

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Dessulfurização Profunda de Combustíveis por Adsorção:

Estudo Comparativo entre os Adsorventes SBA-15 e Carbono Ativado

AUTORES:

Riamburgo Gomes de Carvalho Neto, Dayvson de Oliveira Guedes, Anne Kerolaine Oliveira Rodrigues, Josy Eliziane Torres Ramos, Diana Cristina Silva de Azevedo

INSTITUIÇÃO:

Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará – UFC, Campus do Pici, bloco 709, CEP 60455-760, Fortaleza-CE, Brasil

Dessulfurização Profunda de Combustíveis por Adsorção: Estudo Comparativo entre os Adsorventes SBA-15 e Carbono Ativado

Abstract

The human action over the centuries has led to a growing concern with the preservation of the environment, particularly with regards to the issue of sulfur compounds from fossil fuels widely used today. In order to reduce the emissions of such pollutant in the atmosphere, several lines of research have been conducted and legislation in Brazil and worldwide are becoming more stringent with respect to the content of sulfur-based compounds in fuels. The current technology used for this purpose is the Hydrodesulfurization (HDS), which is a treatment based on reaction with hydrogen that can dramatically reduce the sulfur content in petrochemical streams. Nevertheless, it is a highly energy-intensive which does not usually reach deep desulfurization, that is, the increasingly lower levels required by environmental laws (below 50 ppm). Adsorption is potentially a cheap alternative, as it can be performed at room temperature and pressure; if adsorbents with suitable capacity and selectivity are available, it shows promise of complementing the HDS process. In this work, experiments were performed in fixed bed adsorbers with three distinct solid adsorbents (SBA-15, SBA-15/PdCl₂, activated carbon) in order to remove sulfur from synthetic solution benzothiophene/iso-octane. The behavior of the adsorbent selectivity with commercial gasoline was compared to the results obtained for the model organic solution. The activated carbon showed the best compromise between capacity, mass transfer and regenerability.

Introdução

A revolução industrial foi uma sucessão de eventos que marcou a história da humanidade no que diz respeito ao desenvolvimento tecnológico do mundo. Porém, juntamente com o surgimento das máquinas e processos industriais em geral, surgiram também as constantes agressões ao meio ambiente. Estas ações culminaram na preocupação atual do homem em diminuir os efeitos deletérios das diversas atividades industriais.

Um dos grandes vilões da atualidade na poluição ambiental são os combustíveis derivados do petróleo. Estes possuem diversos tipos de contaminantes como metais pesados e compostos orgânicos contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre, que agredem bastante o meio ambiente.

A presença de enxofre em altas concentrações nas diversas frações do petróleo é uma das grandes preocupações ambientais da atualidade, já que durante sua combustão originam óxidos de enxofre (SO_x) que são de difícil degradabilidade e que quando entram em contato com a umidade do ar causam as chuvas ácidas. Esses problemas geram uma demanda por descobertas de novas tecnologias de refino de petróleo que visem minimizar essas emissões indesejadas. Por isso, as refinarias investem bastante em novas tecnologias para obtenção de métodos baratos e eficazes de melhorar as especificações de seus produtos.

Atualmente, o processo de Hidrodessulfurização (HDS) é o mais utilizado para remoção de enxofre das frações do petróleo. Segundo Salem [1], o HDS é um processo que remove significativamente os compostos sulfurados, porém demanda altas cargas energéticas, já que são necessárias temperaturas da ordem de 300 a 430°C e altas pressões, que podem chegar a 2x10⁷Pa, obtendo-se uma perda razoável da octanagem, no caso da gasolina. Além disso, há um elevado consumo de hidrogênio e são usados catalisadores caros, geralmente a base de cobalto e molibdênio. Aliado ao fato de ser bastante caro, segundo Hernandez-Maldonado *et al.* [2] a hidrodessulfurização é muito eficiente na remoção de tiois, sulfetos e dissulfetos, mas não é suficientemente eficaz para a remoção de compostos tiofênicos.

