

ESTUDO DA REMOÇÃO DE ENXOFRE DA MISTURA PROPANOTIOL EM CICLOHEXENO UTILIZANDO A ZnBETA-0,5% COMO ADSORVENTE

Cleide A. Melo¹, Rucilana P. B. Cabral², Maria Wilma N. C. Carvalho³, Celmy Maria B. M. Barbosa⁴, Odelsia Leonor S. de Alsina⁵

¹Universidade Federal de Campina Grande, Mestranda em Engenharia de Química, Bloco CM, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, CEP: 58109-970 – clalmeidam@yahoo.com.br

²Universidade Federal de Campina Grande, Doutoranda em Engenharia de Processos, Bloco CL, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, 58109-970 - rucilana_bc@yahoo.com.br

³Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Bloco CM, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, 58109-970 - wilma@cct.ufcg.edu.br

⁴Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química, Av. Professor Artur de Sá, S/N, Cidade Universitária, CEP: 52.050-280, Recife/PE. – celmy@ufpe.br

⁵⁵Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Bloco CM, Bloco BC, Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande/PB, CEP: 58108-970– odelsia@deq.ufcg.edu.br

Resumo – A necessidade de combustíveis mais limpos tem crescido largamente visando à redução dos níveis de enxofre. A presença de compostos de enxofre em frações de petróleo é altamente indesejável, pois resultam em corrosão e poluição ambiental. As tecnologias convencionais (hidrotratamentos) utilizadas atualmente para este fim envolvem custos altos, instalações complexas e uso de catalisadores sofisticados. Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Neste trabalho foi utilizada a zeólita Beta, como adsorvente, impregnada com 0,5% de zinco com a finalidade de remover o enxofre da gasolina. A zeólita Beta foi sintetizada e caracterizada através de DRX, MEV e ATG. Após a síntese esse material foi impregnado com zinco e em seguida realizado os testes cinéticos. Os resultados mostraram que adsorvente ZnBeta-0,5% adsorve significativamente o propanotiol da gasolina sintética constatando assim, que esse adsorvente é bastante promissor no processo de adsorção de enxofre da gasolina.

Palavras-Chave: Zeólita Beta; Adsorção; Enxofre; Gasolina.

Abstract – The need for cleaner burning fuels has grown widely aiming to reduce a gasoline sulfur levels. The presence of sulfur compounds in petroleum fractions is highly undesirable since they result in corrosion and environmental pollution. The conventional hydrotreating technologies used at present for this purpose involve high costs, complex facilities and uses sophisticated catalysts. Recently, proposals have appeared for the additional removal of sulfur contents in the gasoline through the processes of adsorption. In this work the zeolite Beta was used as adsorbent, impregnated with 0,5% of zinc with the purpose of removing the sulfur of the gasoline. The zeolite Beta was synthesized and characterized through DRX, SEM and TGA. After the synthesis that material was impregnated with zinc and soon after accomplished the kinetic tests. The results showed that adsorbent ZnBeta-0,5% adsorb significantly the mercaptan of the synthetic gasoline verifying like this, that that adsorbent is quite promising in the process of adsorption of sulfur of the gasoline.

Keywords: Beta Zeolite, Adsorption; Sulfur; Gasoline

1. Introdução

Ramos et al. (2004) verificou que qualidade do ar sempre foi uma preocupação da população e autoridades. No entanto, até cerca de poucos anos, a ausência de uma legislação precisa quanto aos limites de emissão e clara em relação à punição de infratores, aliado ao pouco desenvolvimento de técnicas de monitoramento, levaram a quadros alarmantes de poluição em algumas cidades.

Snyder (1995) apresentou que com a destilação ineficiente do petróleo, algumas impurezas como o enxofre ou nitrogênio pode se fazer presentes na gasolina em baixas concentrações. O enxofre é um elemento indesejável em

qualquer combustível devido à ação corrosiva de seus compostos e a formação de gases tóxicos como o dióxido de enxofre (SO_2) e o trióxido de enxofre (SO_3).

