

DESSULFURIZAÇÃO DA MISTURA COMBUSTÍVEL CICLOHEXENO-PROPANOTIOL UTILIZANDO ADSORVENTES DO TIPO Me/AIPO'S

Jailson Arruda de Araújo¹ (Universidade Federal de Campina Grande), Francisco K. G. dos Santos (Universidade Federal de Campina Grande), Celmy M.B.M. Barbosa (Universidade Federal de Pernambuco), Maria Wilma N.C. Carvalho² (Universidade Federal de Campina Grande)

¹Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande - PB, Tel: (83) 3310 1518 - e-mail: jailct@yahoo.com.br

²UFCG/CCT/UEAQ - e-mail: wilma@deq.ufcg.edu.br

Dessulfurização de combustíveis está recebendo grande atenção da comunidade científica devido ao alto teor de enxofre presente nos combustíveis, sobretudo a gasolina e diesel. Deste modo, a busca por novas tecnologias de redução de teores de enxofre tem se intensificado devido à exigência de um maior controle na emissão de poluentes, sobretudo os óxidos de enxofre e nitrogênio. Pois trata-se de elementos responsáveis por problemas de corrosão nas partes metálicas dos veículos e pela emissão de gases poluentes além de serem os principais responsáveis pela formação da chuva ácida. Muito embora ainda não exista uma legislação específica em vigor, a Agência Nacional do Petróleo-ANP lançou como propostas para as especificações para a gasolina brasileira, valores que seguem a tendência mundial, dentre essas destaca-se uma redução da concentração em torno de 50ppm de enxofre na gasolina para o ano de 2009. Logo, como a tecnologia atual, hidrodessulfurização-HDS, para redução da quantidade de enxofre das correntes de nafta é acompanhada pela perda da octanagem já que o processo satura as olefinas presentes nas correntes, existe um forte incentivo econômico e técnico para desenvolver processos efetivos de redução de enxofre em condições amenas de pressão e temperatura. Diante disso, mostram-se promissores, processos cujo princípio é a adsorção, o qual pode tratar elevados volumes de combustíveis sem alterar demasiadamente as suas características, pois a remoção do enxofre se daria seletivamente sem dano a octanagem. Deste modo, este trabalho teve por objetivo a preparação de adsorventes capazes de removerem o enxofre da mistura combustível modelo (ciclohexeno/propanotiol) em temperatura e pressão ambiente e submetê-los a testes adsorptivos com o propósito de analisar seus desempenhos. Assim, foi sintetizada uma peneira molecular da família dos aluminofosfatos, o AIPO-VPI-5, cujo diâmetro de poro é de 12Å. Esta abertura de poro dá ao material um considerável potencial na separação de moléculas grandes. Após síntese, estas peneiras moleculares foram impregnadas com os metais zinco e níquel com a finalidade de aumentar a capacidade de adsorção, pois trata-se de metais com elevada afinidade para com o enxofre. A fase pura VPI-5 foi confirmada pela análise de difração de raios-X (DRX) e o teor de zinco impregnado foi analisado pela espectrometria de absorção atômica. De acordo com os resultados, o estudo cinético revelou que o melhor adsorvente para a remoção de enxofre da mistura foi o adsorvente impregnado com zinco a 7,3% o qual apresentou uma capacidade adsorptiva no equilíbrio em torno de 3,5 mg de enxofre por grama de adsorvente.

Adsorção, cinética, enxofre, VPI-5

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho realizou-se o desenvolvimento de um adsorvente ainda pouco explorado pela literatura, mas capaz de remover os compostos sulfurados de uma mistura combustível. Trata-se de uma peneira molecular do tipo aluminofosfato (AIPO) que após ter sido sintetizada foi dopada por impregnação com dois diferentes tipos de metais (Zn e Ni). Depois da etapa de caracterização os adsorventes foram submetidos a testes adsorptivos a fim de se analisar as capacidades adsorptivas de cada um. A família a que pertencem esses materiais foi sintetizada pela primeira vez no início da década de 80, recebendo o nome genérico de AIPO. Os materiais porosos pertencentes a essa classe possuem propriedades estruturais semelhantes às zeólitas e por esse motivo, muitos os denominam de zeolitóides. Além disso, a rede cristalina dos AIPO's é formada por tetraedros alternados de $(\text{AlO}_4)^-$ e $(\text{PO}_4)^+$ resultando numa rede tridimensional eletricamente neutra. Assim, buscaram-se materiais cuja principal função seja remover seletivamente compostos de enxofre em cargas orgânicas que os contenha, já que devido aos elevados teores de enxofre nos petróleos, os derivados também apresentam concentração elevada desse elemento, o que gera a necessidade de tratamentos adicionais para que sejam enquadrados dentro das especificações exigidas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

