

## 6 METODOLOGIA

### 6.1 MATERIAIS

No desenvolvimento deste trabalho foram utilizados os seguintes reagentes para a síntese do líquido iônico:

- 1 - Clorobutano, ACROS, lote: AO16457901;
- Metilimidazol, destilado;
- Acetona UV/HPLC Vetec, lote: 1205853;
- Metanol UV/HPLC Tedia, lote: 911222;
- Metaperiodato de Sódio, Nuclear, lote: 07030383;

Para a reação de dessulfurização oxidativa utilizou-se os seguintes reagentes:

- n-octano, Sigma-Aldrich, lote.:STBB6295;
- Peróxido de hidrogênio, Protón Química, lote: 05705708A/10;
- n-tetradecano, Alfa Aeser, lote: A30P24;
- Éter Etílico Tedia, lote: 1010154.

### 6.2 EQUIPAMENTOS

- Balança analítica, Marte AL500, Brasil;
- Agitador magnético, Velp Scientifica, Itália;
- Bomba de Vácuo, Edwards, Estados Unidos;
- Reator Fisher Porter;
- GC-FID, Agilent Technologies 6820GC System, Estados Unidos; Coluna capilar HP-5 (30 m; 0,25 mm). Análise por CG: Temperatura inicial da coluna 100 °C por 2 minutos, rampa de aquecimento de 15 °C/min até 250 °C mantendo-se por 10 minutos, utilizando nitrogênio como gás de arraste, com pressão na cabeça da coluna de 10 psi;
- Antek MultiTeK, PAC, Texas, Estados Unidos;
- RMN 400 MHz, Varian 400MR, Califórnia, Estados Unidos;
- Infravermelho Alpha Fourier - T, Bruker, Brasil;

- Rota Evaporador, Büchi V-800, Suíça;
- DSC Q20 TA Instruments, Alemanha.

### 6.3 PREPARAÇÕES DOS LÍQUIDOS IÔNICOS

#### 6.3.1 Síntese do Cloreto de 1-Butil-3-Metilimidazólio

Em um balão, foram adicionados 120 g (1,46 mol) de 1-metilimidazol com 300 g (3,24 mol) de 1-cloro butano e deixou-se refluxando durante 24 h. Após o tempo de refluxo o sistema foi desligado e então ficou em repouso a fim de resfriá-lo. Observou-se a formação de duas fases, foi separada a fase com clorobutano (que não reagia) e guardou-se para posterior uso.

Adicionou-se acetona e então aqueceu-se a fim de solubilizar o produto formado, foi adicionado metanol, gota-a-gota, até que a solução tornasse translúcida. Após atingir a temperatura ambiente foi adicionado um cristal para agilizar a cristalização e a reação foi deixada sob-refrigeração por vinte e quatro horas.

O líquido foi separado dos cristais formados, e levado ao rota - evaporador, a fim de concentrar o produto. Aos cristais adicionou-se 250 mL de acetona e 5 mL de metanol, para promover a recristalização, aqueceu-se e os cristais formados foram quebrados com bastão de vidro para auxiliar na dissolução. Após esfriar, foi colocado na geladeira por dois dias. O solvente foi retirado e os cristais foram secos a vácuo. Os cristais formados foram analisados por RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . Rendimento 245,00g (96%). (HOLBREY et al, 2002 ), (SILVA, 2008).

##### 6.3.1.1 Síntese do Periodato de 1-Butil-3-Metil-Imidazólio

Em um béquer, 3,00 g (17,2 mmol) de cloreto de 1-butil-3-metilimidazol foram solubilizados em 10 mL de água, posteriormente, em outro bequer, 3,68 g (17,2 mol) de metaperiodato de sódio foram solubilizados em 10 mL de água, sob aquecimento. Verteu-se a solução de metaperiodato de sódio na solução cloreto de 1-butil-3-metilimidazol, não ocorreu à formação de precipitado, deixou-se a mistura agitando durante uma hora. O líquido iônico formado foi extraído através de lavagem com diclorometano, após foi utilizado sulfato de magnésio anidro, filtrou-se e então o solvente foi evaporado em rota evaporador, e seco a vácuo. Rendimento de 93%.

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 0.996( t, 3H); 1.396(m, 2H); 1.886(m, 2H); 4.004( s, 3H); 4.221(t, 2H); 7.390( d, 2H), 8.963( s, 1H); RMN  $^{13}\text{C}$   $\delta$  = 13.379; 19.485; 31.967; 36.734; 50.161; 122.337; 123.759; 136.185.

IV 2980  $\text{cm}^{-1}$ ; 2982  $\text{cm}^{-1}$ ; 2872  $\text{cm}^{-1}$ ; 2900-3200  $\text{cm}^{-1}$ ; 1375  $\text{cm}^{-1}$ ; 600  $\text{cm}^{-1}$ .

### 6.3.2 Combustível Modelo

Nas reações de dessulfurização oxidativa foi utilizado um combustível modelo. Ele consiste em n-octano contaminado com 1000 ppm de enxofre. Em um béquer, pesou-se 576 mg de DBT, e em um balão volumétrico, o dibenzotiofeno pesado foi solubilizado em 100 mL de n-octano e posteriormente agitado.

## 6.4 CARACTERIZAÇÃO DO LÍQUIDO IÔNICO SINTETIZADO

O LI sintetizado foi caracterizado por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , infravermelho, densidade e ponto de fusão.

### 6.4.1 RMN de $^1\text{H}$ e RMN de $^{13}\text{C}$

O LI produzido foi pesado (cerca de 20 mg) dissolvido completamente em clorofórmio, após foi colocado em um tubo de RMN.

### 6.4.2 Infravermelho

No Infravermelho Alpha Fourier - T foi colocado uma gota de líquido iônico a fim de determinar o espectro de infravermelho do LI proposto antes de realizada às reações de dessulfurização oxidativa.

### 6.4.3 Densidade e Ponto de Fusão

Utilizando um balão volumétrico de 1 mL ambientado a 25 °C calibrou-se usando água, conhecendo a densidade dela a 25 °C, determinou-se o volume. Em seguida adicionou o volume do LI a ser analisado ambientou-se a temperatura em questão e posteriormente pesou-se o balão com o LI, após realizou-se o cálculo para encontrar a densidade.

A análise de DSC, o líquido iônico sintetizado, foi realizada no equipamento DSC Q20 produzido pela TA Instruments. O gás empregado na análise foi nitrogênio ultra-puro e uma vazão de 50 mL/min. A panelinha utilizada para comportar a amostra foi TZero Hermetic.

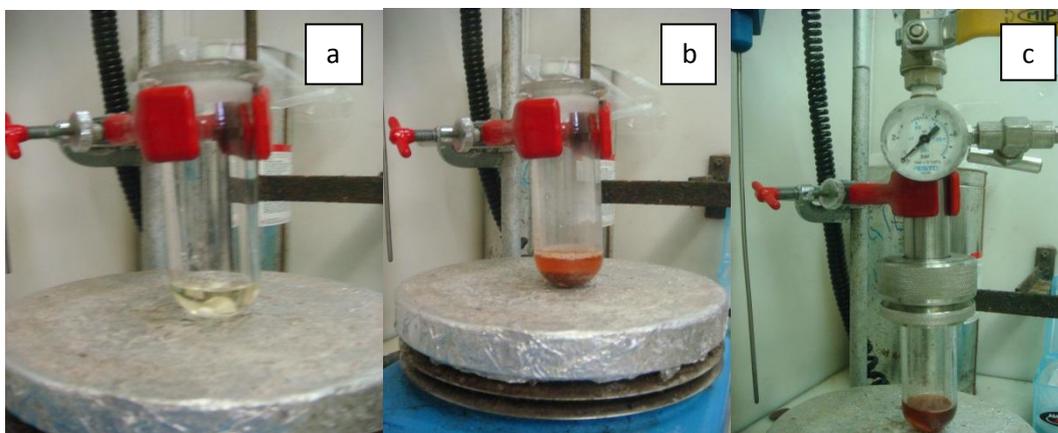
## 6.5 REAÇÕES DE DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA

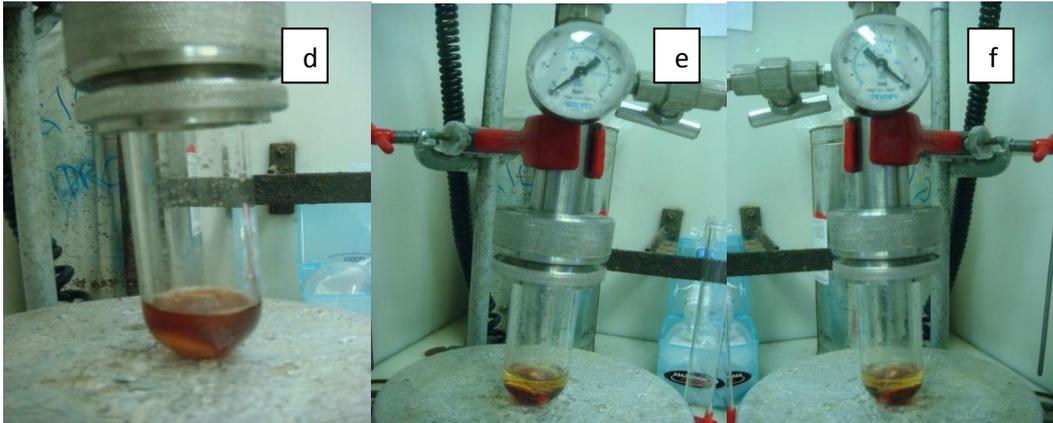
Inicialmente, foram realizados testes para observar se o método proposto era efetivo na diminuição do teor de enxofre do diesel e conseqüentemente, determinar a melhor condição para a realização dos procedimentos de dessulfurização oxidativa empregando o LI selecionado e analisando diferentes variáveis como: reator, tempo de reação, temperatura, quantidade de reagentes e uso de agente oxidante. As reações foram inicialmente realizadas em um balão de fundo redondo, colocou-se 0,25 mL de LI e após acrescentou-se 0,5 mL de n-octano contaminado com 1000 ppm de enxofre, a reação foi realizada a 75 °C e a cada 15 min foram retiradas alíquotas. Posteriormente, o balão foi substituído por reator Fischer Porter, manteve-se a mesma temperatura dos testes anteriores e pressurizou-se o sistema com pressão de 4 bar de O<sub>2</sub>. Por fim, a temperatura foi reduzida a temperatura ambiente e as quantidades usadas na reação foram diminuídas. Após todos os testes realizados o sistema foi otimizado, as condições da reação foram estabelecidas e realizadas em triplicatas para que pudessem ser comparadas e quantificadas.

