

REMOÇÃO DE ENXOFRE VIA DESSULFURIZAÇÃO OXIDATIVA DE GASOLINA SINTÉTICA COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E CATALISADORES DE MOLIBDÊNIO

Anna Carolina Silva de Aguiar¹ (UFPE), Rafael Dantas da Silva¹ (UFPE), José Geraldo Pacheco Filho¹ (UFPE), Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa¹ (UFPE), Wladimir F. de Souza² (Petrobrás/Cenpes)

¹ UFPE – Departamento de Engenharia Química, R. Artur de Sá S/N, CEP: 50740-521 – Recife – PE – Brasil, e-mail: gera@ufpe.br

² PETROBRAS/ CENPES Cidade Universitária, Quadra 7, CEP: 21949-900 - Rio de Janeiro - RJ – Brasil, e-mail: wladimir@petrobras.com.br

As indústrias de petróleo têm investido em novas tecnologias de remoção de enxofre com o intuito de diminuir os gastos e, principalmente, de melhorar o rendimento para atender às novas especificações de remoção para a produção de combustíveis mais limpos. Dentre esses processos, está a dessulfurização oxidativa, que promove uma mudança na polaridade dos compostos sulfurados, facilitando sua separação dos demais compostos através de solventes polares. Este processo está sendo estudado como uma alternativa, principalmente na etapa final da remoção, após a hidrodesulfurização. O objetivo deste trabalho foi investigar a dessulfurização oxidativa de uma gasolina sintética contendo 1000 mg/L de enxofre na forma de DBT (dibenzotiofeno) dissolvido em isotano, com uso de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 30% como oxidante, acetonitrila, etilenoglicol, glicerina e misturas destes como solventes extratores, sobre catalisadores a base de molibdênio. Estes foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), para verificar a existência de estrutura cristalina; pelo método B.E.T., para avaliar a área específica, o tamanho e o volume dos poros; por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para avaliar a morfologia e o tamanho das partículas de catalisadores; e por análises termogravimétricas (TG) para verificar a temperatura necessária para calcinar o precursor dos catalisadores. Os testes catalíticos foram realizados à temperatura ambiente e a 60°C. Os produtos das reações foram analisados por cromatografia gasosa. Dentre os solventes extratores testados, o melhor resultado foi alcançado com a acetonitrila, uma vez que os compostos sulfurados não apresentaram boa solubilidade nos demais solventes testados. Foi realizado um planejamento experimental para otimizar os resultados variando-se as quantidades de acetonitrila, de peróxido e a temperatura de reação. A proporção ideal obtida através da análise do planejamento foi de 1:6 de peróxido para acetonitrila a uma temperatura de 60°C. Além dos testes catalíticos, foram realizados testes de extração do DBT, na ausência de catalisador. Verificou-se que, na presença do solvente e do peróxido, ocorreu a oxidação de uma fração do DBT a DBTS (dibenzotiofeno sulfonado), enquanto que, apenas com a acetonitrila, houve a remoção de 40% do DBT contido no isotano. Nos testes catalíticos, os resultados obtidos foram superiores a 90% de conversão. Em geral, o aumento da temperatura favoreceu uma maior oxidação do composto sulfurado e sua consequente remoção.

Palavras-chaves: dessulfurização oxidativa, dibenzotiofeno, peróxido de hidrogênio, catalisadores de molibdênio

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de reduzir a poluição atmosférica e obter cada vez menos poluente é hoje uma das principais preocupações da maioria dos países do mundo. Dentre os diversos poluentes atmosféricos, o dióxido de enxofre (SO_2) tem recebido atenção especial dos órgãos governamentais mundiais devido à severidade de seus efeitos, quer seja sobre as pessoas, animais ou mesmo sobre a vegetação (da Silva, 2002).

Esta preocupação com o meio ambiente está provocando o surgimento de leis mais rígidas na Europa, nos Estados Unidos e no Brasil, as quais restringem fortemente o teor de enxofre na gasolina e no diesel. Os compostos de enxofre presentes nos combustíveis são principalmente os sulfetos alifáticos, dissulfetos, tiofeno e seus derivados alquilados, benzotiofeno e dibenzotiofenos. Estes compostos têm uma importante contribuição na poluição atmosférica em grandes centros urbanos, quando, em combustão, são transformados em óxidos de enxofre que levam à formação de chuva ácida e de materiais particulados. A legislação dos países desenvolvidos, como os Estados Unidos da América e alguns países europeus, em 2006, limitaram o teor de enxofre a 15 e 10 ppm, respectivamente (McCormick, 2005). No Brasil, a legislação definiu a redução do teor de enxofre no diesel metropolitano para 50 ppm a partir de 2009.

O Brasil apresenta um consumo anual de 40 bilhões de litros de diesel com 500 ppm de enxofre para o diesel metropolitano das grandes cidades e 2.000 ppm de enxofre para o diesel para uso no interior (Brito, 2004). O país produz também 22 bilhões de litros de gasolina com até 1.000 ppm de enxofre (Uller *et al.*, 2003),

provocando, desta forma, uma emissão de 84 mil toneladas de enxofre na forma de gases tóxicos pela queima da gasolina e diesel. Por este motivo, o Brasil segue a mesma tendência dos países desenvolvidos no sentido de reduzir o teor de enxofre nos combustíveis, especialmente no diesel usado nas grandes cidades.