Segundo Proconve (2000) a redução de enxofre na gasolina se apresenta como a melhor opção para se obter um ar mais limpo. Irvine (1999) apresentou que os processos tradicionais de remoção de compostos sulfurosos utilizam hidrotratamentos, o que implica em grandes investimentos em instalações, para não mencionar o processo em si, que utiliza altas pressões e hidrogênio, além de catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio. De acordo com Shorey (1999), além disso, este processo apresenta outro inconveniente, pois quanto mais pesada for a carga a ser tratada, maior a concentração de enxofre a ser removido, e, portanto, mais adversa será a condição do processo e maior a saturação de olefinas (o que não é de interesse das refinarias, pois estas contribuem para o aumento da octanagem).

Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são mais simples e partem do princípio de que adsorventes específicos, como as zeólitas, são capazes de seletivamente capturar compostos como tióis (mercaptans), tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização.

De acordo com Lima et al. (2003) a aplicação das zeólitas na indústria do controle ambiental está tornando-se cada vez mais importante, sobretudo devido ao maior conhecimento de suas propriedades e características. Sendo um material poroso, as zeólitas possuem uma grande área superficial oferecendo ao processo de adsorção uma elevada área de transferência de massa.

A zeólita Beta conforme Wadlinger e Rosinski (1975) vem sendo a única zeólita conhecida que, contém um sistema tridimensional de canais de poros grandes, circunscrito por anéis de 12 tetraedros, que pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta. Suas características de elevada acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes, através de seus canais, fizeram desta zeólita um material muito interessante do ponto de vista catalítico.

Segundo Lima et al. (2003) o zinco apresenta uma grande afinidade pelo enxofre. Este metal possuindo configuração eletrônica d^{10} pode, através de orbitais externos, formar ligações com enxofre formando compostos complexos.

Assim, nosso desafio foi desenvolver um adsorvente a base de zinco e zeólita Beta e que seja resistente a compostos sulfurados.

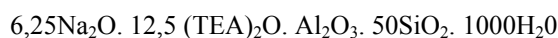
2. Experimental

2.1. Preparação do suporte zeólita Beta

A síntese, na forma sódica da zeólita Beta, foi realizada baseada no procedimento utilizado por Carvalho (1996). As sínteses foram realizadas à temperatura de cristalização constante de 130°C , com relação molar $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3=12,5$, utilizando hidróxido de tetraetilamônio, como direcionador, com 4 dias de cristalização.

Utilizaram-se os reagentes: Sílica amorfa aerogel marca AEROSIL 200 (Degussa); Aluminato de sódio, 54% Al_2O_3 , 41% Na_2O em peso, fórmula: $\text{NaAlO}_2 \cdot 0,125 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0,025\text{H}_2\text{O}$ (Riedel-de-Haen); Hidróxido tetraetilamônio (TEAOH) 20% aquoso (Sigma). As quantidades de reagentes foram adicionadas de tal forma a se obter, após a síntese, cristais de zeólita com a relação molar $\text{TEA}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e Na^+/SiO_2 de 12,5 e 3,1 respectivamente.

A composição molar da mistura reacional utilizada na síntese está representada na seguinte equação:



O gel reacional foi preparado a partir de quantidades determinadas dos reagentes: 8,4702g de H_2O , 1,5144g de NaCl , 0,4884g de NaAlO_2 , 47,7428g de TEOAH, 7,7844g de SiO_2 , obedecendo-se à metodologia: dissolveu-se o cloreto de sódio em água. Em seguida, foi dissolvido o aluminato de sódio na solução anterior. Posteriormente, adicionou-se o direcionador (TEAOH) e, por último, foi adicionada, lentamente, a sílica sob agitação cuidadosa com um bastão de vidro, obtendo-se ao final aproximadamente 66g de gel. Este gel foi dividido em duas autoclaves e foram colocados em estufa para a cristalização a 130°C .