Para obter essa dessulfurização a níveis a baixo de 50 ppm de S, que é o sonho da maioria dos ambientalistas e dos órgãos reguladores, a adsorção surge como um processo complementar a Hidrodessulfurização, com a grande vantagem de ser um processo que não demanda altas cargas energéticas, já que pode ser realizado à temperatura ambiente.

Diante da problemática, este trabalho propõe como objetivo principal, a partir de resultados experimentais de ciclos de adsorção e dessorção em leito fixo, a aplicação da adsorção como complemento ao processo HDS e assim realizar um estudo comparativo entre os três tipos de adsorventes utilizados (SBA-15; SBA-15/PdCl₂ e Carbono ativado).

Como objetivos específicos têm-se a caracterização dos adsorventes utilizados, a análise da capacidade de adsorção dos adsorventes estudados e do comportamento dos adsorventes com soluções reais de combustíveis, bem como a realização de testes de regenerabilidade.

Metodologia

O material utilizado como adsorbato nos experimentos laboratoriais de adsorção em leito fixo foi o composto de enxofre Benzotiofeno (BT) (99,9%, Sigma-aldrich), em uma solução sintética contendo este e o solvente isooctano (99,9%, Sigma-Aldrich).

O material BT tem características importantes que justificam a escolha deste como composto sulfurado de referência. Além de compor os três principais combustíveis de transporte (gasolina, diesel e querosene de aviação), o BT pertence ao grupo dos compostos para os quais a hidrodessulfurização não possui uma boa eficácia de remoção.

Para adsorção de BT das soluções sintéticas e de compostos sulfurados presentes na gasolina, os adsorventes SBA-15, SBA-15/PdCl₂ e Carbono Ativado (CA) foram utilizados.

Segundo Zhao *et al* [7], a SBA-15 consiste em uma sílica mesoporosa com poros cilíndricos em disposição hexagonal altamente ordenada, que pode ser sintetizado mediante um surfactante direcionador do tipo co-polímero tri-bloco anfifílico e foi sintetizado seguindo o procedimento descrito por Gómez-Cazalilla *et al.*[6]. O CA é um material amorfo a base de carbono, que possui grandes superfícies interna e pode ser produzido a partir de madeira, carvão, casca de coco, pneus reciclados, entre outros. O CA utilizado foi o comercial Norit GF-45 (Holanda) enquanto o material SBA-15 foi cedido pela Universidade de Málaga (Espanha). O sólido SBA-15/PdCl₂ foi obtido mediante maceração conjunta (em almofariz) de 0,87g do sal de paládio com 1 g de SBA-15, seguido de aquecimento a 450°C por 24 h sob fluxo de N₂, segundo reportado por Wang *et al* [4].

A caracterização textural dos adsorventes foi feita utilizando o equipamento Autosorb-1 MP (Quantachrome Instruments, EUA). Nele foi realizada a adsorção do gás N₂ a 77K. Tal análise possibilita a formação de isotermas de adsorção e dessorção que por sua vez possibilitam a obtenção de informações como área superficial (através do método BET), volume de poros, morfologia e distribuição do tamanho de poros.

Os experimentos em leito fixo foram feitos utilizando três colunas distintas de aço inox, montadas em um sistema interligado com bombas e medidores de pressão utilizados em cromatografia líquida de alta eficiência (Varian ProStar 210), com um forno para o controle da temperatura.

As condições de operação do leito estão expressas nas tabelas abaixo, em que constam os valores de comprimento (L), diâmetro interno (D_{int}) e volume da coluna (V_c), bem como o diâmetro de partícula (d_p) e vazão de operação (Q).