Para minimizar o efeito do enxofre na atmosfera, está em vigor, desde maio de 2006, no Brasil, a Resolução nº 373 do Conama que estipula os teores de compostos sulfurados presentes nos combustíveis em 500 ppm (metropolitano) e 2.000 ppm (interior).

2. REVISÃO DA LITERATURA

Os primeiros trabalhos reportados foram às patentes de oxidação com peróxido catalisado por ácido (Freyermuth, 1961) e a patente da BP Co., sobre métodos de dessulfurização de frações do petróleo de alto peso molecular com oxidação catalítica em presença dos metais platina, paládio, níquel ou vanádio e o peróxido como agente oxidante (BP Co., 1964). O uso de peróxido com ácido foi estudado por diversos autores. Kocal (2001) usou catalisadores de metais do grupo VIB (Cr, Mo) e do grupo VIII (Fe, Co, Ni), suportados em alumina. Rabion (2003) usou o peróxido como agente oxidante em presença de zeólitas Ti-HMS e Ti-beta eliminando 94% do enxofre do querosene. Te (2001) estudou a oxidação de dibenzotiofeno (DBT) em tolueno como solvente modelo, usando peróxido com ácido fórmico ou polioximetais na forma de ácidos de fósforo e tungstênio, semelhante aos trabalhos de Aida (1993). Mei *et al.* (2003) estudaram a oxidação do DBT em tolueno com peróxido e brometo de tetraoctilamônio em presença de catalisador ácido fosfotúngstico e sob efeito de ultrassom, obtendo-se 99% de conversão. Otsuki (2000) trabalhou com oxidação/extração de compostos sulfurados (derivados de tiofeno, derivados de benzotiofenos e derivados de dibenzotiofenos) em gasóleo leve contendo 1,35 % em peso de enxofre e gasóleo de vácuo com 2,17% deste contaminante, os quais foram tratados com uma mistura de H₂O₂ e ácido fórmico e vários solventes - acetonitrila, DMF (N,N-dimetilformamida) e metanol.

Diante destes relatos, constatou-se que a catálise tem um papel dominante no desenvolvimento de processos do tipo “química verde” (Subramanian, 2000; Farrauto, 2000), incluindo tecnologias de minimização de resíduos na fonte, ou seja, antes da produção final dos combustíveis. Dentre as tecnologias alternativas para purificação de combustíveis, as reações de oxidação em frações de petróleo têm sido estudadas em presença de água oxigenada em meios ácidos (Tam, 1990; Zannikos, 1995) ou em presença de ozônio como agente oxidante (Paybarah, 1982). Contudo, estes processos têm mostrado baixa atividade e seletividade e alto custo de catalisador. Outros processos apresentam catalisadores recuperáveis como o ácido fosfotúngstico (Collins, 1997), a gama-alumina (Otsuki, 2000) e o óxido de manganês (Li, 1997). Um outro processo bastante estudado é a oxidação fotoquímica de compostos orgânicos com água oxigenada (Nascimento, 1994; Shiraiishi, 1999; Göb, 1999; Göb, 2000), usando íons ferro em fase homogênea.

Segundo trabalhos recentes, Caero (2005) estudou o processo de oxidessulfurização em hexadecano utilizando o catalisador 10% V₂O₅/TiO₂, o peróxido de hidrogênio como agente oxidante e a acetonitrila como solvente extrator. Os experimentos foram realizados em temperatura entre 303 e 343 K. Concluiu que: a atividade catalítica de oxidação decresce na ordem: DBT > BT (benzotiofeno) > 4-MDBT (4-metil-dibenzotiofeno) > 2-MT (2-metiltiofeno) > 2,5-DMT (2,5-dimetiltiofeno) > 4,6-DMDBT (4,6-dimetil-dibenzotiofeno); a energia de ativação aparente dos compostos sulfurados varia entre 35,3 e 48,4 kJ/mol, e estes valores indicam o decréscimo da reatividade do DBT quando o grupo metil é incorporado. Enquanto a quantidade de agente oxidante favorece o equilíbrio da reação, a água produzida pela decomposição deste agente inibe a reação de dessulfurização, devendo, por este motivo, esta adição ser bem controlada. A remoção de compostos sulfurados presentes no diesel utilizando ODS apresenta resultados de alta eficiência, obtendo-se até 80% de remoção de DBT. A fração de compostos eliminados na fase do diesel, não é totalmente transformada nos sulfonas correspondente, parte é removida por extração durante a reação. Com o processo de extração, é possível remover 20% de 2-MT, 40% de DBT e 2,5-DMT e mais de 50% de 4-MT (4-metiltiofeno) e BT. Em relação a cinética, a reação é uma oxidação de pseudo-primeira ordem, com taxas de reação de 0,41 min⁻¹ para o DBT e 0,14 min⁻¹ para o 4,6-DMDBT à uma temperatura de 343 K.