Ao término do tempo de cristalização, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas em água corrente. As amostras foram centrifugadas com uma solução saturada de NaNO_3 para auxiliar a precipitação. Em seguida os sólidos foram lavados com álcool e água e centrifugados até obter-se o pH da solução sobrenadante em torno de 8,0. Os sólidos foram secos em estufa a 110°C por 3 horas. O rendimento de zeólita Beta foi de 6,06g/100g de gel aproximadamente.

A calcinação da amostra foi realizada em condições estáticas, sendo o aquecimento feito em patamares de 15min até 100°C e 30min até 500°C com rampa de aquecimento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

2.3. Caracterizações dos Suportes

2.3.1. Difração de raios-X (DRX)

Equipamento D-5000 da Siemens, no laboratório de raios X do Departamento de Física da UFPE. Foi utilizado o método do pó, com radiação $\text{CuK}\alpha$, velocidade de $2^\circ/\text{min}$ e faixa de varredura 2θ de 5 a 50° .

2.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura – PHILIPS, modelo XL. As amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por um metalizador, para garantir uma melhor condutividade térmica da amostra.

2.3.3. Análise Térmogravimétrica

As curvas TG foram obtidas em uma balança SHIMADZU modelo TGA-50, em atmosfera de $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar e $20\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de nitrogênio. Nesta análise foram utilizados cadinhos de alumina com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, massa da amostra de $5,0 \pm 0,5\text{mg}$ e em intervalo de temperatura de 25 a 900°C . O tratamento dos dados coletados foi realizado no programa TASYs.

2. 4. Estimativa do Volume Poroso

Foi estimado o volume poroso aparente das amostras de zeólita Beta, com o objetivo de determinar o volume de poro disponível a ser utilizado nos cálculos de volume máximo de solução para ser utilizado na impregnação. O volume poroso encontrado para a zeólita Beta foi de $0,8\text{cm}^3/\text{g}$.

2.5. Impregnação da Zeólita Beta

O adsorvente Zn/Beta foi preparado por técnica de impregnação ao ponto úmido da zeólita Beta pura e calcinada, na forma de pó, onde gotejou-se determinado volume de solução até atingir um ponto bem unedecido, após identificação deste ponto calculou-se o volume aparente de poros da zeólita que foi da ordem de $0,8\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$. As soluções precursoras do metal Zn foi cloreto de zinco. A composição desejada foi de 0,5% p/p de ZnO. Após a etapa de impregnação, o catalisador foi seco em estufa a 50°C por uma noite, seguida de calcinação em forno mufla a 500°C , por 6h.

2.6. Análise Química - Espectrometria de Absorção Atômica

A amostra foi solubilizada em meio ácido e o elemento Zn foi determinado em espectrômetro de emissão óptica com plasma modelo VISTA da Varian.

2.6. Estudo Cinético de Adsorção

A técnica adotada foi o método de imersão em banho finito de líquido, como mostra a Figura 1, utilizando-se 50mL de uma solução de 1000ppm de enxofre em ciclohexeno num erlenmeyer de 50 mL com tampa de teflon contendo 5g de adsorvente. O conteúdo do erlenmeyer foi mantido em agitação constante de 600rpm por 24 horas a temperatura ambiente (28°C). Foram retiradas alíquotas de 1mL para análise no cromatógrafo a gás nos intervalos de tempo de 1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 360, 1080 e 1440 minutos, para que fosse obtida a curva da quantidade adsorvida de enxofre em função do tempo a fim de se avaliar o tempo de saturação. Além disso, foi retirada uma amostra da solução de 1000ppm antes do estudo cinético (branco). As amostras foram filtradas com filtro Micropore. As alíquotas obtidas após estudo cinético foram analisadas em um cromatógrafo a gás da marca Varian.