Tabela 1 – Condições de Operação dos Experimentos em Leito Fixo

Colunas	Adsorvente	L (cm)	D _{int} (cm)	V _c (cm ³)	d _p (μm)	Q (ml/min)
1	SBA-15	25,0	0,46	4,15	57	0,5
2	SBA-15/PdCl ₂	19,5	0,46	3,24	38	0,35
3	CA	15,3	0,386	1,79	390	1

O valor do diâmetro das partículas adsorventes foi determinado por método granulométrico. O empacotamento das colunas foi feito manualmente, adicionando-se cuidadosamente o adsorvente de modo a deixar o recheio da coluna de maneira uniforme. A vazão de alimentação (Q) na coluna também é um parâmetro muito importante para o processo. A diferença nas vazões bem notória se dá devido ao aumento da perda de carga com a diminuição do diâmetro de partícula.

Um parâmetro necessário para a caracterização do leito é a porosidade do mesmo. Para se determinar a porosidade dos leitos recheados com SBA-15 e CA utilizaram-se de dois métodos distintos. Para a SBA-15, foi empregado um traçador (azul-dextrana) de alto peso molecular (aprox. 2MDa), que não penetra nos poros da SBA-15, podendo assim percolar todo leito sem interagir quimicamente com o recheio ou difundir em seus poros e de um detector IR. A partir de experimentos de pulso do traçador, foi possível determinar a porosidade conhecendo o tempo morto (t_m) e tempo de retenção t_r do traçador, o volume da coluna V_c e a vazão do experimento Q (equação 1.a). Já para o CA utilizou-se a equação 1.b abaixo para a obtenção do parâmetro, já que o material é comercial e tem-se o valor tabelado da densidade aparente, onde ε é a porosidade, ρ_e é a densidade de empacotamento (g/mL) e ρ_a a densidade aparente (g/mL).

$$(a) \quad t_r - t_m = \frac{\varepsilon V_c}{Q} \qquad (b) \quad \varepsilon = 1 - \frac{\rho_e}{\rho_a}$$

Equação 1 – Cálculo da Porosidade. (a) Para SBA-15 e SBA-15/PdCl₂ e (b) Para o CA.

Para os ensaios em leito fixo utilizando os adsorventes SBA-15 e SBA-15/PdCl₂ foram preparadas soluções sintéticas de BT em diferentes concentrações (10, 20, 30, 40 e 50ppmS). Já para o CA, as concentrações de trabalho foram 50, 100, 200, 300 e 400 ppm S. Em ambos os experimentos utilizou-se o solvente iso-octano PA (2,2,4-trimetilpentano) (Sigma-aldrich).

Na quantificação de enxofre das amostras coletadas foi utilizado um analisador de enxofre total de fluorescência por ultravioleta (ANTEK mod 9000S, EUA). Esse equipamento requer uma curva de calibração que foi previamente construída com soluções sintéticas de BT, a partir da utilização de 5 padrões de BT, nas concentrações de 10ppm a 50ppm. O princípio de funcionamento deste analisador consiste na injeção de 10μL da amostra, a qual é inserida no tubo de pirólise, formando SO₂ para todas as moléculas de enxofre e posteriormente quantificada no software do equipamento.

A quantidade adsorvida em cada concentração de alimentação baseia-se no balanço de massa feito para a coluna de leito fixo e resulta na equação a seguir q^* (mmolS/gads):

$$q^* = \frac{C_0}{M_L} \left[Q \int_0^t \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) dt - V_L \varepsilon \right]$$

Equação 2 – Quantidade Adsorvida de enxofre.

Onde o valor da integral é obtido pela área acima do gráfico da curva de *breakthrough* obtida experimentalmente, C_0 é a concentração de S na alimentação, M_L é a massa de adsorvente contida na coluna de volume V_L e Q é a vazão. A partir destes valores obtemos as isotermas de equilíbrio de adsorção para os diversos adsorventes e para distintas temperaturas de operação.