Caero (2006) estudou a oxidessulfurização do diesel sintético composto basicamente por hexadecano e pelos compostos sulfurados benzotiofeno e dibenzotiofeno, na presença de catalisadores V₂O₅/Al₂O₃ e V₂O₅/TiO₂ nas condições de pressão atmosférica e temperatura de 60°C. Utilizou como agente oxidante o peróxido de hidrogênio ou o terc-butil-hidroperóxido, e como solvente extrator a acetonitrila. Concluiu que, com o catalisador suportado em alumina e o peróxido de hidrogênio como agente oxidante, obteve uma remoção de benzotiofeno na faixa de 90 a 100% e 50% na remoção do DBT. Para o catalisador suportado em titânio, a maior remoção foi obtida utilizando como agente oxidante o terc-butil-hidroperóxido, alcançando em torno de 77% de DBT. Portanto, ficou determinado que a melhor combinação para este estudo seria o catalisador suportado em alumina, utilizando o peróxido de hidrogênio como agente oxidante.

García-Gutiérrez (2006) comparou o processo de dessulfurização oxidativa de compostos sulfurados presentes no diesel comercial mexicano com aproximadamente 320 ppm em peso e em uma solução de heptano

contendo compostos sulfurados como: tiofeno, 2,5-dimetiltiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e 4,6-dimetil-dibenzotiofeno na mesma ordem de concentração. Este estudo foi realizado utilizando o catalisador de Mo/Al₂O₃ preparado no equilíbrio de adsorção, o peróxido de hidrogênio como agente oxidante e a acetonitrila como solvente extrator. Os testes foram realizados com tempo de retenção de 60 minutos, à temperatura de 333 K e à pressão atmosférica, e à proporção de 1:1:0,008 de diesel, acetonitrila e peróxido. Os resultados obtidos para o composto DBT foram de 98,7% de remoção em heptano e 84,6% no diesel.

Ali (2006) estudou a dessulfurização oxidativa do óleo diesel, utilizando o peróxido de hidrogênio na presença de um catalisador ácido à base de ácido fórmico e ácido acético, e a extração dos compostos oxidados foi realizada com o solvente extrator acetonitrila. A ODS (oxidessulfurização) do óleo foi realizada à temperatura de 50°C e à pressão atmosférica, obtendo um percentual de remoção superior a 92%. Ali (2006) também estudou a extração pura dos compostos sulfurados e obteve um resultado de aproximadamente 45% de remoção de enxofre.

3. METODOLOGIA

Os reagentes dibenzotiofeno 98% Aldrich, acetonitrila e isoctano Vetec PA e peróxido de hidrogênio 35% Vetec foram usados sem purificação. O catalisador de molibdênio mássico foi obtido a partir da precipitação do molibdato de amônio em meio ácido seguido de filtração e secagem a 110°C por 16 horas. O óxido de molibdênio foi obtido a partir do catalisador mássico através de calcinação com escoamento de ar a 500°C por uma hora com taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹. O molibdênio suportado foi preparado por impregnação úmida a partir de 200 mL de solução de molibdato de amônio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) Synth PA numa concentração suficiente para obtenção de 1%, 5% e 10% em peso de molibdênio. A solução foi misturada à alumina e colocada sob agitação a 90°C até completa evaporação, seguindo-se uma secagem a 110°C por 24 horas e calcinação igual ao catalisador óxido de molibdênio.

Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X, material em pó, num equipamento SIEMENS D5000 com radiação Cu-k alfa. As análises térmicas dos catalisadores antes da calcinação foram feitas em microbalança TGA 50 da Shimadzu com vazão de nitrogênio de 50 mL.min⁻¹ e taxa de 10°C.min⁻¹. A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em amostra com deposição de ouro em microscópio JEOL JSM 6360. As análises relacionadas com a área superficial específica foram realizadas em equipamento NOVA 2000 da Quartachrome.

O teste catalítico padrão foi realizado num reator de vidro com 10 mL de solução de 1.000 ppm de enxofre “S” na forma de dibenzotiofeno (DBT) dissolvido em isoctano e 3 mL de acetonitrila, 100 mg de catalisador e 0,5 mL de peróxido de hidrogênio a 35%, o que corresponde a uma razão molar H₂O₂/S igual a 24. A carga de isoctano com DBT corresponde a uma gasolina modelo. A análise química do reagente dibenzotiofeno e do produto dibenzotiofeno sulfonado foi feita por cromatografia gasosa em equipamento Varian CP-3800 com detector de ionização de chama. Foi utilizada uma coluna capilar OV-5 de marca Ohio Valley (fase estacionária de 5%-fenil-metilpolisiloxano, de 30 m, com 0,25 mm de diâmetro interno e com espessura do filme de 0,25 µm), com uma vazão de 1 mL/min e razão 1/50, com tempo típico de análise de 12,62 minutos por amostra.

3.2 Aparato Experimental

Os testes catalíticos foram realizados utilizando-se um padrão de 1.000 ppm de enxofre na forma de dibenzotiofeno (DBT) dissolvido em isoctano em três temperaturas distintas: 30, 45 e 60°C. Como agente oxidante foi utilizado o peróxido de hidrogênio (H₂O₂) a 30% e como solvente extrator foi utilizada a acetonitrila.