### 6.5.1 Reação de Dessulfurização Oxidativa Utilizando o Líquido Iônico Sugerido

Em um reator Fischer Porter, figura 10, foram colocados 0,20 mL de LI, 4,0 mL de n-octano e 30 µL de tetradecano como padrão interno. Retirou-se uma alíquota no tempo zero, para ser o branco da reação e para ser possível quantificar o quanto diminuiu o teor do enxofre no combustível modelo. Por fim, adicionaram-se 0,75 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a mistura tornou-se violeta intensa e apresentou a característica de ser exotérmica, a reação foi conduzida em temperatura ambiente e sob agitação magnética. A cada hora, durante três horas foram retiradas alíquotas para monitorar a reação, passadas 23h de procedimento foi recolhida mais uma alíquota e a reação foi encerrada após 24h. A quantificação foi realizada em GC-FID.

Figura 10 Monitoramento das reações.





a) Combustível modelo e  $\text{BMIm}.\text{IO}_4$ ; b) Após adição de peróxido de hidrogênio; c) Após uma hora de reação; d) Após duas horas de reação e) vinte e três horas de reação; f) Após vinte e quatro horas de reação.

### 6.5.2 Reação de Dessulfurização Oxidativa Utilizando Carga Real

Em um reator Fischer Porter foram adicionados 0,20 mL de  $\text{LI}$ , 4,0 mL de  $n$ -octano. Retirou-se uma alíquota, para ser o branco da reação e para ser possível quantificar o quanto diminuiu o teor do enxofre no combustível modelo. Por fim, adicionaram-se 0,75 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , a mistura tornou-se laranja intensa e apresentou a característica de ser exotérmica, a reação foi realizada a temperatura ambiente e sob agitação magnética. Durante 2h, a cada 15 min foram retiradas alíquotas para monitorar o procedimento, por fim, após 2h de reação retirou-se a última alíquota. A reação foi quantificada através do equipamento Antek MultiTeK.

## 7 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 7.1 RMN $^1\text{H}$ E RMN $^{13}\text{C}$

O líquido iônico sintetizado e seu precursor foram caracterizados por RMN  $^1\text{H}$  e por RMN  $^{13}\text{C}$ , como é possível visualizar na figura 11 e na figura 12.

Figura 11 RMN  $^1\text{H}$  do LI BMIm. $\text{IO}_4$ .

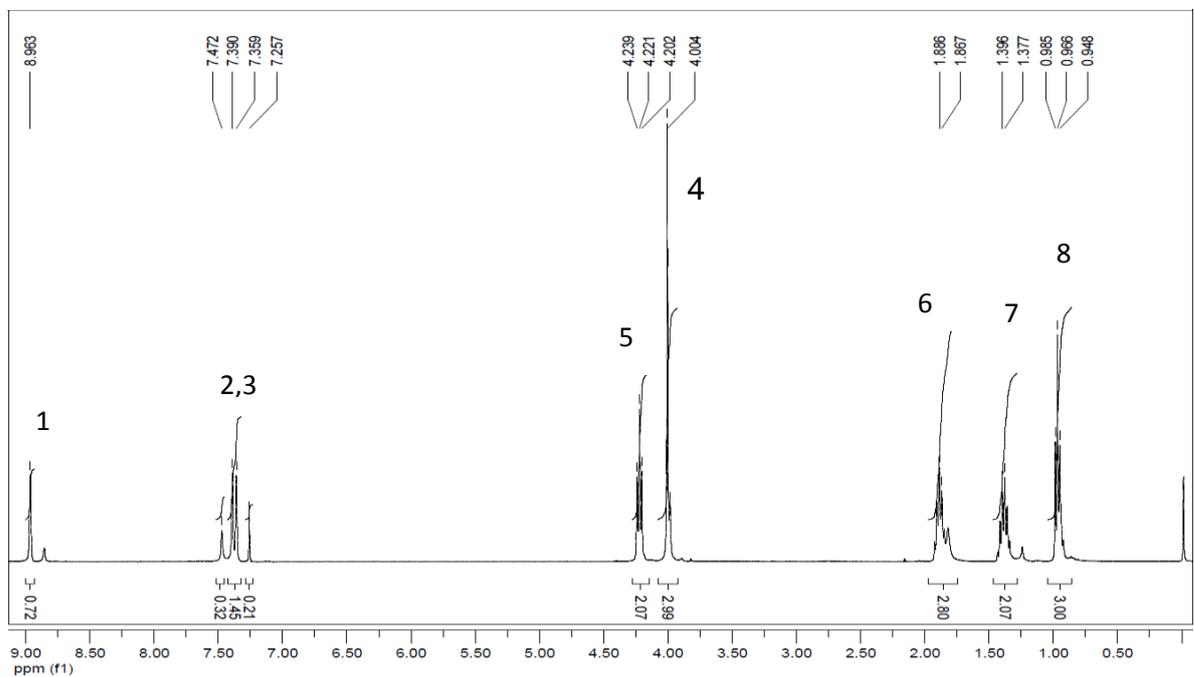
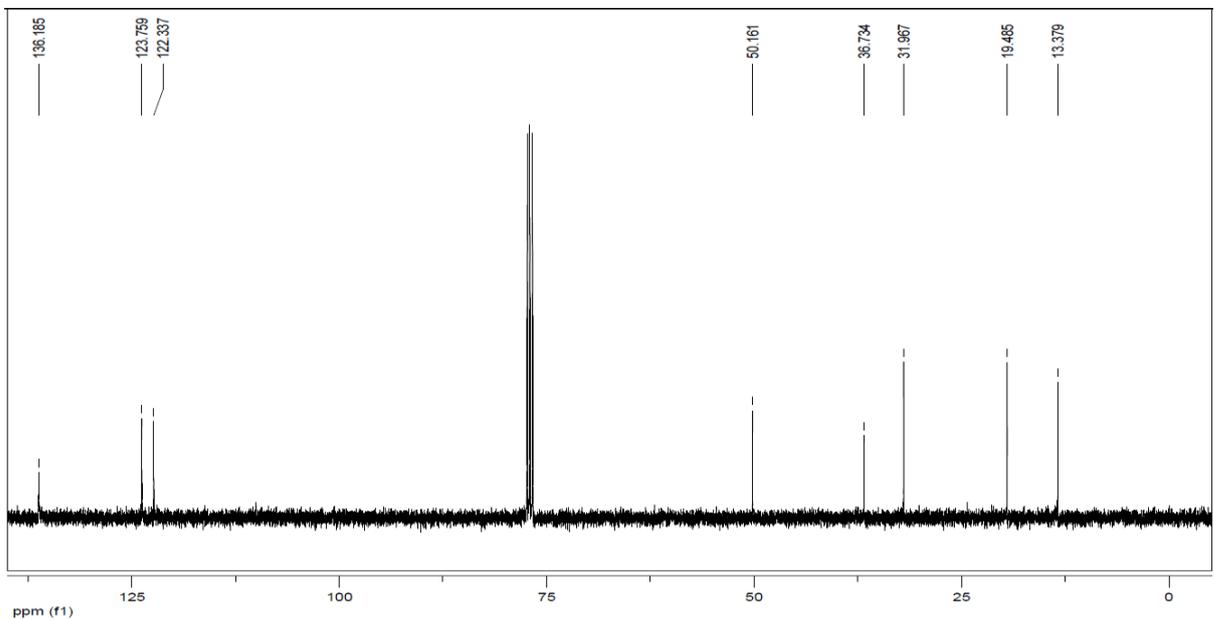
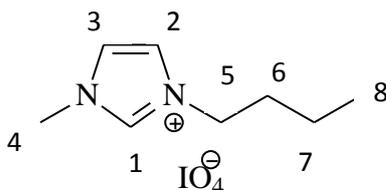


Figura 12 RMN  $^{13}\text{C}$  do LI BMIm. $\text{IO}_4$ .

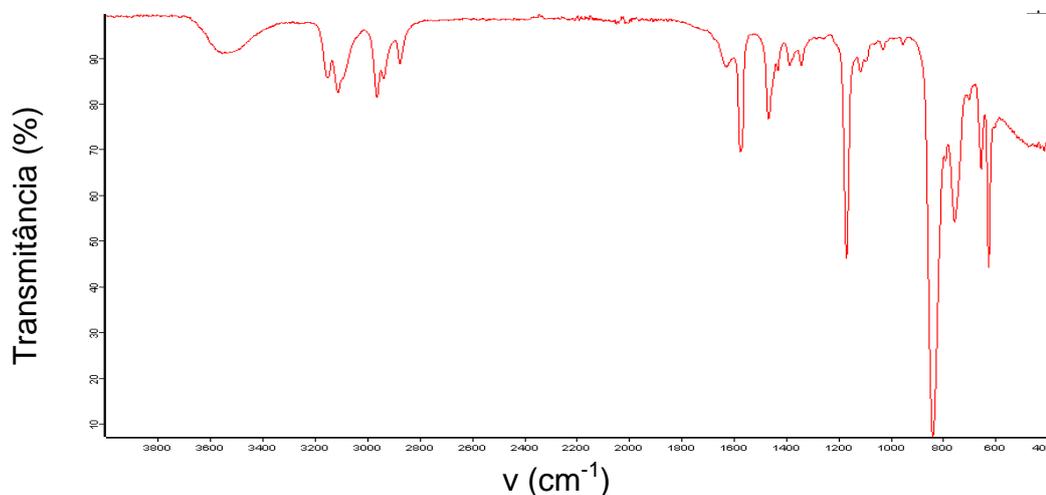




Os H indicados como 1, 2 e 3 correspondem aos presentes no anel aromático. O sinal 1 aparece em 8.96 ppm indicando a desblindagem do H devido ao nitrogênio altamente retirador do anel imidazólio vizinhos, no RMN é possível observar que é um singlete indicando assim que não há vizinhos. Os hidrogênios 2 e 3 podem ser observados em 7.39 indicando que são mais blindados que o anterior, neste sinal é possível observar a ocorrência de um dublete indicando assim que há um vizinho. O sinal 4 corresponde a cadeia lateral de metila, foi observado em 4.00 e é um singlete, indicando a ausência de vizinhos. Os hidrogênios 5,6,7 e 8 correspondem a cadeia lateral de butila. O sinal 5 ocorreu em 4.221 ppm e é um triplete indicando que a presença de dois H vizinhos (presente em 6). Já os hidrogênios situados na posição 6 foram visualizados na posição 1.886 e ocorreram na forma de multiplete devido os H vizinhos das posições 5 e 7. O 7 corresponde aos dois hidrogênios e ocorreu na forma de um multiplete indicando os H vizinhos das posições 6 e 8. O sinal que ocorreu em 0.996 corresponde à metila e é um triplete indicando os dois hidrogênios presente na posição 7.

