

ADSORÇÃO DE TIOFENO E PROPANOTIOL UTILIZANDO ZEÓLITAS Y TROCADAS COM METAIS DE TRANSIÇÃO

Celmy Ma. B. de M. Barbosa¹, Felipe Giovanni G. N. das Chagas¹, José Geraldo A. Pacheco Filho¹, Elivan Cordeiro de Lima Filho¹, Airton Antônio R. Maciel¹.

¹ Universidade Federal de Pernambuco, Rua Prof. Artur de Sá S/N, Cidade Universitária, Recife-PE CEP 50.740-521; celmy@ufpe.br

Resumo – Um dos processos promissores para dessulfurização profunda da gasolina e diesel é a adsorção seletiva de compostos sulfurados em fase líquida. A vantagem deste método está no baixo consumo de energia e na facilidade de regenerar o adsorvente com posterior recuperação dos compostos sulfurados. Neste trabalho foi estudada a adsorção de tiofeno e propanotiol, em zeólita Y trocada com zinco ou níquel. Os adsorventes foram obtidos por troca iônica da zeólita NaY com cátions Ni^{2+} e Zn^{2+} e foram caracterizados por análise química e difração de raios-X. Experimentos de remoção de enxofre foram realizados usando-se o método em banho finito de adsorção do composto sulfurado em ciclohexeno. Os resultados mostraram que o desempenho de capacidade de adsorção de propanotiol dos adsorventes decresce da seguinte forma: $\text{ZnO/NaY} > \text{NiO/NaY} > \text{NaY}$. A máxima capacidade de adsorção do propanotiol foi igual a 7 e 9 mg de S/g de adsorvente, respectivamente para o NiO/NaY e ZnO/NaY . A capacidade máxima de adsorção do tiofeno foi muito menor do que na adsorção do propanotiol para todos os adsorventes, com valores em torno de 1,4 mg de S/g de adsorvente.

Palavras-Chave: Dessulfurização; Gasolina; Propanotiol; Tiofeno; Zeólita Y.

Abstract – One of the most promising process for desulfurizing gasoline and diesel is liquid phase selective adsorption of sulfur compounds. The advantage of this process is the low energy consumption and the possibility to regenerate the adsorbent easily. In this work, thiophene and propanotiol adsorption was studied, using Y zeolite modified by the addition of Ni^{2+} and Zn^{2+} ions. The sorbents were obtained by ion exchanging NaY zeolite with Ni^{2+} and Zn^{2+} cations and they were characterized by chemical analysis and X-rays diffraction. Desulfurization experiments were performed using finite bath adsorption techniques of the sulfur compound in cyclohexene. Results showed that sorbents propanotiol desulfurization capacity performance decreases as follows: $\text{ZnO/NaY} > \text{NiO/NaY} > \text{NaY}$. The maximum capacity saturation of propanothiol were 7 and 9 mg S/ g, respectively for NiO/NaY e ZnO/NaY . Saturation capacity of thiophene was smaller than in the adsorption of propanothiol for all the sorbents, with values around 1,5 mg de S/g of sorbent.

Keywords: Desulfurization; Gasoline; Propanothiol, Thiophene, Y Zeolite.

1. Introdução

A preservação do meio ambiente é um tema que está sendo cada vez mais discutido em todo o mundo. Uma grande preocupação diz respeito à emissão de poluentes produzidos da queima de combustíveis para transporte. Essa preocupação advém do fato de que o enxofre nos combustíveis, principalmente no óleo diesel, é responsável por 30% das partículas inaláveis nas regiões metropolitanas e, dessas partículas, as emissões de SO_2/SO_3 são as maiores responsáveis por níveis elevados de corrosão, formação de chuvas ácidas e envenenamento do conversor catalítico utilizado no tratamento das emissões de exaustão (CETESB, 2000).