A qualidade do petróleo mundial tem se deteriorado muito nos últimos anos. Se por um lado a matéria-prima está se tornando mais pesada e com mais teor de enxofre, por outro, a demanda por derivados leves/médios

(gasolina e diesel) e com teores de enxofre cada vez mais reduzidos vem aumentando. Estas restrições forçam a indústria do petróleo a investir em unidades de refino mais complexas para atender a estas especificações. Por isso, o processamento do fundo de barril é, atualmente, o estágio central das operações de refino. Existe um número crescente de unidades em construção no mundo destinadas ao processamento de resíduos (TAVARES, 2005). Assim, para a produção da gasolina com 400ppm de enxofre, prevista pela ANP para 2007, será necessária a remoção parcial do enxofre através da hidrodessulfurização (HDS) de nafta craqueada, que, entre outras conseqüências também pode acarretar uma redução indesejável na sua octanagem. Além disso, o impacto no esquema de refino aumentará ainda mais com a posterior redução do enxofre da gasolina para 50ppm, proposta pela ANP para 2009 (Dauzacker et al, 2003). Logo, como a tecnologia atual para diminuição da quantidade de enxofre das correntes de nafta é acompanhada pela perda da octanagem já que o processo satura as olefinas presentes nas correntes (BAL, 2002); existe um forte incentivo econômico e técnico para desenvolver técnicas efetivas de redução de enxofre, usando-se condições amenas, como por exemplo, pressões baixas e temperaturas de até 75°C (WISMANN et al., 2003).

A questão ambiental se coloca como fundamental na atividade industrial em todo o mundo, com particular ênfase na indústria de petróleo, potencialmente muito agressiva ao meio ambiente. As refinarias de petróleo são fontes de poluição aérea, emitindo, principalmente, compostos aromáticos, material particulado, óxidos nitrogenados, monóxido de carbono, ácido sulfídrico, dióxido de enxofre. Suspeita-se que algumas dessas substâncias causem câncer e problemas reprodutivos, além de agravar certas doenças respiratórias, tais como asma. As emissões podem ser provenientes de vazamentos de equipamentos, processos de combustão a altas temperaturas, aquecimento de vapor e de outros fluidos e transferência de produtos (TAVARES, 2005).

Clericuzi (2003) pesquisou a remoção de enxofre da gasolina em coluna de leito fixo, utilizando adsorventes zeolíticos com dois diferentes teores de zinco (0,5 e 5%) e um adsorvente comercial, o Selexsorb. Esses materiais foram peletizados e colocados numa coluna em escala de laboratório. Além disso, foi utilizada uma gasolina sintética contaminada pelo composto sulfurado, o propanotiol. Os resultados mostraram que os adsorventes Zn (0,5%)Y e Zn (5%)Y foram mais eficientes do que o Selexsorb e aparentemente o de maior teor de zinco superou todos os demais.

Zhang et al, (2005) investigaram a dessulfurização profunda da gasolina para aplicações em células a combustível, as quais requerem um combustível muito limpo em enxofre para que não ocasione o envenenamento dos catalisadores que compõem a mesma. Nesse estudo foi utilizado o adsorvente Zn-Fe-O/Al₂O₃ impregnado com quatro teores diferentes de cério. Através dos experimentos realizados num reator de leito fixo, foi possível observar que o melhor teor de cério na forma de CeO₂ impregnado foi o de 2,5%. Além disso, confirmou-se que a adição desse elemento ao adsorvente favorece o processo adsorptivo. Também foi realizado um estudo sobre a regeneração dos adsorventes, indicando que as condições favoráveis seriam a 250°C com uma mistura de gás contendo 6,0 vol% de vapor + ar e 2400mL/h.mL de velocidade espacial. Após caracterização por DRX, SEM e BET, verificou-se que não houve diferença significativa entre os adsorventes novos e os regenerados quanto à estrutura dos mesmos.