## 7.2 INFRAVERMELHO

Realizou-se análise por infravermelho do LI, como é possível observar na figura 13, antes das reações a fim de caracterizá-lo. No IV do periodato de 1-butil 3-metil imidazólio é possível observar estiramento axial em  $2980\text{ cm}^{-1}$  referente ao C-H, em  $2982$  e  $2872\text{ cm}^{-1}$  estiramento assimétrico e estiramento simétrico, respectivamente, relativo ao  $\text{CH}_3$  e em  $1375\text{ cm}^{-1}$  deformação angular simétrica. Na região  $2900\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  há as vibrações de deformação axial referente à presença do anel aromático. Já em  $600\text{ cm}^{-1}$  há uma banda referente a presença do iodato.

Figura 13 IV do LI BMIm.IO<sub>4</sub>.

### 7.3 DENSIDADE E PONTO DE FUSÃO

O líquido iônico sintetizado apresentou densidade de 3,05 g/mL. Este valor é justificado pelo alto teor de iodo presente na estrutura, contudo, as cadeias laterais também exercem influência neste valor, devido às interações do tipo Forças de Van der Waals, como as cadeias laterais são relativamente pequenas, há poucas interações deste tipo, logo maior será a densidade. Na análise de DSC o valor encontrado para o ponto de fusão do BMIm.IO<sub>4</sub> foi de 19,86 °C.

### 7.4 REAÇÕES DE DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA

#### 7.4.1 Reação de dessulfurização oxidativa utilizando BMIm.IO<sub>4</sub>

Antes de determinar as condições ótimas do trabalho, muitos testes foram realizados, como é possível visualizar na Tabela 3.

Tabela 3 Reações Teste.

Testes Realizados	Condições
1	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-octano contaminado com 1000 ppm de S;</li> <li>• 75°C,</li> <li>• Reação realizada em balão.</li> </ul>

2	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-octano contaminado com 1000 ppm de S;</li> <li>• 60 °C;</li> <li>• Reação realizada em balão.</li> </ul>
3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-octano contaminado com 1000 ppm de S;</li> <li>• 75°C,</li> <li>• 4 bar de O<sub>2</sub>;</li> <li>• Reação realizada em reator Fischer Porter.</li> </ul>
4	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-octano contaminado com 1000 ppm de S;</li> <li>• 75°C,</li> <li>• 4 bar de O<sub>2</sub>;</li> <li>• 24h de reação;</li> <li>• Reação realizada em reator Fischer Porter.</li> </ul>
5	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-octano contaminado com 1000 ppm de S;</li> <li>• 45°C,</li> <li>• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;</li> <li>• Tetradecano;</li> <li>• 24h de reação;</li> <li>• Reação realizada em reator Fischer Porter.</li> </ul>
6	<ul style="list-style-type: none"> <li>• n-octano contaminado com 1000 ppm de S;</li> <li>• 25°C,</li> <li>• H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;</li> <li>• Tetradecano;</li> <li>• 24h de reação;</li> <li>• Reação realizada em reator Fischer Porter.</li> </ul>

As primeiras reações (1 e 2) utilizavam apenas o LI e o combustível modelo e foram realizadas em balão, contudo, passado o tempo de reação apenas o LI permanecia no vaso reacional, constatando assim, que era necessário realizar a reação em um sistema fechado. Pensando nisso, a partir da reação 3 passou-se a realizar a reação no reator Fisher Porter, terminando então com problema de perdas. Já que o sistema possibilitava a utilização de pressão, foi utilizada a pressão de 4

bar de  $O_2$ , a fim de proporcionar a condição oxidante necessária para os bons resultados, porém, ainda assim não foram obtidos resultados satisfatórios.

Como o  $O_2$  não apresentou bons resultados passou-se a utilizar  $H_2O_2$  como agente oxidante, melhorando drasticamente os resultados obtidos. Porém, restava saber qual a melhor temperatura para o sistema, foi observado que quanto maior a temperatura pior era a redução da taxa de enxofre, enquanto que a reação realizada a temperatura ambiente apresentou excelentes resultados, tal fato ocorreu devido à influência que a temperatura exerce no agente oxidante.

Otimizadas as condições, foram realizadas reações com combustível modelo (n-octano contaminado com 1000 ppm de DBT) nas condições citadas anteriormente e utilizou-se  $BMIm.IO_4$ . O processo foi analisado durante 24h, as aliquotas foram retiradas nas três primeiras horas de oxidação, após em 23h e por fim passadas 24h de reação foi tirada a última alíquota a qual foi chamada de tempo final. Foram realizadas três reações a fim de quantificar o processo e posteriormente o processo foi realizado com diesel produzido pela REGAP.

Tabela 4 Média dos resultados obtidos nas reações de dessulfurização oxidativa utilizando  $BMIm.IO_4$ .

Tempo (h)	Remoção
0	0
1	93 ± 0.5 %
2	94 ± 0.5%
3	91 ± 0.5%
24	94 ± 0.5%
Final	95 ± 0.5%

A dessulfurização oxidativa do diesel utilizando o LI  $BMIm.IO_4$  apresentou excelentes resultados nas reações realizadas. Em uma hora de reação a redução do teor de enxofre foi superior a 90 %.

#### 7.4.2 Reação de dessulfurização oxidativa utilizando $BMIm.IO_4$ em Carga Real

Foram realizadas reações com diesel REGAP utilizando  $BMIm.IO_4$ . A reação foi realizada a temperatura ambiente. O processo foi analisado durante 2 horas e as aliquotas foram retiradas a cada quinze minutos.

Tabela 5 Remoção de S em carga real usando o LI BMIm.IO<sub>4</sub>.

Tempo	ppm S	Remoção
0 h	137,143	0
15 min	97,434	30 %
30 min	98,157	30 %
45 min	82,586	40 %
60 min	89,592	35 %
75 min	97,983	29 %
90 min	78,023	43 %
105 min	89,091	35 %
120 min	93,429	32 %

Devido a complexidade do combustível em questão a análise foi realizada no instrumento Antek MultiTeK, na qual é possível obter a quantidade de enxofre em ppm presente na amostra injetada no equipamento. A redução no teor de enxofre em carga real foi inferior a que foi realizada em combustível modelo, pelo fato do método de ODS ser mais eficiente para a remoção de sulfurados aromáticos, enquanto o diesel é uma mistura complexa que possui tanto sulfurados aromáticos quanto espécies lineares a qual o método não foi tão eficiente. Mais estudos com cargas reais são necessárias a fim de ampliar a remoção dos compostos sulfurados.

## 8 PROJETO DE CUSTOS

### 8.1 CUSTOS DA MATÉRIA-PRIMA PARA SÍNTESE DO PERIODATO DE 1-BUTIL 3-METILIMIDAZÓLIO

Para realizar uma estimativa dos custos para síntese, caso fosse realizada industrialmente, num projeto piloto, foi feita a pesquisa dos valores dos reagentes empregados nas reações no catálogo da sigma- aldrich. Na Tabela 6 estão os valores para síntese realizada em laboratório e o custo para a produção de 1 Kg de BMIm. IO<sub>4</sub>.

Tabela 6 Relação de preços dos reagentes usados na síntese do LI BMIm.IO<sub>4</sub>.

Reagente	Quantidade	Custo de reagentes	Custo de reagentes produzir 1Kg
Metilimidazol	120 g	R\$ 108,51	R\$ 770, 36
1- Clorobutano	300g	R\$ 66,00	R\$ 632, 52
Acetona	250 mL	R\$ 5,00	R\$ 25,48
Metanol	5mL	R\$ 1,70	R\$ 8,67
Metaperiodato de Sódio	3,89 g	R\$ 10,19	R\$ 790,01
Diclorometano	50 mL	R\$ 6,19	R\$ 773,75
Sulfato de Magnésio	4g	R\$ 1,52	R\$ 190,00
<b>Total</b>		<b>R\$ 199,11</b>	<b>R\$ 3.190,79</b>