Resultados e Discussão

A caracterização dos materiais foi obtida utilizando isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a 77K dos adsorventes realizada através do equipamento Autosorb-1 MP. Estas isotermas para os materiais a base de sílica SBA-15 e SBA-15/ $PdCl_2$, segundo a classificação BDDT, são do tipo IV. A característica principal da isoterma do tipo IV é a histerese, que é associada à condensação capilar do N_2 em materiais mesoporosos. A classificação da histerese é do tipo H2, já que só o ramo da dessorção tende à verticalidade e há a formação do segundo platô a altas pressões. Já a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio para o CA utilizado, segundo a classificação BDDT, é do tipo I, caracterizando, portanto, o material como microporoso. No entanto, a ausência de um patamar de concentração adsorvida constante e a elevação final da isoterma próximo a $P/P_0 = 1$ levam a crer que há também uma quantidade significativa de meso e macroporos. A Tabela 2 apresenta outras características obtidas no ensaio de adsorção/dessorção de N_2 a 77K.

Tabela 2 - Propriedades texturais dos materiais adsorventes.

Adsorventes	Temperatura de regeneração (°C)	Área Superficial – BET (m ² /g)	Volume de Poros (cm ³ /g)	Diâmetro Médio de Poros (nm)
SBA-15	350	566	0,47	3,31
SBA-15/ $PdCl_2$	350	420	0,38	3,16
CA	140	1230	0,786	2,55

Observa-se da tabela acima que o carvão possui área superficial e volume de poros bem mais elevados que os adsorventes SBA-15 e SBA-15/ $PdCl_2$, porém um tamanho médio de poros mais reduzido, o que era esperado já que o CA é um material microporoso. Comparando os dois materiais mesoporosos temos uma redução em todos os parâmetros. Isso ocorre, uma vez que durante a impregnação da SBA-15 com o $PdCl_2$, o mesmo foi responsável pelo preenchimento de parte dos poros da SBA-15, conferindo um menor volume de poro para a SBA-15/ $PdCl_2$. Outros autores também observam o mesmo com impregnações [4,5].

A porosidade do leito de SBA-15 foi de 0,68, a do leito de SBA-15/ $PdCl_2$ de 0,63 e a da coluna de CA de 0,28. Portanto, o número de vazios do leito de CA foi bem inferior a dos demais.

A Figura 1 apresenta as curvas de *breakthrough* de BT para cada adsorvente, a $C_0 = 50$ ppmS a 30°C. Para este caso, como as vazões utilizadas são diferentes, o eixo das abscissas foi adimensionalizado para a razão $(t \cdot Q)/(\epsilon \cdot V_c)$. A região limitada pelos pontilhados em (a) é ampliada para melhor visualização em (b).

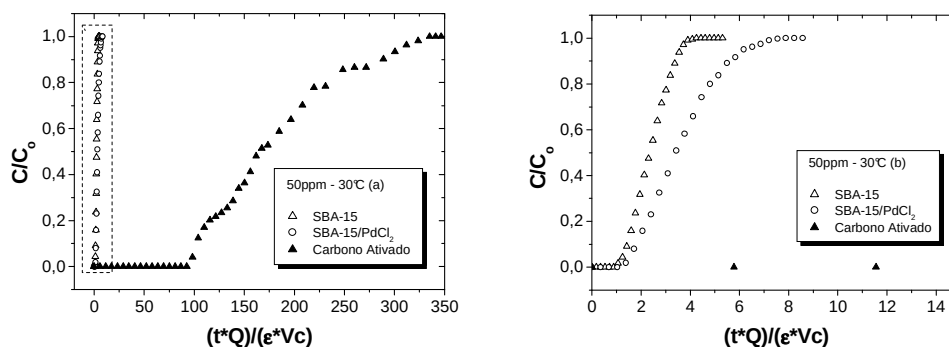


Figura 1 – Curvas de *breakthrough* comparativas entre os materiais. (b) é ampliação do gráfico (a).