Ma et al. (2002) desenvolveram um adsorvente (A-1) para a dessulfurização por adsorção seletiva de combustíveis (gasolina, diesel e de aviação), destinando-os para uso em células a combustível. Os resultados indicaram que o adsorvente a base de metal de transição era capaz de remover os compostos sulfurados, até mesmo os de difícil remoção (refratários). Esse processo foi chamado de SARS- Selective Adsorption for Removing Sulfur, operado a temperatura ambiente e a baixas pressões e sem uso de hidrogênio. Além disso, foi proposto um novo processo integrado, combinando a adsorção seletiva (unidade SARS) e hidrodessulfurização da fração concentrada (unidade HDSCS).

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes

Os reagentes utilizados na síntese foram:

- Pseudoboehmita, (Alumina G-250, HDT02/001).
- Ácido orto-fosfórico 85%, Merck
- Cloreto de zinco e nitrato de níquel, Merck
- Água deionizada
- Dipentilamina 99%, Aldrich

3.1.2 Síntese da VPI-5

A síntese do AlPO-VPI-5 foi baseada na metodologia proposta por (SILVA, 2000). Para tanto, inicialmente pesou-se a pseudoboehmita (13,91g), dispersando-a em água deionizada (51,52mL) sob agitação, em seguida acrescentou-se o ácido ortofosfórico (12,12mL), gota a gota, permanecendo a mistura sob agitação por 2 h, após esse tempo juntou-se o direcionador de estrutura (dipentilamina, 19mL) vagarosamente, por fim deixou-se a

mistura por mais 2 h de agitação; sendo o gel resultante acondicionado em copos de teflon e esses em autoclaves de aço inoxidável. Seguiu-se, então, uma etapa de cristalização realizada em estufa a 130°C com tempos variando de 3 até 24h. Passado esse tempo o material foi lavado com álcool e água deionizada, obtendo-se uma fase sólida por meio de centrifugação.

Os adsorventes foram dopados por impregnação ao ponto úmido sob a forma de pó, de acordo com (BARBOSA, 2001). Para tal, inicialmente foi determinado o volume de poro aparente pesando-se uma amostra de VPI-5, gotejando-se água deionizada até atingir o ponto úmido. Foram utilizadas soluções de cloreto de zinco e nitrato de níquel como precursoras dos metais.

4. RESULTADOS

4.1 Difração de Raios X

As análises de difração de raios X foram realizadas em um equipamento D-5000 da Siemens, no laboratório de raios-X do Departamento de Física da UFPE. Foi utilizado o método do pó, compactando-se a amostra em lâmina de vidro, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$. A velocidade do goniômetro foi de 2°/min, com faixa de varredura 2θ de 0 a 40°.

As Figuras 1, 2, 3, 4, 5 apresentam os difratogramas das amostras sintetizadas nos tempos de cristalização 3, 5, 8, 22 e 24 h respectivamente. Analisando esses difratogramas verifica-se que foi obtida a fase pretendida com excelente cristalinidade e que a amostra com 22 h foi a que apresentou picos mais intensos revelando o material de melhor cristalinidade. Esta amostra foi, então, admitida como padrão de cristalinidade 100%.