As novas legislações ambientais estão cada vez mais exigentes e requerem reduções substanciais no conteúdo de enxofre em combustíveis para transporte. De acordo com Song (2003), até o final deste decênio os teores esperados de compostos de enxofre nos combustíveis para os Estados Unidos devem ficar em torno de 15 ppm em massa. No Brasil, o teor de enxofre na gasolina, atualmente limitado a 1000 ppm deve ser reduzido a 400 ppm até 2007 e a 50 ppm até 2009, conforme Dauzacker (2003) e Szwarc (2004).

Atualmente as refinarias utilizam o processo de hidrodessulfurização (HDS) para a remoção de compostos de enxofre presentes no óleo cru e nas correntes de refino. Estes são convertidos a H_2S e hidrocarbonetos, em leitos catalíticos de NiMo ou CoMo em condições de altas pressões e temperaturas e elevado consumo de hidrogênio.

A HDS é muito eficiente para remoção de certos tipos de sulfurados, tais como tióis e sulfetos (mercaptanas), mas é menos eficiente para o tiofeno e seus derivados, além de envolver altos custos devido às condições exigidas (Leite, 2002). Assim, a eficiência e viabilidade de utilização deste processo têm sido comprometidas com as especificações mais rigorosas atuais e futuras das regulamentações dos combustíveis de transportes, encarecendo o produto.

No Brasil, o processamento de petróleos mais pesados nos próximos anos é uma realidade, a operação das unidades instaladas exige condições mais severas de temperatura, pressão e consumo de hidrogênio para alcançar níveis desejados de contaminantes no produto final.

Processos alternativos visando à redução de compostos sulfurados presentes em combustíveis vêm sendo pesquisados, buscando-se geração de produtos menos agressivos à natureza e a custos mais baixos que os da HDS. Destaca-se o da adsorção, quer combinado ao hidrotreatamento quer em substituição a este, com a utilização de materiais tais como zeólitas e carvões, que possam adsorver compostos de enxofre (Yang et al., 2003; Rios et al., 2004).

Yang et al. (2002) estudaram a interação de benzeno e tiofeno sobre adsorventes como zeólitas X, Y, USY, e ZSM-5, trocadas com Ag, Cu e Na, assim como carvão ativado e aluminas modificadas, sugerindo haver interação adsorvente-composto sulfurado mediante complexação de moléculas de adsorbatos com elétrons em orbitais π .

Neste trabalho foram preparados dois adsorventes zeolíticos trocados com zinco e níquel, respectivamente, a partir de uma zeólita NaY, que foram caracterizados por análises químicas, texturais e estruturais. Para avaliar suas propriedades como adsorventes, foram realizados estudos cinéticos de adsorção de tiofeno e propanotiol, utilizados como moléculas modelo, representativas dos compostos sulfurados em combustíveis. Como solvente foi utilizado o ciclohexeno e a concentração de enxofre total foi de 1000 ppm.

2. Metodologia

A metodologia utilizada consta da preparação e caracterização dos adsorventes e também do estudo cinético de adsorção realizado com os dois adsorventes zeolíticos preparados e com a zeólita NaY.

2.1. Preparação e Caracterização dos Adsorventes

Foram preparados dois adsorventes monometálicos através do método da troca iônica, partindo-se da zeólita NaY com granulometria de 150-200 mesh e de soluções de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ visando a incorporação de 5% de metal. A troca iônica ocorreu a temperatura de 80 °C e pH entre 4-5 controlado com solução de HNO_3 6% durante 2 horas, sob agitação constante. Após a troca, o material foi filtrado a vácuo e seco em uma estufa a 120°C durante 12 horas. A calcinação foi realizada em mufla a 550° C com rampa de aquecimento de 4 °C por minuto.