Nos testes iniciais, 10 mL do padrão de DBT foram adicionados à um erlenmeyer de 50 mL, e 3 mL de acetonitrila. Em seguida foram adicionados 100 mg de catalisador de molibdênio. Adicionou-se 5 mL de H₂O₂ (30%) ao longo da reação, dividindo a quantidade durante a reação, sob agitação, à temperatura ambiente. Deixou-se reagir por 30 minutos e foram tomadas amostras para análise com 1, 3, 5, 10, 20 e 30 minutos de reação.

O sistema reacional (Figura 1) é formado por uma chapa aquecedora, onde é possível o controle da temperatura da reação; e um reator acoplado a um banho térmico para o resfriamento dos vapores produzidos pela reação, possuindo também um condensador.



Figura 1: Sistema Experimental

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização dos Catalisadores

Foram realizadas análises termogravimétricas (TGA) nos precursores dos catalisadores, análise de difração de Raios-X, análise de microscopia eletrônica de varredura, absorção atômica e análises relacionadas com área específica.

4.1.1 Difração de Raios-X

Na Figura 2, são apresentados os difratogramas dos catalisadores, onde se observa que a impregnação de molibdênio não alterou a estrutura pouco cristalina da alumina original. O difratograma do óxido de molibdênio calcinado apresentou picos bem distintos do seu precursor, o molibdênio mássico, indicando uma mudança significativa na estrutura cristalina após calcinação.

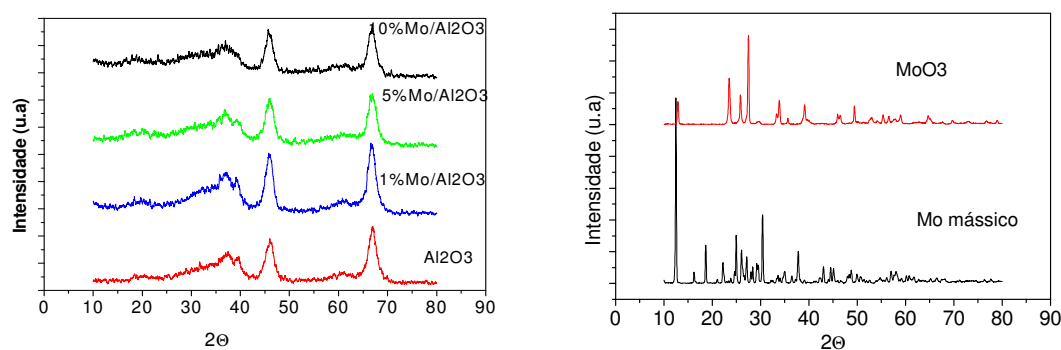


Figura 2: Difratogramas das aluminas suportadas, catalisador molibdênio mássico e óxido de molibdênio.

4.1.2 Absorção atômica

Na Tabela 1, estão apresentados os resultados obtidos através da análise de absorção atômica. Verificamos que os resultados obtidos foram satisfatórios, visto que na preparação dos catalisadores utilizamos um excesso do sal do metal para garantir o mínimo de impregnação que nós desejamos.

Tabela 1: Resultados da Absorção Atômica dos catalisadores de molibdênio suportados

Amostras	C _i	C _f	% Suportado
Branco	0	0,6	0,0
1% Mo/Al ₂ O ₃	5000	101,6	1,0
5% Mo/Al ₂ O ₃	1000	106,0	5,3
10% Mo/Al ₂ O ₃	1000	122,0	12,2

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 3 e 4, são apresentadas as micrografias dos catalisadores mássicos. Observa-se, na Figura 3, que o catalisador de molibdênio mássico apresenta cristais bem definidos, o que está de acordo com sua boa cristalinidade observada no difratograma de raios-X (Figura 2).



Figura 3: Micrografia MEV do Mo mássico, ampliação de 10.000 vezes.

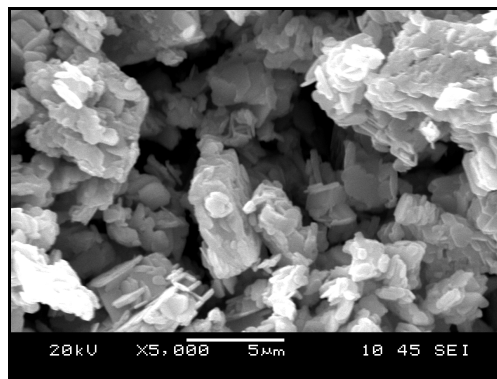


Figura 4: Micrografia MEV do MoO₃, ampliação de 5.000 vezes.

Na Figura 4, observa-se que o catalisador de molibdênio calcinado apresentou aglomerados menos dispersos do que o catalisador não-calcinado.

4.1.4 Área Específica

Na Tabela 2, é possível se verificar que a área específica do catalisador calcinado foi reduzida de forma significativa, indicando aglomeração do catalisador mássico. Esta tabela mostra, ainda, que a área específica diminuiu com a adição de molibdênio sobre a alumina de 1 para 10 % em peso, podendo indicar um bloqueio parcial dos poros da alumina pelo óxido de molibdênio impregnado.

Tabela 2: Resultados de análise da Área Específica, B. E. T.