### 8.2 SUGESTÃO INDUSTRIAL

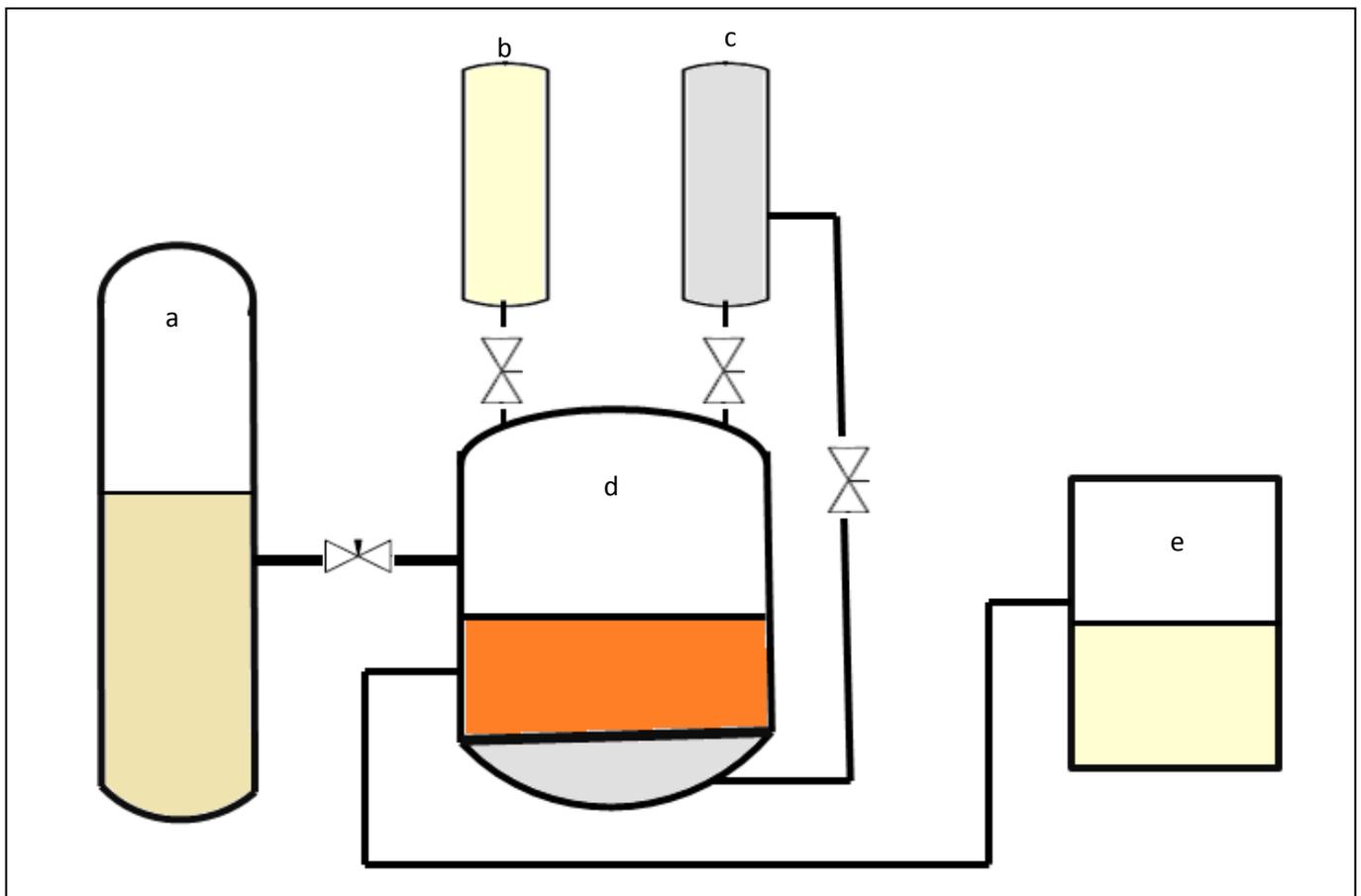
Como o projeto em questão possui várias características peculiares, tais como:

- Reação que envolve sistemas aquosos de poder oxidantes consideravelmente elevados contendo H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em contato com a fase oleosa da carga de hidrocarbonetos;
- Utilização de calor (até cerca de 80 °C);
- Agitação que deve ser vigorosa por se tratar de uma extração oxidativa, além da utilização de líquidos iônicos e pelo fato de ser bifásica;
- Cuidados rigorosos com segurança devido a risco associados à elevada reatividade do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (principalmente quando concentrado), corrosividade, toxidez dos materiais envolvidos, risco de inflamabilidade dos hidrocarbonetos, principalmente

das fases líquidas e gasosas aquecidas se em contato com oxidantes, exotermia das reações.

O sistema reacional deve apresentar vários componentes que confirmam qualidade e segurança a reação que será realizada. Os revestimentos do reator, dos agitadores e dos dosadores devem ser de aço carbono vitrificado (ANEXO A), porque o aço carbono fornece a resistência mecânica, enquanto o revestimento vitrificado fornece revestimento químico o qual é necessário para aumentar o tempo de utilização do equipamento. Essas características são importantes porque alguns dos reagentes utilizados podem desgastar e corroer fortemente o interior dos reatores e dosadores utilizados. O peróxido de hidrogênio é um oxidante poderoso e eficaz, quando se decompõe forma oxigênio e água, esse reagente é possível estocar por um ano, então o local de armazenamento deve ser o mais seguro e resistente possível.

Figura 14 Sugestão de planta industrial de dessulfurização oxidativa.



a: Alimentação; b: Dosador de peróxido de hidrogênio c: Dosador de líquido iônico; d: Reator de dessulfurização oxidativa com agitação, na qual a fase inferior corresponde a LI e a fase superior corresponde a diesel; e: Diesel com quantidade inferior de enxofre.

O orçamento para o presente trabalho foi feito pela companhia De Dietrich – Process Systems. Foram orçados três equipamentos: um reator de 16.000 L e dois dosadores, um de 1.200 L e outro de 6.000 L.

### 8.3 REATOR

O reator sugerido é de aço carbono vitrificado com sistema de agitação / acionamento e possui uma camisa convencional a fim de manter o sistema resfriado. As condições de operação do reator estão no ANEXO B.

#### 8.3.1 Dimensões Gerais

Diâmetro do Corpo: 2.600mm;

Diâmetro da Camisa: 2.700mm;

Altura do Cilindro: 4.080 mm;

Volume Nominal: 16.000 L;

Volume Total: 18.169 L;

Volume da Camisa: 1.144 litros; Área de troca ~29,5 m<sup>2</sup>.

Figura 15 Interior do reator projetado pela empresa De Dietrich.

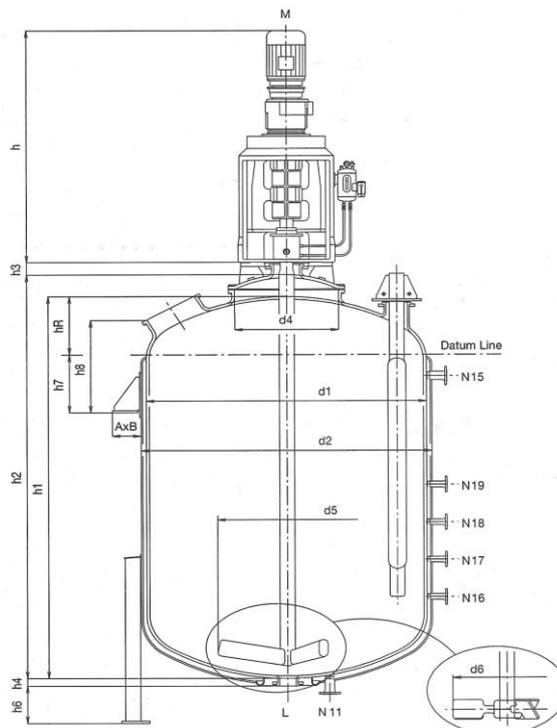
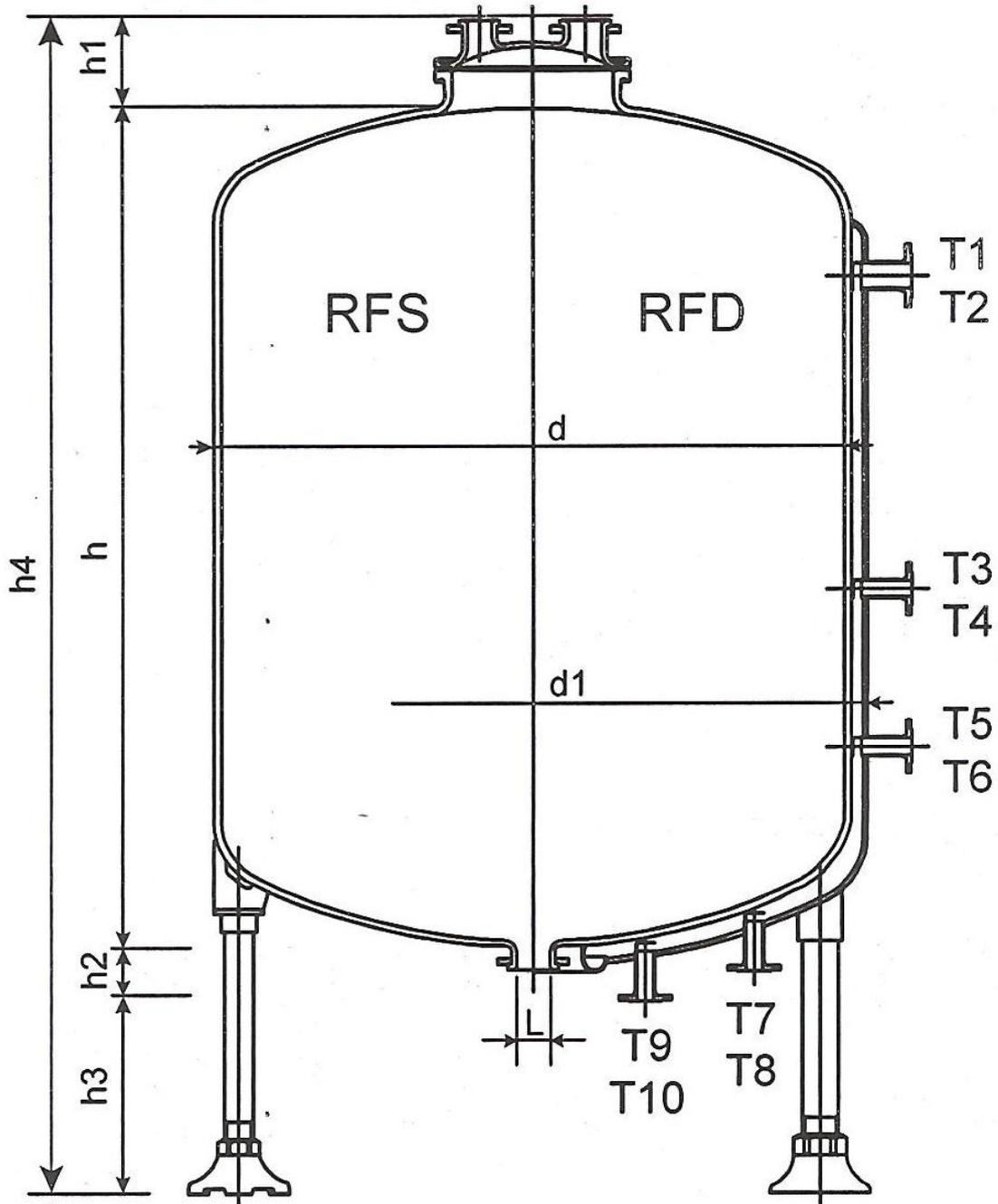


Figura 16 Superfície frontal do reator projetado pela De Dietrich.