Para a caracterização dos materiais preparados foram realizadas análises químicas para determinação do teor dos metais incorporados na zeólita NaY por espectrofotometria, em um Espectrofotômetro de absorção atômica de duplo feixe Varian modelo 1475 Gemini em chama de ar-acetileno para. Medidas de área superficial específica foram realizadas pelo método BET, com adsorção de nitrogênio num equipamento Micromeritics ASAP 2400. Espectros de difração de raios-X de amostras representativas foram obtidos com equipamento D-5000 da Siemens com radiação $\text{CuK}\alpha$ para verificar a estrutura cristalina da zeólita antes e após as trocas iônicas..

2.2. Estudo Cinético de Adsorção

Foi escolhido o método de imersão em sistema de banho finito de líquido para realização desta etapa, utilizando-se 100 mL de soluções de 1000 ppm de enxofre na forma de propanotiol ou tiofeno, em solução de ciclohexeno, em erlenmeyer de 250 mL com tampa de teflon contendo 10 g de adsorvente. O erlenmeyer foi mantido sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente (28°C). Foram retiradas alíquotas de 1 mL para análise no cromatógrafo a gás nos intervalos de tempo de 5, 15, 30, 60, 120, 360, 720 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. As amostras foram filtradas com filtro de 1 micrômetro, Micropore. As alíquotas obtidas no estudo cinético foram analisadas em um cromatógrafo a gás (Varian – CP3800) dotado de um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna de polidimetilsiloxano (30m x 0,25mm x 0,25µm), com uma vazão de 1mL/min, com razão 1/100 e volume injetado de 1µL. Foi usada uma programação linear de temperatura com início a 40 °C por 4,5 minutos, aquecimento a 20 °C/min até 75 °C, depois a 50 °C/min até 250 °C permanecendo neste último estágio por 1,25 minutos.

3. Resultados e Discussões

3.1. Análise Química e Textural

As concentrações de metais incorporados na zeólita NaY, obtidas por espectrofotometria de absorção atômica, são apresentadas na Tabela 1. Houve incorporação bastante satisfatória dos íons metálicos na zeólita NaY o que pode ocorrer provavelmente pelo tamanho dos íons Zn^{2+} (0,74Å) e Ni^{2+} (0,69Å) menores que o do Na^+ (1,02Å). Os teores de metais ficaram próximos dos valores teóricos desejados de 5% para cada metal. A incorporação do níquel e zinco ao suporte zeolítico gerou um aumento na área de microporos, na área de BET na área superficial externa provavelmente devido a desaluminização da zeólita ou a possível retirada de silicatos por níquel e zinco, durante a troca iônica.

Tabela 1. Resultados da análise textural dos adsorventes

Adsorvente	Teor Metal (% em peso)	Área Superficial Específica - BET (m ² /g)	Área de Microporos (m ² /g)	Área Superficial Externa (m ² /g)	Volume de Microporos (cm ³ /g)
NaY	0,0	637,15	631,51	5,64	0,30
ZnO/NaY	5,0	710,84	700,60	10,24	0,33
NiO/NaY	5,31	687,88	639,78	6,66	0,29

3.3. Análise Estrutural

Resultados obtidos pela análise de difração de raios-X são apresentados na Figura 1