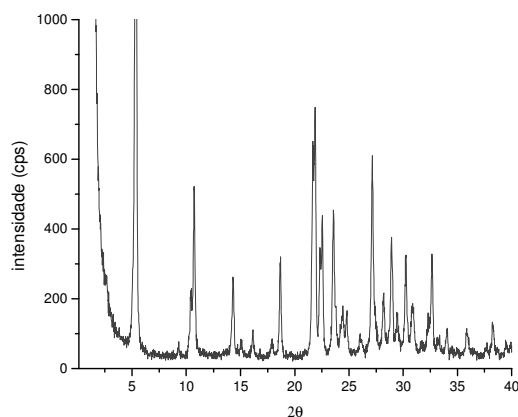


Figura 1: Difratograma da amostra sintetizada com 3h de cristalização

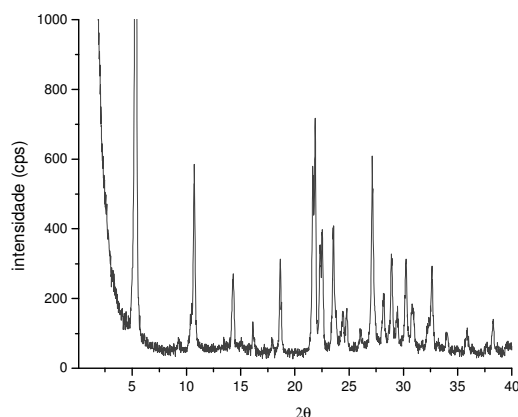


Figura 2: Difratograma da amostra sintetizada com 5h de cristalização

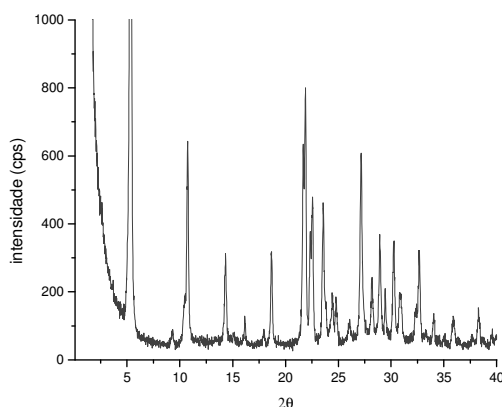


Figura 3: Difratograma da amostra sintetizada com 8h de cristalização

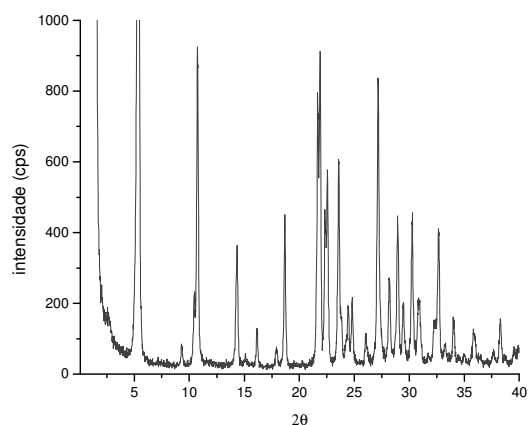


Figura 4: Difratograma da amostra sintetizada com 22h de cristalização

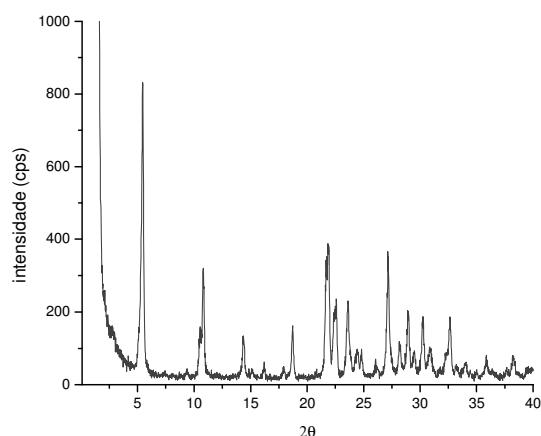


Figura 5: Difratograma da amostra sintetizada com 24h de cristalização

4.2 Estudo da cristalinidade do AlPO-VPI-5

A influência do tempo de cristalização sobre a cristalinidade das amostras pode ser observada fazendo-se um estudo de intensidade relativa tomando-se as intensidades dos picos característicos de cada amostra e as respectivas intensidades da amostra padrão. Para isso, tomou-se a seguinte equação:

$$I(\%) = \frac{\text{Intensidade(amostra)}}{\text{Intensidade(pad\~{r}ao)}} \cdot 100 \quad (1)$$

Assim, tomando-se a intensidade dos picos em $2\theta = 5,34^\circ$; $10,72^\circ$; $21,88^\circ$; $27,14^\circ$; $32,64^\circ$ (picos característicos da fase VFI) de cada amostra e as respectivas intensidades da amostra padrão, sendo esta escolhida como aquela que apresentou o melhor resultado em intensidade de picos da fase VFI (amostra sintetizada com 22h de cristalização). Os resultados plotados na Figura 6 mostram que a curva apresenta um comportamento crescente em relação ao tempo de cristalização, indicando que a cristalinidade aumenta com o tempo até 22h, onde se atinge o máximo em cristalinidade, já para 24h e possivelmente em tempos superiores a 22h observa-se que o material perde cristalinidade, tornando-se amorfo.