Figura 1. Sistema utilizado no estudo cinético de remoção de enxofre.

3. Resultados e Discussão

3.1. Zeólita Beta

3.1.1. Difração de Raios-X (DRX)

A partir do difratograma de raios-X (Figura 2) é possível que o material apresenta uma única fase cristalina correspondente a zeólita Beta.

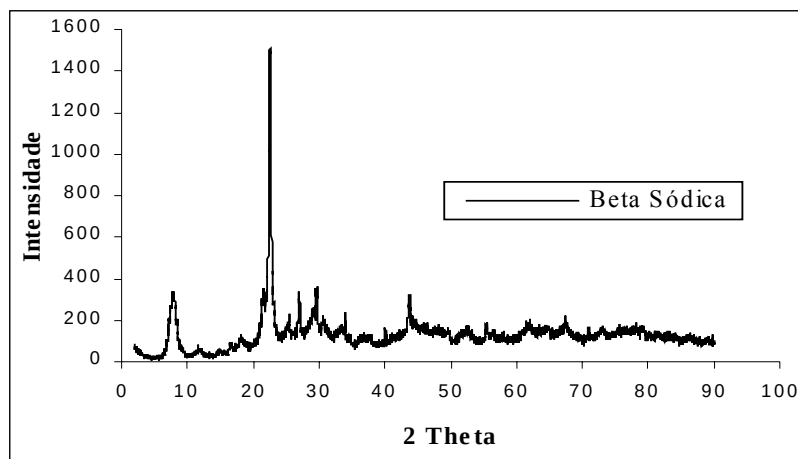


Figura 2. Difração de raios-X da zeólita Beta sódica

3.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da micrografia das zeólita Beta sódica (BEA) obtida a partir da análise de MEV (Figura 3) foi observado que esta zeólita é formada por partículas, com tamanhos médios da ordem de 0,6µm aproximadamente.

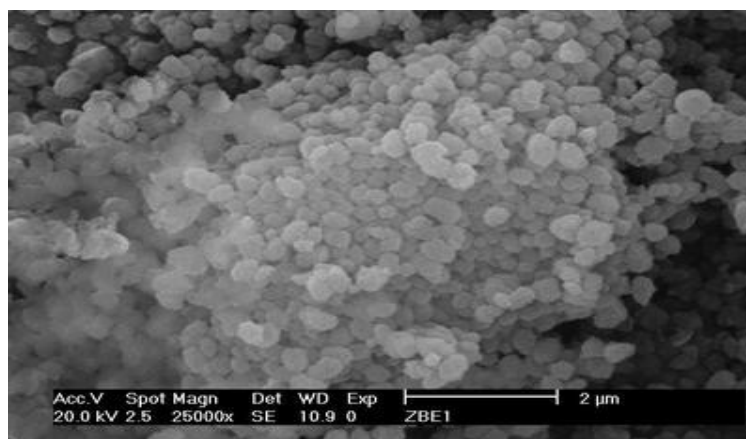


Figura 3. MEV da zeólita Beta sódica

3.1.3. BET

A área de BET da zeólita Beta na sua forma sódica foi de 306m²/g. De acordo com Oliveira (2004) o valor encontrado para H_β foi de 558m²/g. O valor de BET determinado foi menor do que o encontrado pelo autor, tal fato pode ser aplicado à presença de direcionador e sódio no interior da estrutura da zeólita.

3.1.4. Análise Termogravimétrica (ATG)

Com o objetivo de confirmar, se durante a calcinação, o direcionador foi removido, efetuou-se a Análise Termogravimétrica - ATG das amostras calcinadas e de uma não calcinada. O resultado dessa análise pode ser observado no gráfico da Figura 3, onde se percebeu que apenas a mostra Na/BEA (com direcionador) apresentou significativa perda de massa, atribuída a saída de direcionador.