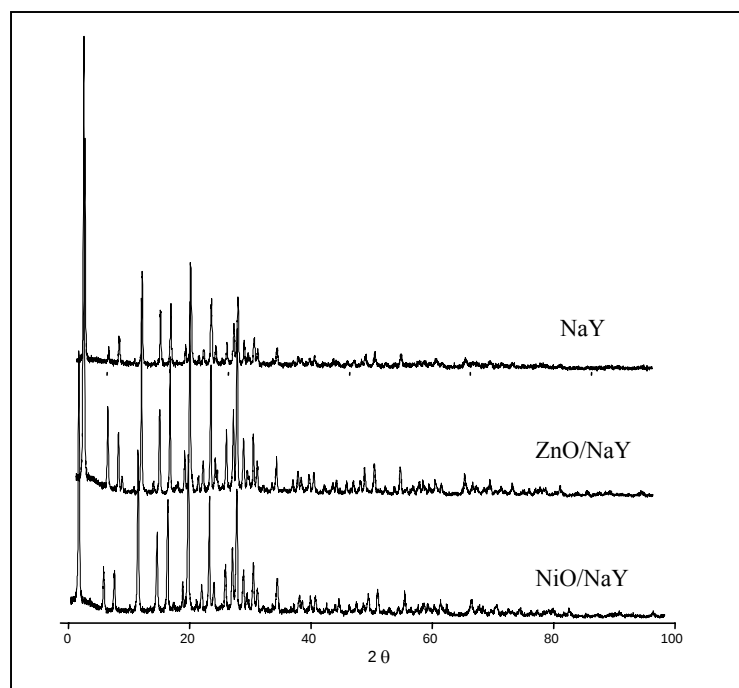


Figura 1. Difratograma de Raio-X dos adsorventes ZnO/NaY, NiO/NaY e para azeólita NaY.

Observa-se que os adsorventes zeolíticos NiO/NaY e ZnO/NaY apresentam picos semelhantes aos da zeólita NaY, comprovando que não houve alteração na estrutura dos adsorventes preparados após incorporação dos metais. O conjunto de picos observados nos ângulos de $2\theta = 14,25^\circ$ a $46,78^\circ$ confirma a presença de silicatos de níquel e alumínio na estrutura do adsorvente zeolítico NiO/NaY. Observa-se também a presença de óxido de alumínio e níquel no adsorvente preparado nos ângulos de $11,16^\circ$ a $71,28^\circ$. Foi verificada a presença do silicatos de zinco nos ângulos de 2θ de $36,29^\circ$ a $94,90^\circ$ para o adsorvente ZnO/NaY.

3.3. Cinéticas de Adsorção de Compostos Sulfurados

A Figura 2 mostra as curvas de cinética de adsorção de propanotiol, ao longo do tempo, em solução de ciclohexeno, para os adsorventes preparados e para a zeólita pura.

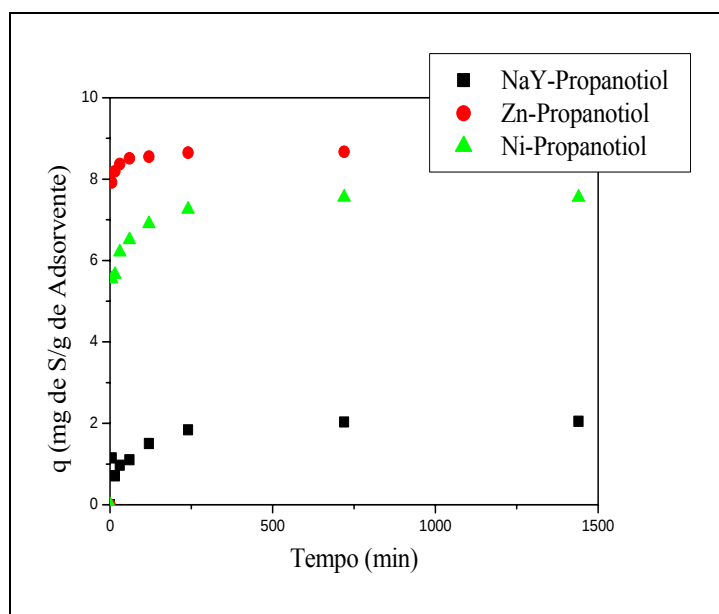


Figura 2. Cinéticas de adsorção de propanotiol em solução de ciclohexeno para a zeólita NaY, e os adsorventes ZnO/NaY e NiO/NaY.

O tempo de equilíbrio de adsorção ocorre em cerca de 250 minutos, nos quais os adsorventes ficam completamente saturados. A capacidade máxima de adsorção da zeólita NaY pura foi de 2,0 mg de enxofre/ g de adsorvente na remoção do propanotiol, utilizando o ciclohexeno como solvente. A adição de 5% em peso de níquel ou zinco via troca iônica levou ao aumento da capacidade máxima de adsorção para 7,5 e 9,0 mg de enxofre por grama de adsorvente, respectivamente.