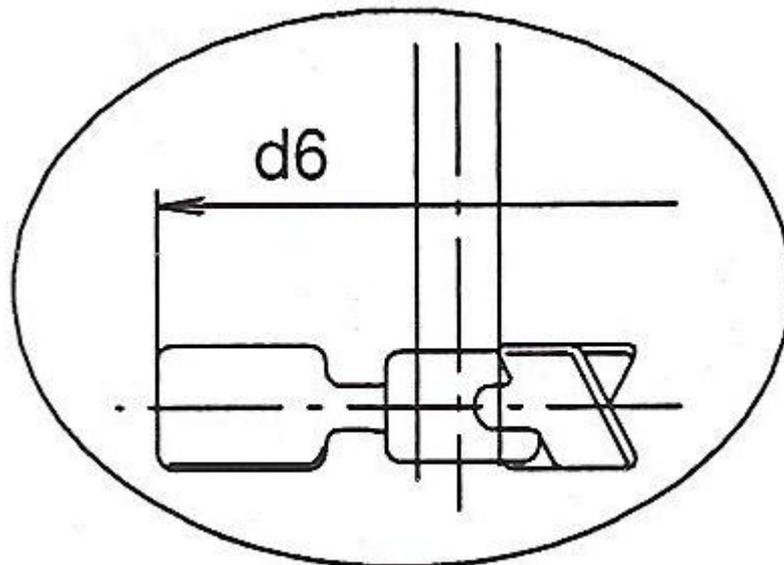
O reator apresenta volume total de 18.169L e volume nominal de 16.000L, logo apresentará uma folga de 2.169 L. O diesel ocupará 81% da capacidade do reator, enquanto o peróxido de hidrogênio ocupará 15% e o líquido iônico 4%. A cada batelada será processado 12.960L de diesel, será necessário 2.400L de  $H_2O_2$  e mais 640 L de  $BMI\cdot IO_4$ , que corresponde a 1952 Kg de LI. O custo estimado da produção industrial de 640L é de R\$ 383.000,00, os cálculos foram realizados

considerando que o custo de produção diminui 20% à medida que a escala de produção dobra.

### 8.3.2 Sistema de Agitação

O reator conta com um sistema de agitação RCI – Rectrat Curve Impeller, em um nível e com três laminas por nível, span DN. 54 (1.371 mm), fabricado em aço carbono revestido com vidro De Dietrich 3009. A velocidade de rotação é fixa e é aproximadamente 97 rpm. O sistema possui também dois quebra-ondas, que em seu interior possui sensores de temperatura tipo DR2 PT100  $\Omega$ , fabricado em aço carbono e revestido de vidro De Dietrich GLASS 3009. ANEXO C.

Figura 17 Sistema de agitação.



### 8.3.3 Valor

Reator modelo CE16000: **R\$ 487.000,00** (quatrocentos e oitenta e sete mil Reais).

## 8.4 VASO

Um dos vasos vertical é destinado para armazenar o líquido iônico, este é produzido em aço carbono vitrificado e sem camisa.

### 8.4.1 Dimensões Gerais

Diâmetro do Corpo: 1.200 mm;

Altura do Corpo: 1.400 mm;

Volume Nominal: 1.200 L;

Volume Total: 1.325 L;

Modelo: RFS 1200.

#### **8.4.2 Valor**

Vaso modelo RFS 1200: **R\$ 58.000,00**(cinquenta e oito mil Reais).

### 8.5 VASO

O outro vaso vertical é destinado para armazenar o peróxido de hidrogênio, este também é produzido em aço carbono vitrificado e sem camisa.

#### **8.5.1 Dimensões Gerais**

Diâmetro do Corpo: 2.000 mm;

Altura do Corpo: 2.650 mm;

Volume Nominal: 6.000 L;

Volume Total: 7.125 L;

Modelo: RFS 6000.

#### **8.5.2 Valor**

Vaso modelo RFS 6000: **R\$ 150.000,00**(cento e cinquenta mil Reais).

### 8.6 VALOR TOTAL DO PROJETO TECNOLÓGICO

Reator + dosadores de regente = **R\$ 695.000,00**

Peróxido de Hidrogênio = **R\$ 57.600,00**

LI utilizado para obtenção de uma batelada de diesel = **R\$ 383.000, 00**

Total do projeto = **R\$ 1.135.600,00**

## 9 CONCLUSÃO

Neste trabalho, realizou-se o desenvolvimento de um sistema de dessulfurização oxidativa em diesel, utilizando líquido iônico nas reações de oxidessulfurização para possível aplicação em petroquímicas, a fim de diminuir o teor de enxofre no combustível em questão.

Inicialmente no projeto tecnológico foi sintetizado o LI periodato de 1-butil 3-metil imidazólio. Este LI foi caracterizado através das análises de infravermelho, RMN, ponto de fusão e densidade. Posteriormente, o LI foi empregado em reações de dessulfurização oxidativa do diesel, com o objetivo de diminuir o teor de enxofre presente no combustível, a fim de torná-lo menos prejudicial ao meio ambiente e a saúde da população.

Através da realização das reações de dessulfurização oxidativa em combustível modelo foi possível concluir que o LI BMI. $\text{IO}_4$  apresentou uma excelente redução no teor de enxofre a condições amenas de temperatura e sem adição de catalisador, o que reduz os custos do sistema, no método sugerido utilizou-se apenas o líquido iônico em questão e o agente oxidante peróxido de hidrogênio. Contudo o sistema não foi tão eficiente para a diminuição de enxofre no diesel, uma vez que é uma mistura complexa de espécies lineares e aromáticas. As reações realizadas em carga real não apresentaram uma diminuição tão eficiente quanto à promovida no combustível modelo, possivelmente pela oxidação não tão eficiente de diversos tipos de compostos sulfurados presentes na carga real pelo peróxido de hidrogênio.

Após a otimização do processo em laboratório, foi estudado o custo desse trabalho aplicado a uma escala industrial, utilizando um reator de 16000L e dois dosadores de LI e  $\text{H}_2\text{O}_2$  ambos projetados pela empresa francesa De Dietrich. O projeto sugerido destina-se a utilização em refinarias. Para a implementação do sistema o custo estimado seria de R\$ 1.135.600,00 uma vez que tal método ainda é inédito industrialmente. Devido ao elevado custo do projeto ele ainda não é competitivo no mercado, em consequência é necessário realizar mais estudos com outros Lis que possuam uma densidade inferior e reutilizações do LI, assim consequentemente valor de síntese será reduzido.

## 10 REFERÊNCIAS

- AGUIAR, A. C. S. d. et al. 4ºPDPETRO, Campinas, SP. 2007.
- A. S. Rappas; V. P. Nero; S. J. De Canio. **Process for removing low amounts of organic sulfur from hydrocarbon fuels**. Unipure Corporation, US6406616 B1 (2002).
- BABICH, I.V; MOULIJN, J.A. Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. **Fuel**. 82: p. 607-631. 2003.
- BOON, J. A. et al., Friedel-Crafts Reactions in Ambient-Temperature Molten Salts. **Journal of Organic Chemistry**, 51, 480-483, 1986.
- BROWN, R. A. et al. Asym-metric Hydrogenation and Catalyst Recycling Using Ionic Liquid and Supercritical Carbon Dioxide. **Journal Of The American Chemical Society**, 123, 1254-1255, 2001.
- CAERO, L. C. et al. Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part I. Study of the operation conditions with a vanadium oxide based catalyst. **Catalysis Today**, 107 – 108, 564 – 569, 2005.
- CONANA, **Ministério do Meio Ambiente 2006**, Resolução 373, 09/05/2006.
- CONANA, **Ministério do Meio Ambiente 2002**, Resolução 315, 29/10/2002.
- CASSOL, C.C. **Líquidos Iônicos em Processos de Extração Seletiva de Compostos Aromáticos, Nitrogenados e Sulfurados em Frações de Petróleo**. 2007. 136f (Dissertação Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Jul. de 2007.
- DUPONT, J. et al. Room temperature molten salts: neoteric “Green” solvents for chemical reactions and processes. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 11, 337-344, 2000.
- F. H. HURLEY, **Electrodeposition of Aluminum**, US Pat. PI 4,446,331 (1948);
- FISCHER, T. et al., Diels-Alder Reactions in Room-temperature Ionic Liquids. **Tetrahedron Letters**, 40, 793-796, 1999.

FREYERMUTH, HARLAN B. et al; **Production of Sulfoxides and sulfonas.** US Patent 3,006,963, 1961.

HOLBREY, J. D. et al. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl- sulfate anions. **Green Chemistry**, 4, 407-413 2002.

ITO, E.; VAN VEEN, J.A.R. On novel processes for removing sulphur from refinery streams. **Catalysis Today**, 116, 446-460, 2006.

LIU, X.M. et al. Molecular simulation of desulfurization by ionic liquids. **AIChE Journal**, 56, 2983 – 2996, 2010.

LISSNER, E. A. **Extração Oxidativa de Organossulfurados e Extração de Nitrogenados por Líquidos Iônicos Funcionalizados.** 2012. 175 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Jan. de 2012.

LU, L.C., S. F.; et. al. Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Energy & Fuels**, 21, 383-384, 2007.

MA, X. L.; SAKANISH, K.Y.; MOCHIDA, I. Hydrodesulfurization reactivities of various sulfur-compounds in diesel fuel. **Industrial e Engineering Chemistry Research**.33, 218-222, 1994.

OSTERYONG, R. A. et al. Electrochemical scrutiny of organo-metallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. **Journal Of The American Chemical Society**. 97, 3264 – 3265, 1975.

PLECHKOVA, N. V.; SEDDON, K. R. Applications of ionic liquids in the chemical industry. **Chemical Society Reviews**. 37, 123-150, 2008.

SANTOS, J.H.L., **Remoção de Enxofre da Mistura Propanotiol/Ciclo-Hexano em Sistema a Leito Fixo Utilizando Adsorvente Ni/NaY.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2005: p. 127.

SCHREKKER,H.S.; et al. Preparation, cation-anion interactions and physicochemical properties of ether-functionalized imidazolium ionic liquids. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, 19, 426-433, 2008.

SHELDON, R. Catalytic reactions in ionic liquids. **Chemical Communications**, 23, 2399-2407, 2001.

SILVA, D.O. **Nanopartículas de cobalto preparadas em líquidos iônicos: Síntese, caracterização e aperfeiçoamento em processo Fischer-Tropsch**. 2008. 151 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre 2008.

W. F. de SOUZA, **Process for the extractive oxidation of contaminants from raw hydrocarbon streams**. Petróleo Brasileiro S.A. - Petrobrás, EP1620528A1(2006).

Walden, P. **Bulletin de L' Académie Impériale des Sciences de (St. Pétersbourg)** 405-422. 1914.