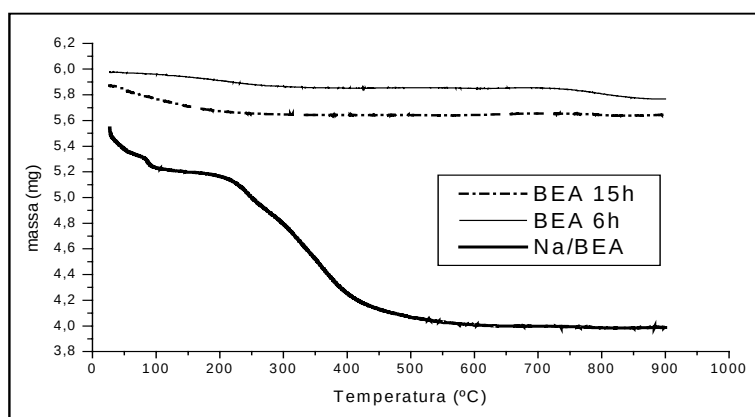


Figura 4. ATG da zeólita Beta sódica

3.1.5. Análise Química - Espectrometria de Absorção Atômica

Através da análise química constatamos o real teor de enxofre, 0,5% de zinco, impregnado no adsorvente.

3.2.1. Estudo Cinético de Adsorção

A Tabela 1 representa o resultado do experimento da cinética de adsorção em banho finito dos adsorventes Beta e ZnBeta-0,5%, utilizando-se para isto uma solução com 1000ppm de enxofre em ciclohexeno a temperatura de 28°C e 5g do adsorvente. Foram retiradas 10 aliquotas em tempos diferentes de adsorção para a realização do estudo cinético. Através desse estudo foi possível observar que com o passar do tempo ocorreu uma significativa redução do teor de enxofre na solução de gasolina sintética evidenciando uma promissora utilização desse material no processo de adsorção de enxofre da gasolina.

O adsorvente ZnBeta-0,5% apresentou melhores resultados de adsorção quando comparado com o adsorvente Beta sem o metal zinco. Isso mostra a importância da impregnação da zeólita Beta com zinco no processo de adsorção do enxofre na gasolina.

Tabela 1. Cinética de Adsorção dos Adsorventes Beta e ZnBeta-0,5%

t (min)	Conc. (ppm)	q (mg de S/g adsv)	Conc. (ppm)	q (mg de S/g adsv)
		ZnBeta-0,5%	Beta	
0	1000,00	0,00	1000,00	0,00
1	719,64	2,27		1,355859
5	746,95	2,05		1,485864
10	664,91	2,71		1,287495
15	685,44	2,55		2,221992
30	438,14	4,55		2,245239
60	520,82	3,88		2,997486
120	526,57	3,83		2,85525
360	464,46	4,34		3,630987
1080	398,43	4,87		3,48462
1440	289,60	5,75		4,336011

Nota-se através da Figura 5, curvas cinéticas de adsorção, que com o passar do tempo a capacidade de adsorção dos adsorventes Beta e ZnBeta-0,5% tende a um aumento na adsorção e que o ZnBeta-0,5%, apresentou uma maior capacidade de adsorção do que a Beta sódica. Barros (2002), usando o adsorvente ZnY-0,5% usando as mesmas condições do banho finito em ciclohexeno, obteve adsorção um pouco melhor, porém deve-se salientar que o autor utilizou a técnica de troca iônica para dispersar o metal na zeólita, garantindo uma melhor dispersão do metal na superfície do suporte.