Resultados similares foram obtidos por Rios et al. (2004) que observaram um aumento na capacidade máxima de eliminação de propanotiol em hexeno de 6 para 10 mg de enxofre por grama de adsorvente, com a impregnação de 5 ou de 20% em peso de óxido de zinco sobre carvão ativo. Estes autores observaram que uma parte do propanotiol é adsorvida e outra é transformada em sulfeto de dipropila.

A Figura 3 mostra as curvas de cinética de adsorção de tiofeno em ciclohexeno para os adsorventes e para a zeólitas NaY.

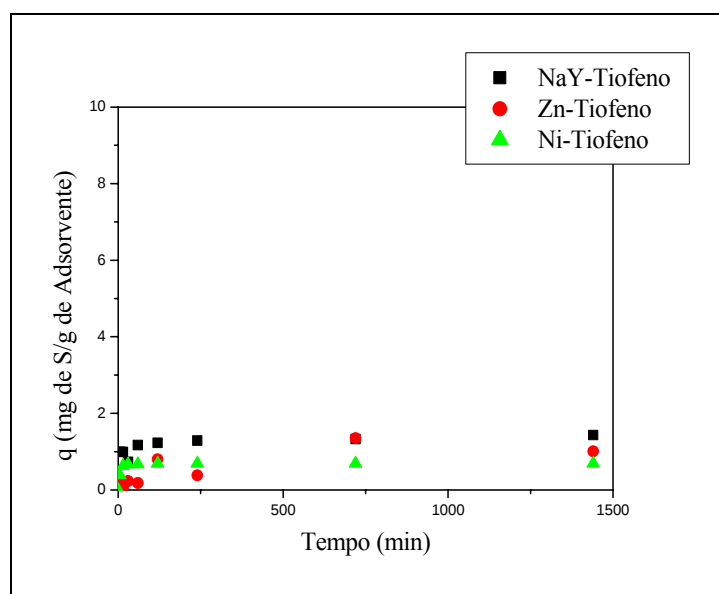


Figura 3. Cinéticas de adsorção de tiofeno em solução de ciclohexeno para a zeólita NaY, e os adsorventes ZnO/NaY e NiO/NaY.

O tempo de equilíbrio de adsorção para a zeólita NaY e ZnO/NaY é muito maior do que para a zeólita NiO/NaY. A capacidade máxima de adsorção da zeólita NaY não modificada foi de 1,4 mg de enxofre/g de adsorvente, sendo um pouco menor do que a capacidade de adsorção de propanotiol (Figura 2). A adição de 5 % em peso de zinco via troca iônica apresentou resultados similares à zeólita NaY pura, com relação à remoção de tiofeno. A troca iônica com 5% em peso de níquel apresentou capacidade de adsorção um pouco inferior à NaY pura. Estes dados mostram que a adição de metais zinco ou níquel à zeólita NaY por troca iônica não melhorou a capacidade de adsorção de tiofeno, ao contrário do observado com a remoção de propanotiol.

Rios et al. (2004) observaram que a impregnação de 20% em peso de óxidos cobre ou de zinco sobre o carvão ativo levou à significativa diminuição da capacidade de adsorção do benzotiofeno. Este fato pode estar associado à alteração da textura do adsorvente, uma vez que foi observada a diminuição para metade do valor do volume de mesoporos após a adição de metais. Este menor volume dificultaria a acessibilidade da molécula de benzotiofeno à superfície do carvão com a presença dos metais. Utilizando-se um carvão impregnado com um menor teor de óxido de cobre (2 ou 4 % em peso), não foi observada diferença significativa na superfície específica e mesoporosidade e a capacidade de adsorção do composto sulfurado foi similar à do carvão ativo puro. Também não foi observada a diminuição do volume de mesoporos. Os dados indicam que o óxido de cobre não tem efeito apreciável sobre o processo de adsorção de benzotiofeno.