Catalisador	Área Específica (m ² /g)	Volume dos microporos (cm ³ /g)	Área do microporo (m ² /g)
Mo mássico	11	n.d.	n.d.
MoO ₃	2	0,0004	0,7921
10%Mo/Al ₂ O ₃	152	0,0060	15,8567
5%Mo/Al ₂ O ₃	167	0,0083	20,7991
1%Mo/Al ₂ O ₃	209	0,0073	19,7973
Al ₂ O ₃	196	0,0069	18,8419

n.d. = não detectado

4.1.5 Análises Térmicas

As análises térmicas permitiram constatar que à temperatura de 500°C é suficiente para promover a calcinação de todos os catalisadores preparados neste trabalho.

4.2 Testes catalíticos

Durante a reação, o composto sulfurado é removido pelo solvente polar onde ocorre a reação de oxidação na presença de peróxido. Portanto, o solvente tem um papel importante no processo de remoção de enxofre (Ramirez-Vesdusgo, 2003). Na Tabela 3, é mostrada que a extração de DBT com acetonitrila pura foi de 46,2% a 30°C e praticamente não mudou a 60°C, ambas com relação gasolina-modelo/acetonitrila igual a 3,3 vol./vol. Este resultado está de acordo com o obtido por Caero *et al.* (2005), que observou remoção de 35% de DBT com relação diesel sintético/acetonitrila igual a 1,0 vol./vol. Contudo, a extração de DBT com acetonitrila em presença de peróxido diminuiu a taxa de extração para cerca de 5%. Resultado similar foi observado por Caero *et al.* (2005), que observaram que a adição de água na acetonitrila diminui a oxidação de DBT. Observa-se ainda, na Tabela 4, que a reação com peróxido puro, sem acetonitrila resultou em nenhuma extração de DBT, confirmando a importância do solvente para promover a transferência de massa do composto sulfurado da fase oleosa (isotano) para a fase polar (acetonitrila), onde está o agente oxidante.

Por outro lado, a taxa de remoção de dibenzotiofeno em diferentes tempos de reação de oxidação com peróxido não apresentam influência no percentual de enxofre removido quando trabalhamos a 60°C. O catalisador de molibdênio mássico apresentou remoção de dibenzotiofeno de 56% em 30 minutos de reação e aumentou para 84,5% em 60 minutos de reação. O aumento da temperatura para 60°C aumentou a taxa de remoção para 99,9% e o tempo de reação não teve influência sobre a remoção de enxofre.

Tabela 3: Taxa de remoção de dibenzotiofeno para reação com 1000 ppm de S (dibenzotiofeno) em isotano, relação isotano/acetonitrila 10/10 mL, 100 mg de catalisador.

Catalisador	Temperatura 30°C		Temperatura 60°C	
	30 min	60 min	30 min	60 min
Acetonitrila pura	46 %	-	45 %	-
Peróxido puro	0 %	-	-	-
Acetonitrila+H ₂ O ₂	5 %	-	3 %	-
Mo mássico	56 %	84 %	100 %	100 %
MoO ₃	28 %	30 %	100 %	100 %
1%Mo/Al ₂ O ₃	29 %	29 %	23 %	24 %
5%Mo/Al ₂ O ₃	26 %	28 %	37 %	41 %
10%Mo/Al ₂ O ₃	26 %	26 %	40 %	34 %

Lydon *et al.* (1987) observaram a formação do complexo oxodiperóxido de molibdênio MoO(O₂)₂. Os resultados do catalisador mássico observados neste trabalho indicam que pode ter havido a formação de um complexo de peróxido com molibdênio em acetonitrila devido à sua atividade muito mais alta para remoção do dibenzotiofeno do que com o peróxido puro ou peróxido com acetonitrila. Outro fato importante foi que uma parte do catalisador mássico passou para uma forma líquida amarela solúvel em acetonitrila. Estes dados são similares aos obtidos na literatura, onde se observou uma maior atividade para oxidação de sulfetos com uso do complexo molibdênio peroxo bis-sulfóxido (Samatov, 2006) e com o uso de complexos oxo-diperóxido de molibdênio dissolvidos em dicloroetano (Campestrini, 1988).

Na Tabela 3, analisando o catalisador óxido de molibdênio calcinado, observa-se uma taxa de remoção de enxofre em torno de 30% a 30°C, que é menor do que o catalisador mássico não-calcinado. A taxa de remoção aumentou para 99,9% a 60°C. É possível que o aumento da temperatura tenha levado à formação do oxodiperóxido de molibdênio, MoO(O₂)₂, explicando a elevada taxa de remoção de enxofre observada com o catalisador óxido de molibdênio calcinado.

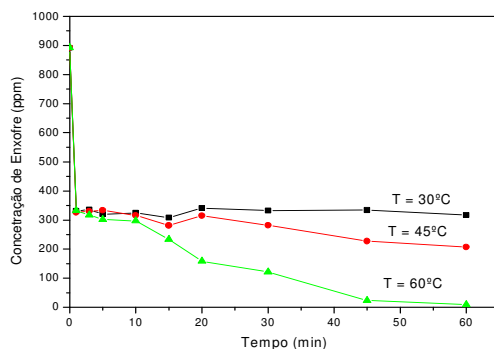


Figura 5: Redução da concentração de Enxofre na fase isoctano *versus* tempo.