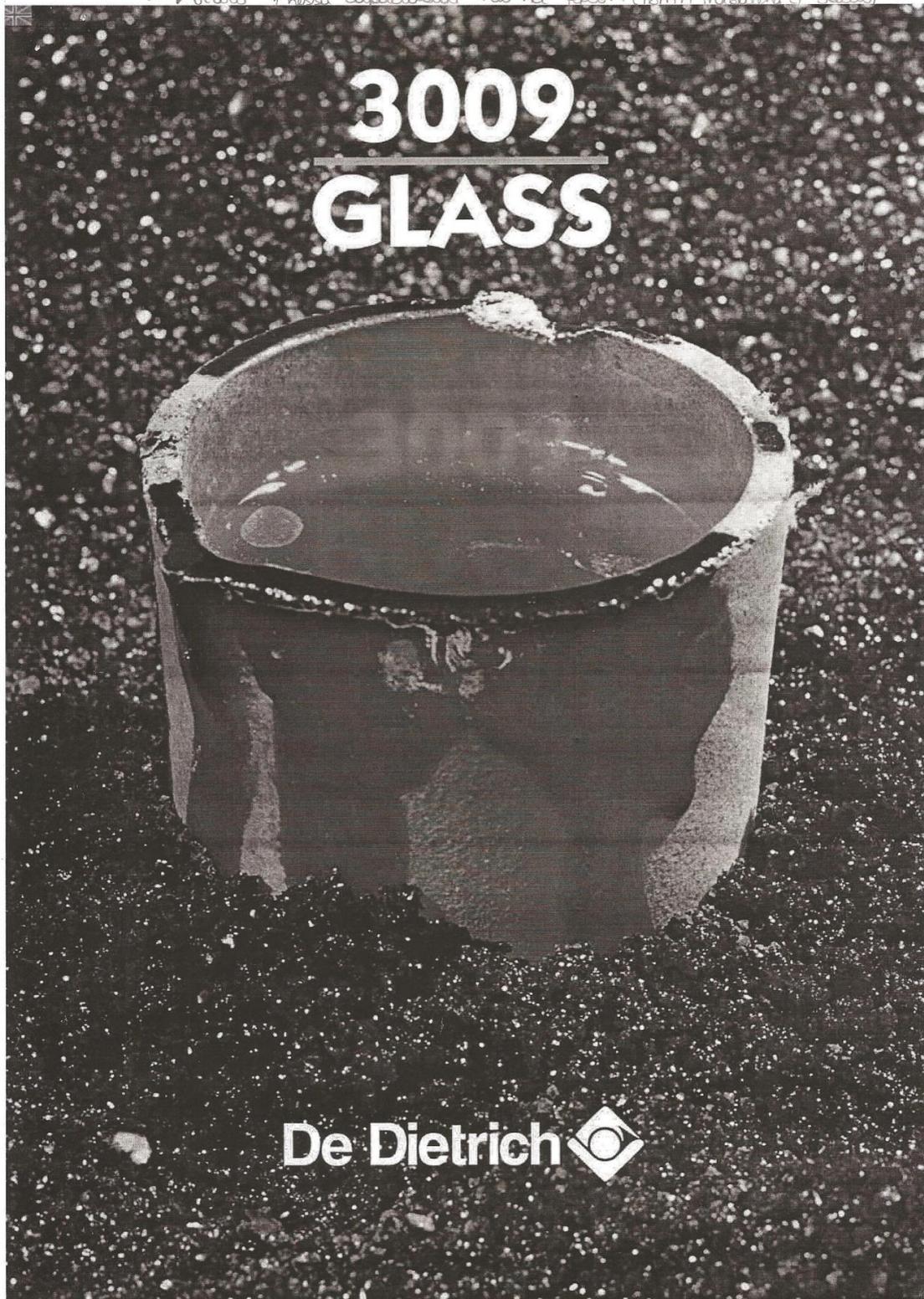
ZANNIKOS, F.; LOIS, E.; STOURNAS, S., Desulfurization of petroleum fractions by oxidation and solvent extraction , **Fuel Processing Technology**, 42 ,35-45,1995.

ZONGXUAN J.; et al. Oxidative desulfurization of fuel oils. **Chinese Journal of Catalyses**, 32, 707-715, 2011.

ANEXO A

Revestimento realizado pela empresa De Dietrich

→ vidro à nessa capacidade não há felleo (tamã trabalho / vidro)



De Dietrich 

## 3009 GLASS

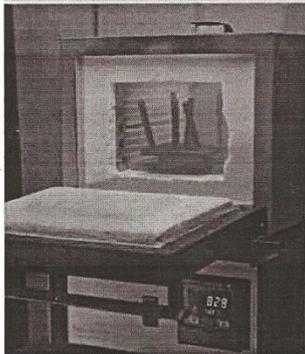
De Dietrich is a world-wide leader for glass-lined steel products.



Glass-lined steel is mandatory when service conditions of the process are particularly difficult. With the DD 3009 glass, De Dietrich offers an excellent resistance to corrosion, abrasion, mechanical and thermal shocks.

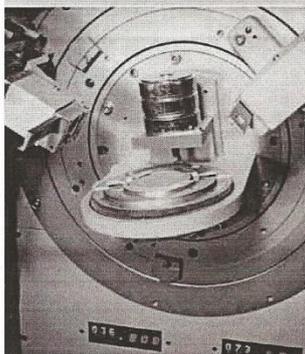
To increase productivity, or to succeed in new syntheses, the chemical industry continually extends the limits of its processes : higher temperatures, lower temperatures, higher pressures, higher concentrations. This trend is possible only if at the same time the chemical and mechanical resistances of the glass that protects vessels, tanks and parts follow these requirements.

This is the reason why De Dietrich has always invested in research and development of new glass formulas with greater capabilities. The result of our ongoing research enabled us to offer a new glass, called DD 3009. The formulation of this multipurpose glass gives the optimum properties of chemical resistance to acidic and alkaline mediums, of mechanical resistance to shocks and abrasion, of easy cleaning and anti-adhesion.



Across the world, all De Dietrich plants apply the same quality of glass, the production of which is centralized in France. During the preparation of each batch of DD 3009 glass, numerous tests assure us of a perfect and reproducible quality, suppressing any risk of production defect. Thanks to such rigorous control, we can confidently state that, at De Dietrich, "Quality" is an everyday occurrence.

Monitoring R & D and production of our own glass is for De Dietrich an emblem of quality, of competence, of independence.

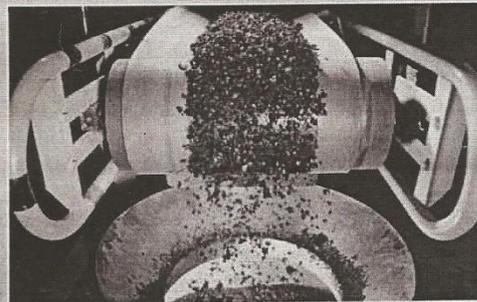
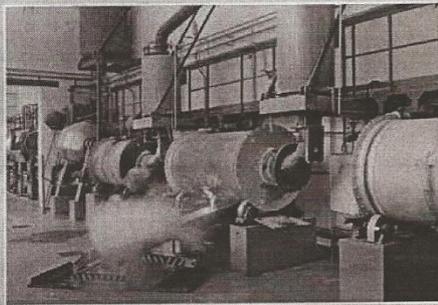


**DD 3009, one glass with optimum quality for all products all over the world :**

- highly corrosive processes
- multipurpose material / variety of uses
- adapted to cGMP requirements, cleaning, cleanliness, sterilization
- impervious :  
no catalytic effect, no contamination
- anti-adhesive :  
polymerization processes

## Production of Enamel

Each batch of enamel is comprised of carefully selected and rigidly controlled raw materials, which are melted in a rotary furnace at approximately 1,400 °C. The melted glass is then poured into water. This sudden tempering breaks the enamel into grains, which are dried and then ground and screened. To prevent any contamination, each batch is processed separately, between each operation, in closed containers.



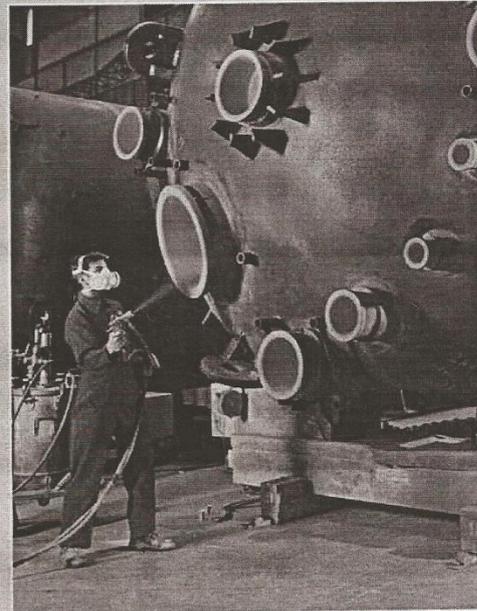
## Glassing

A suspension is prepared with enamel powder and sprayed like a paint on the surfaces to be glass-lined. After this coat, called "biscuit", is air dried, the parts are charged into a furnace and fired at temperatures that affect fusion between glass particles.

After cooling, the result is an impervious, smooth coating of glass. The coat is then submitted to various quality controls : thickness, spark testing and visual inspection.