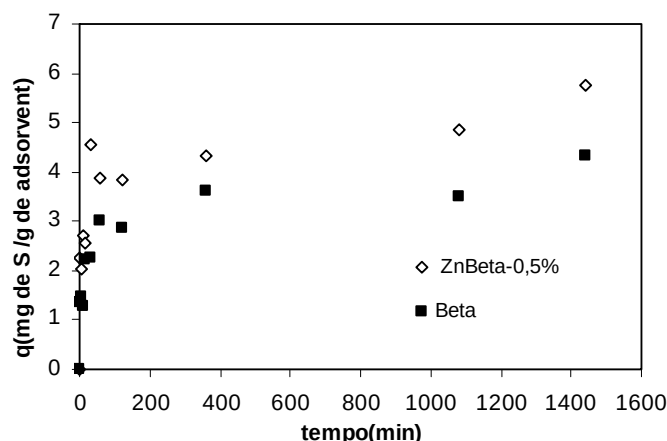


Figura 5. Evolução Cinética da Adsorção de Propanotiol utilizando Beta e ZnBeta-0,5%

4. Conclusões

Após a análise por difração de raios-X (DRX), observou-se que o material apresentou uma única fase cristalina corresponde a zeólita Beta.

Através da análise de MEV foi observado que esta zeólita é formada por partículas ovaladas, com tamanhos médios da ordem de 0,6µm aproximadamente. A área superficial da zeólita Beta, calculado pela técnica de BET apresentou-se baixa, porém deve-se considerar que o direcionador ainda estava ocluído nos poros da zeólita.

Observando-se a análise de ATG, percebeu-se que houve perda de massa, correspondendo à saída do direcionador dos poros da zeólita.

A análise química comprovou que o adsorvente continha 0,5% de zinco.

O adsorvente ZnBeta-0,5% mostrou-se promissor, no processo de adsorção, quando comparado com a Beta.

5. Agradecimentos

Ao CNPq, a Coordenação em Engenharia de Química da UFCG, UFPE.

6. Referências

- BARROS, A. L. M., “Efeito de zeólitas Zn-Y como adsorventes para a remoção de enxofre da gasolina”, Dissertação de mestrado, Recife, UFPE, Pernambuco, 2002.
- CARVALHO, M. W. N. C., “Efeito do teor de direcionador TEA+ nas propriedades da zeólita Beta”, Tese de doutorado, São Carlos, UFSCar, 1996.
- IRVINE, et al. – *Consider Latest Low Cost Breakthrough For Low Sulfur Gasoline*, LA, publication of the HartEnergy Group, p. 18-19, Summer 1999.
- LIMA, E. C.; BARBOSA, C. M. B. M.; AGUIAR, E. F. S.; BARROS, A. L. M, Preparação de Adsorventes Zeolíticos Contendo Zinco Para Remoção de Enxofre da Gasolina, 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2003.
- OLIVEIRA, E. C.; VAZ de CAMPOS, M. C.; LOPES, A. S.; RODRIGUES, M. G.; CAMARÃO, E. B.; “Ion-exchange resins in the of nitrogen compounds from petroleum residues”, *Journal of Chromatography A*, 1027, 171-177, 2004.
- PROCONVE Website. Comentários sobre o teor de enxofre no diesel, outubro de 2000. http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/procon05.htm
- RAMOS, A.L.D.; BOAVENTURA, J. S.; JESUS, N. S.; EGUES, S. M. S.; e FIGUEIREDO, R. T. , “Caracterização de Catalisadores para Remoção de Compostos Orgânicos Voláteis”, *Anais do 5º Encontro Norte-Nordeste de Catalise- ENCAT*, 14 -15, Recife, 2004.
- SHOREY, S. W. et al. – *Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels*, IL, publication of the Hart Energy Group, p. 41-42, Summer 1999.
- SNYDER, C. H., *The Extraordinary Chemistry of Ordinary Things*, 2nd edition, Jonh Wiley e Sons, New York, 1995, disponível no site: <http://www.proquimica.igmm.unicamp.br/catalisador.html>
- WADLINGER, R. L.; KERR AND ROSINSKI, G. T. "Catalytic Composition of a crystalline zeolite", US Pat. 3308069, 1967; and reissued US Pat. Re 28 341' 1975.