Após a verificação de que o catalisador de molibdênio calcinado apresentou o melhor resultado, foi realizado o teste cinético (Figura 5) nas três temperaturas estudadas, confirmando assim a eficiência na remoção do enxofre na temperatura mais elevada. Verifica-se que a remoção nos primeiros 10 minutos não apresenta diferença em ambas as temperaturas e que a partir deste tempo há uma significativa queda na concentração de enxofre quando se trabalha a uma temperatura mais elevada.

Também é mostrado nesta Tabela 3 o desempenho dos catalisadores suportados em alumina. A adição de 1% de molibdênio sobre alumina levou a uma taxa de remoção de enxofre de 28,6% em 60 minutos de reação. O aumento da temperatura reduziu levemente a taxa de remoção, o que se pode atribuir a erro experimental. Os resultados de remoção de enxofre a 30°C não mudaram muito com o aumento do teor de molibdênio impregnado de 1 para 5 e 10% em peso. A 60°C, houve um aumento da taxa de remoção para valores entre 34 e 40% nos catalisadores com 5 e 10% de molibdênio.

4.2.1 Testes catalíticos com outros solventes extratores

Foram feitos testes catalíticos com novos solventes polares utilizando o catalisador mássico de molibdênio à temperatura ambiente. Os solventes testados foram glicerina, etilenoglicol, etanol, ácido acético, metanol, água e a acetonitrila. Alguns dos solventes foram testados puros e outros numa mistura de dois solventes a 50% em volume. Os resultados destes testes são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Testes catalíticos com novos solventes utilizando o catalisador ppt Mo.

<i>Solvente</i>	% DBT extraído p/ a fase polar	% DBT convertido p/ DBTS	% total de S extraído do isoctano
Glicerina	0	0	0
Etilenoglicol	0	26	26
Acetonitrila + Etilenoglicol	0	12	12
Acetonitrila+ ac.acético	0	4	4
Água	0	6	6
Água+etanol	0	3	3
Acetonitrila+metanol	0	6	6
Acetonitrila	0	100	100

Através dos resultados mostrados na Tabela 4, pode-se observar que o etilenoglicol proporcionou a extração de 25,60% de enxofre da fase isoctano, sendo extraído na forma de DBTS, e que a acetonitrila apresentou o melhor resultado, com 100% de extração do DBT, sendo extraído na forma de DBTS.

4.2.2 Planejamento Experimental

Visando compreender melhor o comportamento do catalisador mássico, foram realizados experimentos de oxidação de DBT com o catalisador óxido de molibdênio, seguindo um planejamento fatorial, variando-se a quantidade de acetonitrila de 1,5 a 5,0 mL e a quantidade de peróxido de 0,25 a 0,75 mL.

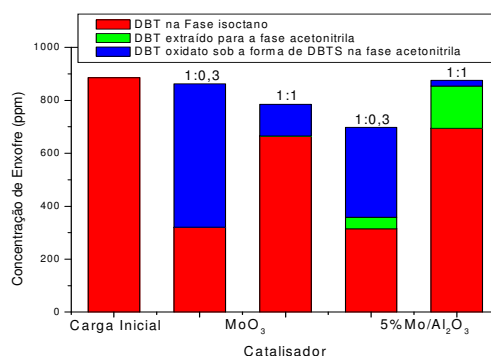


Figura 6: Variação da quantidade de Acetonitrila

O melhor resultado de remoção de enxofre foi obtido para uma relação gasolina modelo/ acetonitrila igual a 1,0 vol./vol., relação acetonitrila/ peróxido igual a 20,0 vol./vol, desta maneira posso afirmar que a quantidade de peróxido existente encontra-se em excesso, garantindo uma maior oxidação do DBT em DBTS.