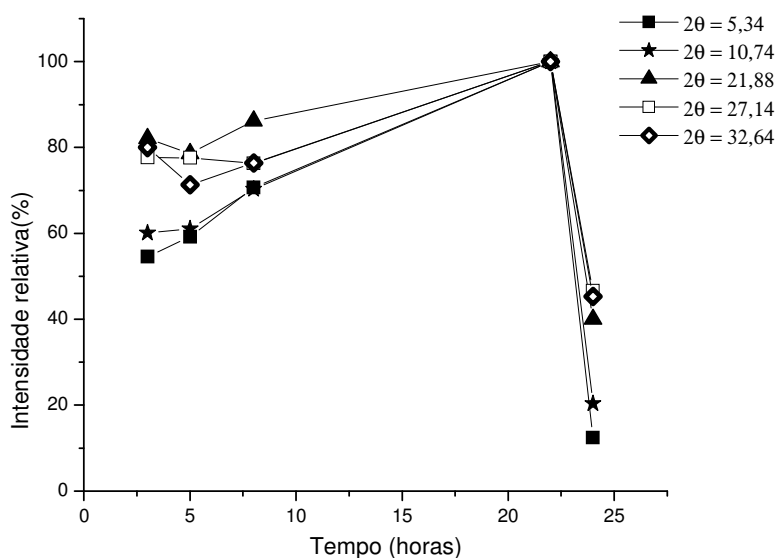


Figura 6. Cristalinidade do AlPO em função do tempo de cristalização

4.3 Estudo do rendimento do AlPO-VPI-5

A Figura 7 apresenta a influência do tempo de cristalização das amostras sobre o rendimento em AlPO-VPI-5 com base em 100 g de gel sintetizado. Para isso foi pesado cuidadosamente o gel de síntese de cada uma das

amostras antes de se colocar na estufa para cristalização, repetindo a pesagem do material seco depois do material passar por uma lavagem com álcool e água deionizada. Os resultados revelaram uma relação direta entre a conversão do gel de síntese em VPI-5 e o tempo de cristalização até 22h. Observa-se também o comportamento equivalente ao representado na Figura 6, onde há uma redução no rendimento para 24h. Essa redução pode ser atribuída ao fato de se ter uma grande quantidade de material amorfo removida durante a etapa a lavagem:

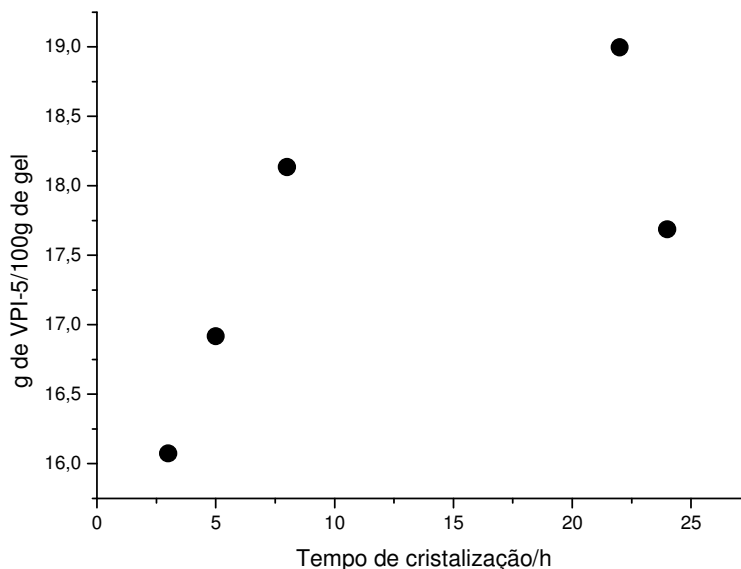


Figura 7. Rendimento do AlPO-VPI-5 em função do tempo de cristalização

4.5 Análise Química (Espectrometria de Absorção Atômica)

Esta caracterização foi realizada para se determinar o teor real de zinco impregnado. A análise foi realizada no CCDM - Centro de Desenvolvimento de caracterização de Materiais da UFSCar, cujos resultados estão apresentados na Tabela 1. Com os resultados é possível constatar que o teor de Zn impregnado, corresponde praticamente ao valor teórico, para as amostras a 0,5, 5, e 7,5%, validando desta forma a técnica de impregnação aplicada. No entanto, houve uma diferença significativa quanto ao teor de níquel impregnado, fato este associado provavelmente a preparação da solução.