Velu et al. (2003), estudaram a adsorção de benzotiofeno e metil-benzotiofeno em n-decano, num total de 510 ppm em peso de enxofre. As capacidades máximas de adsorção para os adsorventes HY, NiHY e ZnHY foram respectivamente 2,7 mg S/g adsorvente, 2,5 mg S/g adsorvente e 2,3 mg S/g adsorvente. Não foi observada influência dos metais na adsorção de benzotiofenos. Estes resultados são similares aos obtidos em nossos experimentos para adsorção de tiofeno nos quais as capacidades de adsorção foram de 1,4 mg de S/g de adsorvente para NaY e um pouco menor para NiO/NaY e ZnO/NaY.

Hernández-Maldonado et al. (2004) prepararam adsorvente Ni/zeólita Y, obtendo 8% em peso de níquel para troca iônica em fase líquida a 153 °C e 12,9% de Ni para troca iônica em fase vapor a 500 °C. Os mesmos autores observaram que a capacidade máxima de adsorção de compostos sulfurados foi igual a 6,8 e 9,2 mg de S por grama de zeólita, respectivamente para as zeólitas trocadas em fase líquida e em fase vapor. Este teste foi realizado com a adsorção de compostos benzotiofeno, dibenzotiofeno e seus derivados ramificados em uma amostra real de diesel. Segundo os autores, a zeólita Y trocada com níquel interage via complexação com elétrons π .

O teor metal incorporado à zeólita NaY obtido em nossos experimentos foi em torno de 5% em peso de Ni ou Zn, sendo inferior aos observados por Hernández-Maldonado. Este fato poderia justificar a baixa capacidade de adsorção de tiofeno observada.

4. Conclusões

A troca iônica de NaY com íons Ni^{2+} ou Zn^{2+} levou a uma incorporação de cerca de 5% em peso de metal, não tendo sido alterada a estrutura cristalina da zeólita nem as áreas específicas. Os testes cinéticos de adsorção mostraram que o desempenho de capacidade de adsorção de propanotiol dos adsorventes decresce da seguinte forma: $\text{ZnO/NaY} > \text{NiO/NaY} > \text{NaY}$. A máxima capacidade de adsorção do propanotiol foi igual a 7 e 9 mg de S/g de adsorvente, respectivamente para o NiO/NaY e ZnO/NaY. A capacidade máxima de adsorção do tiofeno foi muito menor do que na adsorção do propanotiol para todos os adsorventes, com valores em torno de 1,4 mg de S/g de adsorvente.

7. Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP, CNPq, CENPES-PETROBRAS e ANP.

8. Referências

- CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) “Redução do Enxofre no Diesel”, São Paulo, 2000.
 DAUZACKER, E. e PALOMBO, F., Bol. Téc. Petrobras, 2003, 46, 256-269.
 HERNÁNDEZ-MALDONADO, A J; Yang, R T., *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 1081-1089.
 LEITE, F. Anales, 5º Encuentro Sudamericano de Craqueo Catalítico, Maceió, Brasil, agosto 2002.
 RIOS, R V A, SEPULVIDA-ESCRIBANO, A y RODRIGUES REINOSO, F, In *Tecnologia Limpia para el aprovechamiento de olefinas ligeras*, RODRIGUES, A E (Editor), Ediciones CYTED, Porto, 2004, 164 p., p. 154-171.
 SONG, C., *Catal.Today*, 2003,86,211-263.
 SZWARC, A., III Encontro Internacional AFEEVAS, Brasília, 2004.
 VELU, S; MA, X; SONG, C, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 5293
 YANG F. H., YANG R. T., TAKAHASHI A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, 2487-2496, 2002
 YANG, R T; HERNANDEZ-MALDONADO, A J; YANG, F H; *Science*. 2003, 301, 79-81.