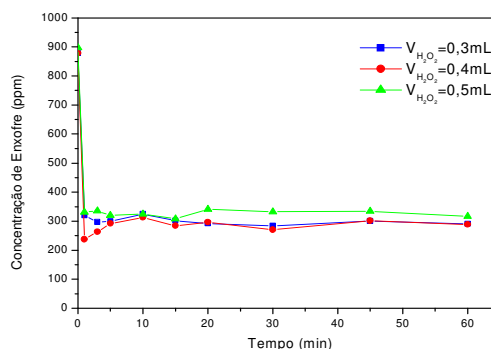


Figura 7: Variação da quantidade de peróxido de hidrogênio

5. CONCLUSÃO

Os catalisadores mássicos de molibdênio não-calcinado e calcinado apresentaram estrutura cristalina bem definida. A calcinação reduziu a área específica de 11 para 2 m².g⁻¹. A impregnação de molibdênio à gama-alumina não alterou o difratograma original da alumina que apresentou baixa cristalinidade, como esperado, visto que a alumina é amorfa e o percentual de impregnação é pequeno. O aumento do teor de molibdênio impregnado reduziu levemente a área específica. A extração de dibenzotiofeno (DBT) do isoctano com uso do solvente acetonitrila pura foi de 46,2% a 30°C e praticamente não mudou a 60°C, ambas com relação gasolina modelo/acetonitrila igual a 3,3 vol./vol. A extração e oxidação de DBT com acetonitrila em presença de peróxido diminuiu a taxa de extração para cerca de 5%, provavelmente devido à redução da solubilidade do DBT na acetonitrila em presença do peróxido aquoso. O catalisador de molibdênio mássico apresentou remoção de dibenzotiofeno de 56% em 30 minutos de reação e aumentou para 84,5% em 60 minutos de reação. O aumento da temperatura para 60°C aumentou a taxa de remoção para 99,9%. Este ótimo resultado, em comparação com 5% de remoção com peróxido sem catalisador, indica uma possível formação do complexo oxodiperóxido de molibdênio MoO(O₂)₂ em solução de acetonitrila, conforme observado na literatura. O catalisador óxido de molibdênio calcinado apresentou taxa de remoção de enxofre de 30% a 30°C e 99,9% a 60°C, indicando também uma possível formação do complexo de molibdênio a 60°C. A impregnação de molibdênio sobre alumina nas concentrações de 5 e 10% levou a uma taxa de remoção de enxofre 34 e 40% nos catalisadores. Na oxidação de DBT com o catalisador mássico de molibdênio, a taxa de remoção de enxofre foi mais elevada nas regiões de maior quantidade de acetonitrila e também de alta quantidade deste solvente. Desta maneira, concluímos que as

melhores condições de trabalho para o catalisador óxido de molibdênio se encontra a uma temperatura de 60°C, reação isoctano/ acetonitrila de 1:1 vol./vol. e acetonitrila/peróxido 1:20vol./vol.. Os resultados deste trabalho mostram que catalisadores a base de molibdênio podem ser promissores para a obtenção de diesel e gasolina com ultra baixo teor de enxofre para atender à legislação atual dos EUA e Europa e a legislação brasileira no futuro próximo.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Física da UFPE pela realização das análises de raios-X e MEV, ao ITEP (Instituto Tecnológico de Pernambuco) por análises de caracterização, à CAPES, FINEP CNPq e PETROBRAS pelo apoio financeiro.

7. REFERÊNCIAS

- AIDA, T. et al, "Method of recovering organic sulfur compound from liquid oil", EP 0,565,324 A1, 1993
- ALI, M. F.; AL-MALKI, A.; EL-ALI, B.; MARTINIC, G.; SIDDIQUI, M. N.. Deep desulphurization of gasoline and diesel fuels using on-hydrogen consuming techniques. **Fuel** 85 (2006) 1354 – 1363..
- BP CO., THE BRITISH PETROLEUM COMPANY, Desulphurisation of Hydrocarbon of Materials, US 94932, 1964
- BRITO, MARCELLO; Biodiesel: o caminho certo, **O Estado de S.Paulo**, 09/06/2004.
- CAERO, L. C.; HERNÁNDEZ, E.; PEDRAZA, F.; MURRIETA, F.; 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 (2005) 564 – 569
- CAERO, L. C.; NAVARRO, A.; JORGE, F.; GUTIÉRREZ-ALEJANDRE, AÍDA; Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts Part II. Effect of oxidation and nitrogen-compounds on extraction-oxidation process; **Catalysis Today** 116 (2006) 562 - 568.
- CAMPESTRINI, S.; CONTE, V.; DI FURIA, F.; MODENA, G. Metal Catalysis in Oxidation by Peroxides. 30.' Electrophilic Oxygen Transfer from Anionic, Coordinatively Saturated Molybdenum Peroxo Complexes **J. Org. Chem.** 1988, 53, 5721-5724.
- COLLINS, F. M.; LUCY, A R; SHARP, C; Oxidative desulphurization of oils via hydrogen peroxide and heteropolyanion catalysis; **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 117(1997) 397-403
- CORMA, A., IGLESIA M., SANCHEZ F., Large pore Ti-zeolites and mesoporous Ti-silicalites as catalysts for selective oxidation of organic sulfides. **Catalysis. Letter.** 1996, 39, 153.
- CORMA, A.; DOMINE, M. E.; MARTINES SANCHEZ, C.; Method of oxidising sulphur compounds present in gasoline, kerosene and diesel fractions, WO03/044129 A1, 2003.
- DA SILVA, M. G. C., GIMENES, M. L., AQUINO, A.D., BARBOSA, C. M. B. M, E MEDEIROS, S. H. W., Adsorção de SO₂ em Leito Fluidizado de Zeólita, *Cd-room Anais do Cong. Bras. Eng. Quím. - COBEQ*, Natal-Brasil, 2002.
- FREYERMUTH, HARLAN B. et al; Production of Sulfoxides and sulfonas, US Patent 3,006,963, 1961
- KOCAL, J.A., UOP LLC; Process for the desulfurization of a hydrocarbonaceous oil, USP nº 6,277,271, 2001
- LYDON, J.D., SCHWANE, L.M., THOMPSON, R.C., Equilibrium and Kinetic Studies of the Peroxo Complex of Molybdenum(VI) in Acidic Perchlorate Solution. **Inorganic. Chemical.** 1987, 26, 2606-2612.
- McCormick, B. Effects of Biodiesel on Pollutant Emissions. National Renewable Energy Laboratory Report. Golden, Colorado. , 2005. <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/nprf/publications.html>.
- MEI, H., MEI, B.W., YEN, T.F.. A new method for obtaining ultra-low sulfur diesel fuel via ultrasound assisted oxidative desulfurization **Fuel**, 82, 2003, 405-414.
- OTSUKI, S; NONAKA, T; QIAN, WH; ISHIHARA, A; KABE, T. J., Japan Petrol., Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction; **Energy & Fuels** 14 (2000) 1232-1239.
- PAYBARAH, Ali, BONE, R. L; CORCORAN, W. H. Selective oxidation of dibenzothiophene by peroxybenzoic acid formed in situ. **Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.**; 1982; 21(3) pp 426 – 431.
- PERGHER, S. B. C.; CORMA, A.; FORNÉS, V. Preparación y propiedades de una arcilla montmorillonita pilareada com polihidroxicações de alumínio. **Química Nova**, 22, 649, 1999.
- RABION, A.; FAJULA, F.; BERNARD, J.; HULEA, R. V., Method for desulphurizing thiopene derivatives contained in fuels, US 2003/0102252, 2003.
- RAMIREZ-VERDUZCO, L. F., TORRES-GARCIA, E., GOMEZ-QUINTANA, R., GONZALES-PENA, V., MURRIETA-GUEVARA, F., Desulfurization of diesel by oxidation/extraction scheme: influence of the extraction solvent. **Catalysis Today**, 2004, 98, 289–294.