Tabela 1. Resultados do teor de metal (% mássica).

ADSORVENTE	TEOR DE ZINCO(%)
Zn(0,5%)/AlPO-VPI-5	0,5
Zn(5%)/AlPO-VPI-5	4,2
Zn(7,5%)/AlPO-VPI-5	7,3
Ni(5%)/AlPO-VPI-5*	1,6

*Deverá ser tratado como um adsorvente com impregnação a 1,6%.

4.6 Estudo cinético

O método utilizado foi o de imersão em banho finito, a partir de 50mL de solução (uma mistura combustível formada por ciclohexeno e propanotiol(contaminante) de enxofre numa concentração que variou de 800ppm a 1000ppm) e 5g do adsorvente. A mistura foi mantida sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente (28 °C). As análises foram feitas num cromatógrafo a gás com alíquotas de 1mL retiradas em intervalos de tempo. A Figura 8 representa a evolução do processo adsorptivo para os adsorventes e a Figura 9 a capacidade adsorptiva em cada um dos tempos correspondentes:

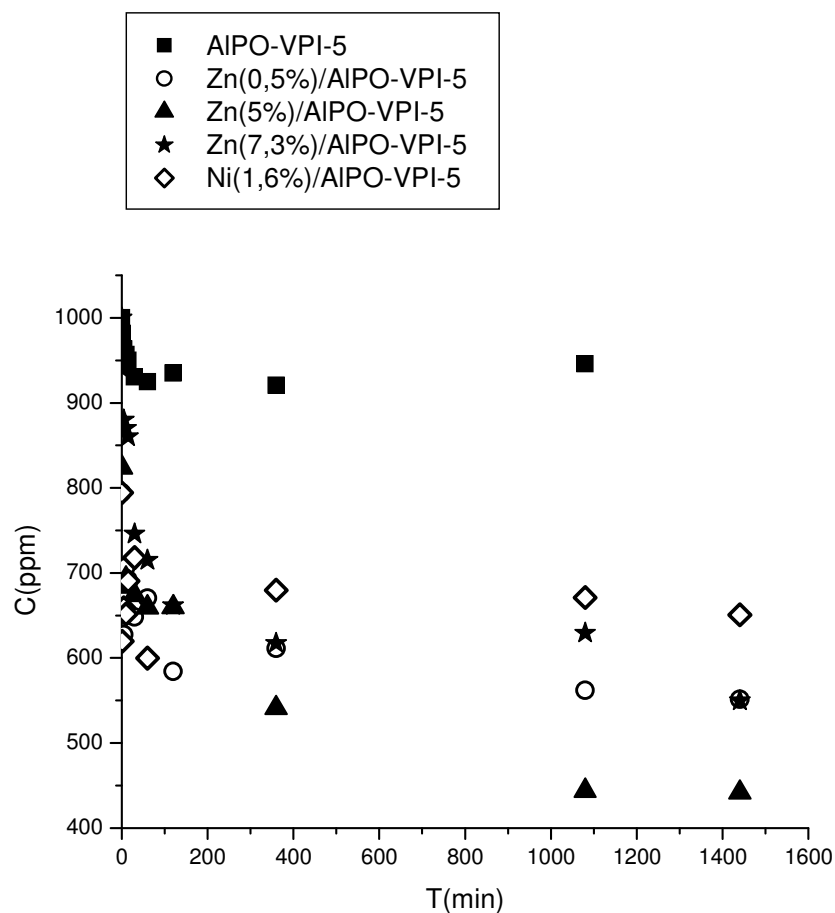


Figura 8. Cinética de adsorção do propanotiol

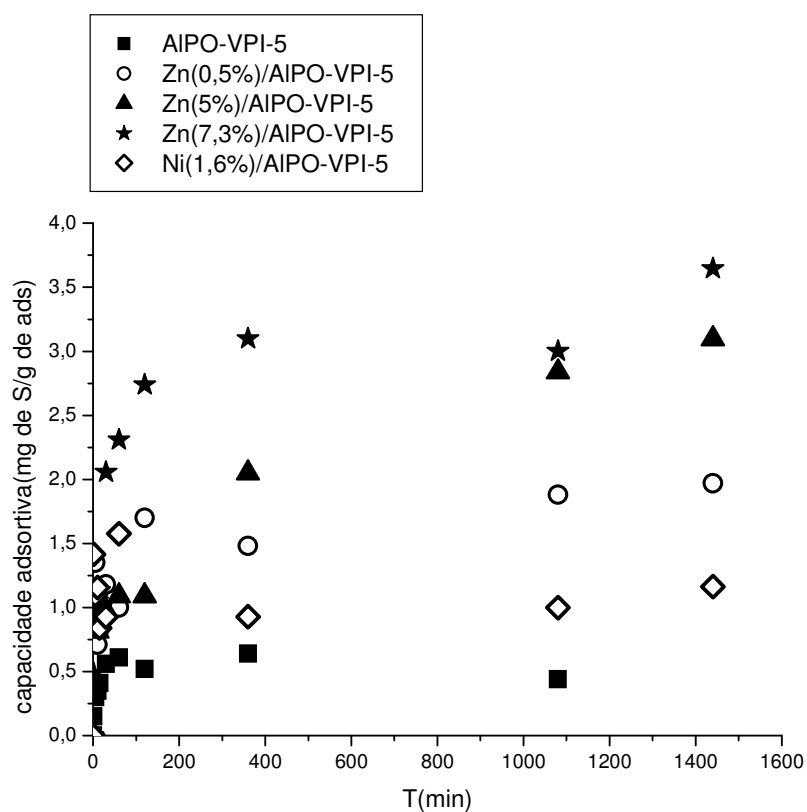


Figura 9. Cinética de adsorção do propanotiol

Tabela 2. Resumo da cinética de adsorção e eficiência dos adsorventes

ADSORVENTE	CONCENTRAÇÃO INICIAL (ppm)	CONCENTRAÇÃO FINAL (ppm)	REDUÇÃO (ppm)	EFICIÊNCIA (%)
AIPO	1000	945,89	54,11	5,41
Zn(0,5%)/AIPO	800	551,4	248,6	31,07
Zn(4,2%)/AIPO	800	441	383,24	47,91
Zn(7,3%)/AIPO	1000	549,89	450,11	45,01
Ni(1,6%)/AIPO	800	650,78	149,22	18,65

A partir dos resultados correspondentes às Figuras 8, 9e da Tabela 2, respectivamente, observou-se que dentre os adsorventes impregnados com zinco, o Zn(7,3%)/AIPO-VPI-5 apresentou resultado muito próximo na remoção de enxofre quando comparado com o