Then the item is sprayed with another coat that will be air dried, fired and Q.C. tested. These cycles are repeated, always by the same technician who will adjust and complete his work, until obtaining perfect glass lining :

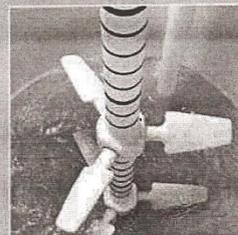
- thickness between 1 and 2 mm
- minimum spark test contact
- good visual quality, smooth without any color variation



## Color

DD 3009 glass is available in two colors having exactly the same chemical and mechanical properties :

- blue (DD 3009)
- white (DD 3009 U)



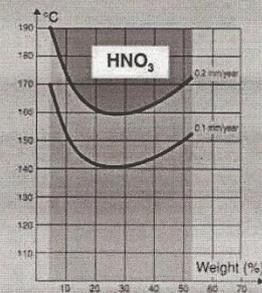
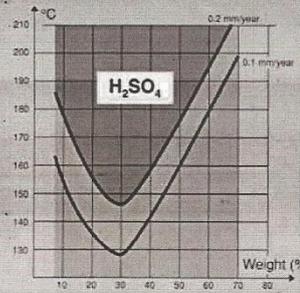
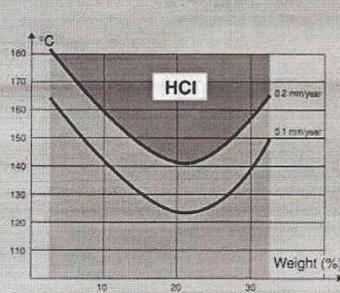
De Dietrich 

# Chemical resistance

## RESISTANCE TO ACIDS

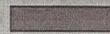
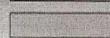
Generally, DD 3009 glass has a high degree of resistance to acids whatever their concentration, up to relatively high temperatures. For most of the inorganic acids, the resistance of the glass passes through a minimum for a concentration of 20-30% weight, then increases with the acid concentration. For example, the 0.1 mm/year rate is found at 128°C in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 % and at 180°C in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60 %. Exceptionally, in the case of phosphoric acid, the speed of attack increases with the concentration (0.1 mm/year at 163°C for 10% acid and at 110°C for 70% acid).

Hydrofluoric acid completely and quickly dissolves the glass whatever the temperature is. Its concentration in the product must not exceed 0.002 %.

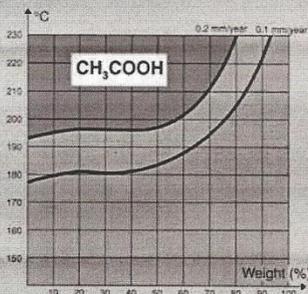
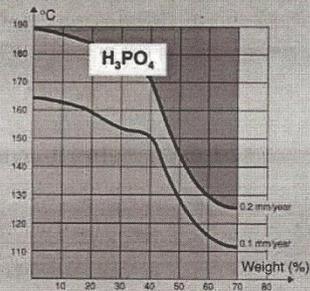


### ISOCORROSION CURVES

Our isocorrosion curves are established for most current products. They show as a function of product concentration the temperatures at which the weight losses correspond to 0.1mm/year and 0.2mm/year.

-  the use of glass is not advisable
-  care must be taken of the advance of the corrosion
-  glass can be used without problems

All the tests have been performed in tantalum lined reactors and using a ratio Volume of product / Surface of enamel (V/S) > 20 to avoid the inhibition of the attack by dissolved silica. This ratio V/S is commonly found in the industrial size reactors.

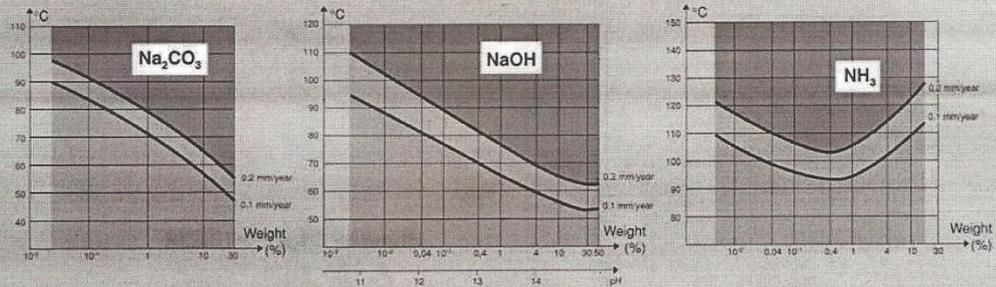


### RESISTANCE TO THE ORGANIC SUBSTANCES

Chemical attack is very low in organic substances. If water is given off during the reaction, the rate of attack will depend on the amount of water in the solution. In the case of 0.1N sodium hydroxide in anhydrous alcohol at 80°C, the rate of attack is virtually nil. In methanol, there has to be more than 10 % water before the loss of weight can be measured ; whereas in ethanol with 5 % water, the weight loss is already half of what it is in aqueous solution.

**RESISTANCE TO ALKALIS**

Here the permissible temperature limits are lower than for acids. At pH = 13 (NaOH 0.1N) this maximum is 70°C. Therefore, it is important to be cautious when using hot alkalis. Temperature must be controlled, as an increase of 10°C doubles the rate of attack of the glass. Care must be taken for the introduction of alkalis into a vessel. Avoid the flow of alkalis along the warm vessel walls by using a dip pipe.

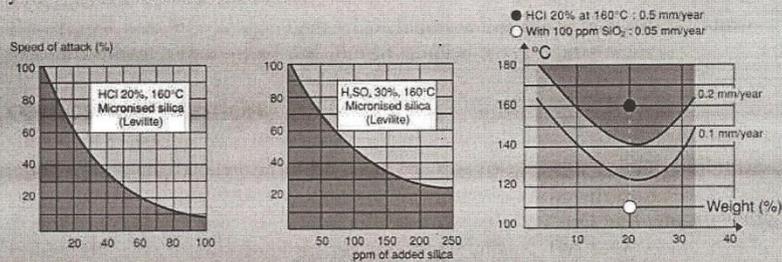


**RESISTANCE TO WATER VAPOR**

Resistance to water is excellent. The behavior of glass in neutral solutions depends on each individual case but in general is very satisfactory.

**CORROSION INHIBITION**

Chemical reactions are sometimes so severe they cause a rapid wear on the enamel surface. The use of additives to the reacting substance can inhibit this corrosion permitting the use of glass-lined equipment. When using acids, several dozen or several hundred ppm of silica protect the enamel and considerably reduce the rate of corrosion during the liquid phase. The same result can be obtained at the vapor stage by adding silicon oils. Generally speaking, the higher the temperature, the greater the quantity of silica required, and more the acid is concentrated, the more the amount of silica can be reduced. In presence of fluorine, silica also has a favorable influence. We always recommend a pre-test as each reaction is different. An attack inhibitor can be useful in one case and yet non-effective in another.



	Pure product	500 ppm CaCO <sub>3</sub>	300 ppm SiO <sub>2</sub>	Silicon oil 2 ml/l
NaOH 1N 80 °C	0.18 mm/year	0.09 mm/year		
Buffer pH=11 100 °C + HF 430 ppm	1.5 mm/year		0.42 mm/year	
HCl 20 % vapeur 110 °C	0.036 mm/year			< 0.005 mm/year

# Mechanical resistance

## MECHANICAL RESISTANCE

Enamel is a glass with its qualities but also its main weaknesses which are brittleness and low tensile strength. Since the resistance of glass to compression is well above its tensile strength, one of the solutions to improve the mechanical resistance is to put the glazed layer under compressive pre-stress. This is achieved during controlled cooling after each firing. During mechanical work (deformation, mechanical or thermal shock) the compressive stress, which is around 120 MPa at room temperature, must first be offset by an equivalent tensile force before the glass could be put under dangerous tensile stress.

## ABRASION

The abrasion test to DIN 51152 is far from the actual working conditions of a glass-lined reactor where the effects of the chemical attack enhance those of abrasion. Nevertheless, it allows a comparison between glasses, showing DD 3009 advantageously. Statistically, it has been shown that in practice the cases of destruction by abrasion are negligible. However, should any doubt arise when an abrasive substance is being used, only a comparative test performed with that product could lead to a conclusion.

## MECHANICAL SHOCK

The different experimental arrangements used for measuring the mechanical shock resistance produce results which cannot be compared to each other. Therefore, there is little use trying to give intrinsic values of the mechanical shock resistance. The only way to compare different glasses is to use the same method and the same criteria.

In our method, a 1 kg mass equipped with a 15 mm ball is dropped onto a glass-lined plate (glass thickness : 1.5 mm). This plate is locked onto a magnetic base, thereby making it thicker and increasing the shock efficiency (no energy absorption through steel vibrations). The plate is electrically grounded, and the electric current going through an electrolyte deposited at the shock location is used as assessment criteria. When tested to this procedure, which is close to the real service conditions, the mechanical shock resistance of the DD 3009 glass is about 80 % greater than that of the former glass.

	Units	DD 3009 Glass
HCl - Vapor - DIN 51157 - ISO 2743	mm/year	0.036
HCl - 20 % 140 °C - V/S = 20	mm/year	0.2
NaOH 1N 80 °C - DIN 51158 - ISO 2745	mm/year	0.19
NaOH 1N 80 °C - V/S = 20	mm/year	0.35
NaOH 0.1 N 80 °C - V/S = 20	mm/year	0.18
H <sub>2</sub> O - Vapor - DIN 51165 - ISO 2744	mm/year	0.017
Thermal shocks - Statiflux surface cracks	°C	220
Abrasion - DIN 51152	mg/cm <sup>2</sup> /h	2.35
Mechanical shocks	Improvement against former glass: 80 %	