ANP, Resolução nº 15 de 17/07/2006

CONAMA, Resolução nº 373 de 09/05/2006.

SAMATOV, P. P., DZHEMILEV, U. M.; SHARIPOV, A. K., Oxidation of Sulfides in Petroleum Diesel Fraction with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Molybdenum Compounds. **Journal Petroleum Chemistry**, 2006, 46, 439-441

SHARIPOV, A.K., NIGMATULLIN, V.R., Removal of sulfur from hydrotreated diesel fuel. **Chemistry and Technology of Fuels and Oils**, 41, 2005, 225-229.

TAM, P. S., KITTRELL, J. R.; ELDRIDGE, J. W. Desulfurization of fuel oil by oxidation and extraction. 1. Enhancement of extraction oil yield. **Ind. Eng. Chem. Res.**; 1990; 29(3) pp 321 - 324;

TE, M.; FAIRBRIDGE, C.; RING, Z., Oxidation reactivities of dibenzothiophenes in polyoxometalate/H₂O₂ and formic acid/H₂O₂ systems. **Applied Catalysis A: General** 219 (2001) 267-280,

ULLER, A., PEREIRA, R., COHEN, B., MENDES, M., T. RODRIGUES, H. Projeto CTPETRO Tendências tecnológicas. Nota técnica 07: Capacidade Inovativa do Segmento Refino, 2003.

VASSEL, K. A.; ESPENSON, J.H. Oxidation of Organic Sulfides by Electrophilically-Activated Hydrogen Peroxide: The Catalytic Ability of Methylrhodium Trioxide. **Inorganic Chemical**. 1994, 33, 5491-5498.

WANG, D. H., QIAN, E.W.H., HIROSHI, H. A.; OKATA, K, ISHIHARA, A., KABE, T., Oxidative desulfurization of fuel oil: Part I. Oxidation of dibenzothiophenes using tert-butyl hydroperoxide. **Applied Catalysis A: General**, 2003, 253, 91-99.

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

SULFUR REMOVAL BY OXIDATIVE DESULPHURISATION OF SYNTHETIC GASOLINE WITH HYDROGEN PEROXIDE ON MOLIBDENIUM CATALYSTS

Petroleum industries have been invested to have new technologies for sulfur removal of gasoline and diesel to attend recent mandates of ultra-low sulfur in fuels at low cost. A promising process for sulfur removal is oxidative desulphurization which oxidize sulfur compounds sulphones, increasing their polarity. Sulphones can be easily separated from fuel by solvent extraction. This process can be useful after hydrodesulphurization of fuels to decrease sulfur content from 500 ppm to as low as 10 ppm. The main of this work was to study oxidative desulphurization of a synthetic gasoline containing 1.000 mg.L⁻¹ of sulfur as dibenzothiophene (DBT) in isooctane, using hydrogen peroxide as oxidant on molybdenum oxide catalyst. Catalysts were prepared from ammonium molybdate. Catalysts were characterized by X-ray diffraction, BET specific surface area, scanning electron micrograph and thermogravimetry analysis. Reaction experiments were done at 30, 45 and 60 °C, with hydrogen peroxide (H₂O₂) 30 vol. %, using different solvents to for extraction of sulfur reaction products. Products were analyzed by chromatography with flame ionization detector. Results show that pure extraction of DBT from isooctane with acetonitrile was 40%. Best rates of sulfur removal were obtained using acetonitrile as extraction solvent and with H₂O₂/ acetonitrile ratio equal to 1:6 at 60 °C. Removal rate of sulfur was higher than 90% and all DBT were converted to dibenzothiophene sulphone (DBTS).

Keyword: Oxidative Desulphurization, Gasoline, Hydrogen Peroxide ...

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.