Zn(4,2%)/AIPO-VPI-5, mesmo tendo reduzido 450 ppm de enxofre da concentração inicial, valendo ressaltar que a concentração inicial de 1000ppm favoreceu esta redução. Esperava-se uma maior eficiência para o adsorvente a 7,3% de Zn, no entanto foi inferior e uma explicação plausível deve-se ao fato de que o metal impregnado formou “clusters”, ou seja, aglomerados e não se dispersou uniformemente sobre o suporte, provocando impedimento físico nos canais do adsorvente; pode-se apontar também, a perda de cristalinidade quando se realiza impregnação.

Outro fato pode ser apontado para o adsorvente Zn(7,3%)/AIPO-VPI-5, cuja capacidade adsorativa foi superior aos demais, no entanto para esse material, utilizou-se uma concentração inicial de enxofre igual a 1000ppm, o que provocou tal aumento na capacidade adsorativa, cujo cálculo depende essencialmente da concentração inicial.

Já o Ni(1,6%)/AIPO-VPI-5 diminuiu de 800ppm para 650ppm, apresentando uma capacidade adsorativa de 1,16 mg de S/g de ads e uma eficiência na remoção somente maior para o adsorvente sem impregnação.

5. CONCLUSÃO

A metodologia seguida para obtenção do AIPO-VPI-5 foi satisfeita, uma vez que se conseguiu obter a fase VFI pretendida com excelente cristalinidade e livre de contaminações com outras fases (AIPO-11 e AIPO-8, por exemplo);

O melhor resultado com relação ao rendimento e cristalinidade do material foi a amostra sintetizada em 22h, como pode ser observado nas Figuras 6, 7.

A impregnação foi bem sucedida para todos os adsorventes quando se utilizou o precursor de zinco, obtendo-se resultados reais de impregnação muito próximos do teórico.