## ANEXO B

## Condições de operação do reator de 16.000L

De Dietrich 

CE 10 000 - 40 000

DIN RANGE

		CE 10000	CE 12500	CE 16000	CE 20000	CE 25000	CE 32000	CE 40000	
Nominal capacity	Litres	10000	12500	16000	20000	25000	32000	40000	
Total capacity	Litres	11749	14340	18169	22649	28309	36690	44700	
Jacket capacity	Litres	866	1031	1144	1307	1510	2750	3320	
Heating area (with jacket)	m <sup>2</sup>	20,7	25,2	29,5	34	39,5	45,4	55,2	
Approx. weight without motor and supporting	daN	11800	13300	16300	19200	22300	30500	34800	
Main dimensions	d1	2400	2400	2600	2800	3000	3400	3400	
	h1	3180	3780	4080	4385	4755	4875	5795	
	d2	2500	2500	2700	2900	3100	3550	3550	
	d4	965	965	965	1160	1160	1350	1350	
	d5	1300	1300	1350	1500	1500	1700	1700	
	d6	1050	1050	1050	1200	1200	1372	1372	
	h2	3410	4010	4310	4640	5010	5160	5160	
	h3	135	135	135	135	135	135	135	
	h4	85	85	80	80	80	80	80	
hR	570	570	620	670	720	835	835		
Support system	Support legs	Quantity h6 min.	4 700	4 700	6 700	6 700	6 700	6 700	
	Support lugs	A x B h7 min. h8 min.	250 x 360 605 930	250 x 360 605 930	250 x 360 620 990	250 x 360 620 980	320 x 450 735 1115	320 x 450 750 1260	320 x 450 750 1260
	Support ring	d7 h11 min. h12 min.	2910 295 620	2910 295 620	3120 300 670	3350 310 670	3550 310 690	4000 335 845	4000 335 845
Nozzles on vessel	M	DN	250	250	250	250	250	250	
	L	DN / h13	150	150	150	150	150	150	
	N1	R / β	500 / 150 950 / 30°	500 / 150 950 / 30°	500 / 150 1000 / 30°	600 / 150 1150 / 30°	600 / 150 1200 / 30°	600 / 150 1250 / 30°	600 / 150 1250 / 30°
	N2	DN / h13 R / α	200 / 530 925 / 55°	200 / 530 925 / 55°	200 / 555 1025 / 55°	200 / 595 1100 / 50°	200 / 630 1175 / 50°	200 / 745 1300 / 50°	200 / 745 1300 / 50°
	N3		200 / 530 925 / 82,5°	200 / 530 925 / 82,5°	200 / 555 1025 / 82,5°	200 / 595 1100 / 77,5°	200 / 630 1175 / 77,5°	200 / 745 1300 / 77,5°	200 / 745 1300 / 77,5°
	N4		250 / 555 900 / 110°	250 / 555 900 / 110°	250 / 600 950 / 110°	300 / 665 1000 / 110°	300 / 690 1075 / 110°	400 / 805 1200 / 110°	400 / 805 1200 / 110°
	N5		300 / 555 900 / 145°	300 / 555 900 / 145°	300 / 600 950 / 145°	400 / 665 1000 / 145°	400 / 690 1075 / 145°	400 / 805 1200 / 145°	400 / 805 1200 / 145°
	N6		200 / 530 925 / 180°	200 / 530 925 / 180°	200 / 555 1025 / 180°	200 / 595 1100 / 180°	200 / 630 1175 / 180°	200 / 745 1300 / 180°	200 / 745 1300 / 180°
	N7		300 / 555 900 / 215°	300 / 555 900 / 215°	300 / 600 950 / 215°	400 / 665 1000 / 215°	400 / 690 1075 / 215°	400 / 805 1200 / 215°	400 / 805 1200 / 215°
	N8		200 / 530 925 / 250°	200 / 530 925 / 250°	200 / 555 1025 / 250°	200 / 595 1100 / 250°	200 / 630 1175 / 250°	200 / 745 1300 / 250°	200 / 745 1300 / 250°
N9	250 / 555 900 / 277,5°		250 / 555 900 / 277,5°	250 / 600 950 / 277,5°	300 / 665 1000 / 282,5°	300 / 690 1075 / 282,5°	400 / 805 1200 / 282,5°	400 / 805 1200 / 282,5°	
N10	200 / 530 925 / 305°		200 / 530 925 / 305°	200 / 555 1025 / 305°	200 / 595 1100 / 310°	200 / 630 1175 / 310°	200 / 745 1300 / 310°	200 / 745 1300 / 310°	
Jacket Nozzles	N11		DN / α	80 / 90°	80 / 90°	80 / 90°	80 / 90°	80 / 90°	100 / 90°
	N15	80 / 208°		80 / 208°	80 / 208°	80 / 208°	80 / 208°	100 / 208°	100 / 208°
	N16	50 / 208°		50 / 208°	50 / 208°	50 / 208°	50 / 208°	80 / 208°	80 / 208°
	N17	50 / 208°		50 / 208°	50 / 208°	50 / 208°	50 / 208°	80 / 208°	80 / 208°
	N18	50 / 208°		50 / 208°	50 / 208°	50 / 208°	50 / 208°	80 / 208°	80 / 208°
N19	-	-	50 / 208°	50 / 208°	50 / 208°	80 / 208°	80 / 208°	80 / 208°	
Drive	MDL Type	125	125	125	140	140	160	160	
	h *	2475	2475	2475	2680	2680	3100	3100	

α : Orientation angle

β : Tilt angle

\* with a standard motor

21

## ANEXO C

### Sistema controlador de temperatura

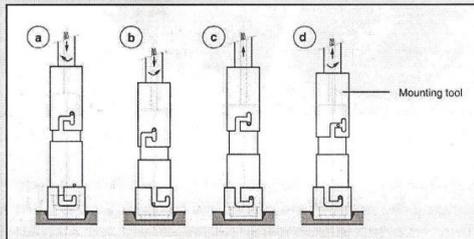


spare parts &  
support services

## TEMPERATURE MEASURING PROBES TYPE DR & SVR

### Description

The measuring probe, which is externally removable, consists of a measuring head, held against the thin, flat bottom of an entirely glass-lined baffle thermowell (DR) or valve head/stem (SVR) with a spring device. The head features 2 (DR2) or 3 (DR3) platinum 100 W resistors with a thin ceramic support which are embedded into insulating materials. For the DR probe, a bayonet at the lower end of the baffle permits easy assembly into the socket. Spring pressure maintains the necessary force to hold the measuring head against the thin corrosion resistant bottom of the baffle or thermowell. The assembly or removal of the system is made from the outside of the vessel by means of a tool, which incorporates another bayonet welded to an extension tube.



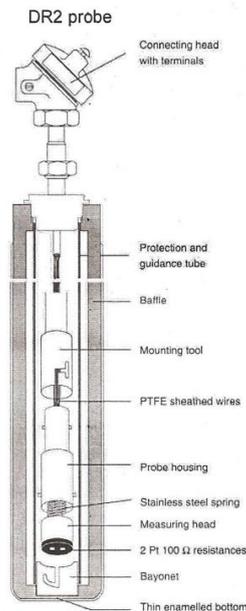
### Advantages

Due to the following advantages, more than 10,000 probes have been installed and adopted by our customers, since 1984:

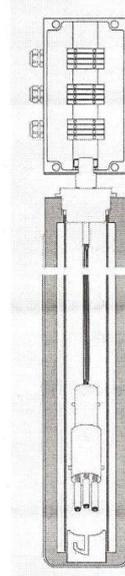
- Separate electric circuit for each element
- Completely glass-lined:
  - > No gasket to leak
  - > No maintenance required
- Probe disengages from the outside of the reactor:
  - > During the process
  - > For replacement or calibration
- Spring loading and special conductive grease ensure good contact
- Short response time due to:
  - > Thin film ceramic Pt 100 W elements
  - > Minimum wall thickness
  - > Anti-oxidation treatment of the thin bottom
  - > Ceramic insulation material

### Maintenance

The DR probe reduces the down time of the reactor to a minimum since it is easy to replace externally without entering the vessel, or removing the baffle or thermowell.



DR3 probe





spare parts & support services

# TEMPERATURE MEASURING PROBES TYPE DR & SVR

## DDPS Temperature Probes DR & SVR Response time

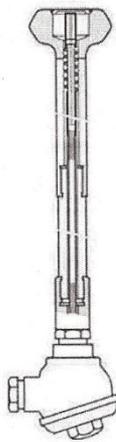
By utilizing platinum resistors embedded on thin ceramic supports, which are then mounted in an insulating material, the system achieves a response time equivalent to that of a tantalum tip. Also, the quality of the contact between the measuring element and the bottom of the baffle or thermowell, together with the constant force of the spring and locking bayonet design, assures quick and reliable response times.

Δ T (%)	50%	63.2%	80%	90%
Tantalum tip	11	18	27	35
DR probe standard execution	10	17	31	51
SVR probe in 2" x 1-1/2" valve	13	23	41	67
SVR probe in 3" x 2" valve	20	33	61	98
Enamel thickness 1mm	Response time in seconds			

## Accuracy

Equipped with 3-wire, Pt 100 W resistors, the probes give an accuracy of ± 2.7°F (1.5°C) throughout the working range of the vessels, i.e. -20°F to 400°F (-28°C to 204°C). Calibration certificates are available upon request. The recommended current intensity is: I < 2mA. Beyond this value a deviation must be taken into account due to the self-heating of the probe. Maximum current intensity: I = 10mA.

SVR2 probe



Optional explosion proof connection heads are available for Class C & D hazardous areas.

## Protection class:

### Intrinsically safe electric circuit

The Pt 100 W probes, situated inside the baffle or valve (without gasketing), are in a Zone 1 area. They are passive elements of the measuring circuit and require a very low intensity (2mA, 150mV). Due to this fact, they are classified as intrinsically safe electric circuits, which exempts them from certification and marking when one of the 2 following conditions is fulfilled:

- The circuit is protected by Zener barriers placed in a non-dangerous Zone, or
- A 4-20mA intrinsically safe transmitter is assembled inside the connection housing

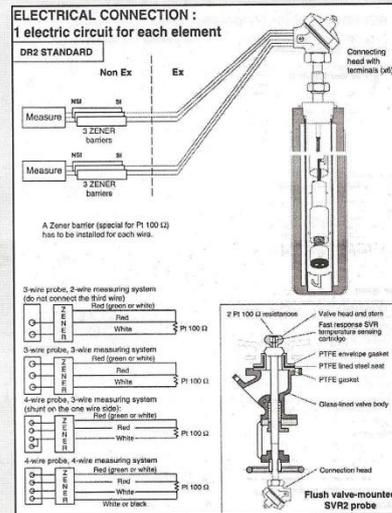
## Possible Configurations

### Standard

- DR2 & SVR2 with 2 Pt 100 W elements
- DR3 with 3 Pt 100 W elements

### Optional Features

- Thermocouples J, K, T or E with 1, 2 or 3 elements
- Mixed Pt 100 W and thermocouples, for example:
  - DR2J = 2 Pt 100 W + 1 J thermocouple
  - DR2K = 2 Pt 100 W + 1 K thermocouple
  - DRJ2 = 1 Pt 100 W + 2 J thermocouple
  - DRJK = 1 Pt 100 W + 1 J thermocouple + 1K thermocouple



244 SHEFFIELD STREET  
MOUNTAINSIDE NJ 07092  
FAX 908-889-4960

908-317-2585

WWW.DDPSINC.COM

EMAIL SALES@DDPSINC.COM

Copyright © De Dietrich Process Systems, Inc. All rights reserved.  
De Dietrich ROSENMUND

9110 FORSYTH PARK DRIVE  
CHARLOTTE NC 28273

FAX 908-889 4960



The information contained in this brochure is believed to be reliable general guidelines for consideration of the products and services described herein. The information is general in nature and should not be considered applicable to any specific process or application. De Dietrich Process Systems, Inc. expressly disclaims any warranty, expressed or implied of fitness for any specific purpose in connection with the information contained herein.