Os resultados cinéticos de adsorção revelaram que os adsorventes com impregnações de 4,2% e 7,3% são os melhores dentre os estudados neste trabalho, pois apresentaram maiores eficiências na remoção de enxofre. Além disso, evidenciou a desnecessidade de se impregnar materiais dessa classe de sólidos com teores superiores a 5%.

6. AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Remoção de Enxofre/DEQ/UFPE. Ao CNPq pela bolsa concedida. À FINEP e PETROBRAS/CENPES.

7. REFERÊNCIAS

- BAL, K.K. Adsorption Process for Producing ultra low Hdrocarbon Sreams. United States Patent 6,482,316. November 19, 2002.
- BARBOSA, A.B.; SANTOS, A.C.B.; SILVA, M.I.P.; STUMBO, A.M. Desenvolvimento de Catalisadores de Hidrocrackeamento com Resistência ao Envenenamento por Compostos Nitrogenados.In: 11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de Catálise no Mercosul, Bento Gonçalves, R.G.S., Brasil, 821-826, 2001.
- CLERICUZI, G.Z. Remoção de enxofre da gasolina em coluna de leito fixo com uso de adsorventes zeolíticos. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Pernambuco-UFPE, Pernambuco, 2003.
- DAUZACKER, E.R.; PALOMBO, F. Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira. Bol. téc. Petrobrás, Rio de janeiro, 46(3/4): 256:269,jul./dez., 2003.

- MA, X., SUN, L.; SONG, C. A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. *Catalysis Today* 77 107-116, 2002.
- SILVA, M. A., Síntese e caracterização da peneira molecular AIPO-VPI-5 e Mg-VPI-5. *Tese de Doutorado*. Universidade Federal de São Carlos. São Paulo, 2000.
- TAVARES, M.E.S. Análise do Refino do Brasil: Estado e Perspectivas - Uma Análise "Cross-Section". Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ. Rio de Janeiro, 2005.
- WISMANN, W.; GANGWAL, S.K. Process for desulfurization of petroleum distillates. United States Patent 6,565,741, May 20, 2003.
- ZHANG, J.C.; SONG, L.F.; HU, J.Y.; ONG, S.L.; NG, W.J.; LEE, L.Y.; WANG, Y.H.; ZHAO, J.G.; MA, R.Y. Investigation on gasoline deep desulfurization for fuel cell applications. *Energy Conversion and Management* 46 1-9, 2005.

DESULFURIZATION OF FUEL MIXTURE (CYCLOHEXANE/PROPANETIOL) USING Me/AIPO AS ADSORBENTS

Desulfurization of transportation fuels is receiving increasing attention in the Brazilian research community due to the high concentration of sulfur, especially in gasoline. The search for new technologies of reduction of tenors of sulfur has intensified due to the demand of a larger control in the emission of pollutant, especially oxides of sulfur and nitrogen. They are also responsible by corrosion problems in the metallic parts of the vehicles and the formation of the acid rain. Today there isn't any legislation in force, but the Agência Nacional do Petróleo-ANP has established new specifications to gasoline, e.g., a reduction of the concentration around 50ppm of sulfur in the gasoline for the year 2009. Traditional processes in the petroleum industry, based on hydro-treatments, have high capital and operational costs because they required hydrogen and high pressure, so it exists economical incentive to develop effective processes of reduction of sulfur in low conditions of pressure and temperature. The use of adsorption as an alternative for the sulfur removal was proposed in the last years due to the development of adsorbents, such as modified zeolites, capable of selectively capture the sulfur compounds from liquid combustibles. Therefore the objective of this work was to prepare an adsorbent capable to remove sulphur in fuels at ambient temperature and atmospheric pressure. So it was synthesized an aluminophosphate molecular sieve which pore diameter is 12Å. This material has the chemical formula AlPO_4 and a considerable potential for the separation of large molecules. Moreover, this molecular sieve was impregnated with zinc and nickel to maximize the desulfurization capacity. The pure phase of AIPO-VPI-5 was confirmed by X-ray diffraction characterization (XRD) and the content of zinc impregnated was analysed by atomic absorption spectrometry. Based on kinetics data, it was found that the adsorbent with better performance was Zn(7,3%)/AIPO-VPI-5.

Adsorption, kinetics, sulphur, VPI-5

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.