De acordo com a metodologia especificada neste trabalho para o cálculo da capacidade adsortiva dos materiais, a qual é relacionada diretamente com a área acima da curva de ruptura, pode-se perceber claramente na figura acima que a capacidade de adsorção do CA para soluções sintéticas de BT é muitas vezes superior a do material SBA-15/PdCl₂, que por sua vez é maior que para SBA-15.

A capacidade adsortiva do CA utilizado foi bastante superior a dos materiais a base de SBA-15. Isso deve ser justificado pelas diferentes características dos adsorventes, já que um é microporoso e os outros dois mesoporosos, o que nos sugere que materiais microporosos devem ser mais adequados para adsorção de BT neste tipo de solução. A Figura 2 apresenta as curvas de *breakthrough* do composto sulfurado nas colunas contendo SBA-15/PdCl₂ (a) com uma concentração de alimentação de 40 ppmS e CA (b) com concentração inicial de 200 ppmS, ambas em três temperaturas distintas (30, 45 e 60°C).

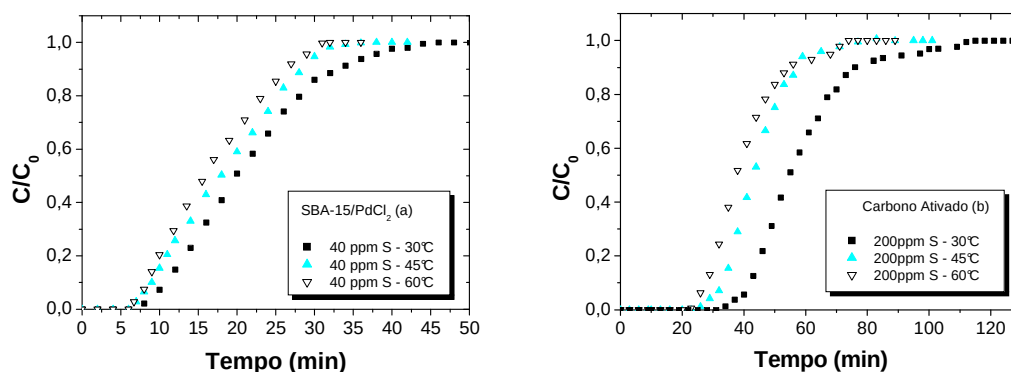


Figura 2 - Curvas de *breakthrough* em distintas temperatura para (a) SBA-15/PdCl₂ e (b) CA.

A partir da Figura 2 pode-se constatar que a capacidade adsortiva dos adsorventes estudados diminui com o aumento da temperatura. Este resultado era esperado, já que a adsorção física é um fenômeno exotérmico, ou seja, conforme há um aumento de temperatura a quantidade adsorvida diminui.

A partir das curvas de *breakthroughs* obtidas com diferentes concentrações de alimentação de BT, foram obtidas as isotermas de adsorção. As isotermas de SBA-15 e SBA-15/PdCl₂ apresentaram um comportamento linear, segundo a Lei de Henry, na faixa de concentração estudada. O modelo de Henry é válido quando a concentração do soluto é baixa, não há interação das moléculas do adsorbato umas com as outras e não há completa cobertura dos sítios de adsorção. Já as isotermas para o CA apresentaram um comportamento segundo descrito por Langmuir, que, segundo Cavalcante Jr. [3], pressupõe a existência de um número fixo de sítios de localização bem definida, todos energeticamente equivalentes, em que apenas uma molécula é adsorvida por sítio, sem qualquer interação entre moléculas adsorvidas em sítios de adsorção vizinhos. Dessa forma, com a formação da monocamada, ou seja, após o preenchimento de todos os sítios ativos, as moléculas dos sulfurados não serão mais adsorvidas e o adsorvente atingiu a saturação. A Figura 3 apresenta as isotermas obtidas para o carvão e para a SBA-15/PdCl₂.

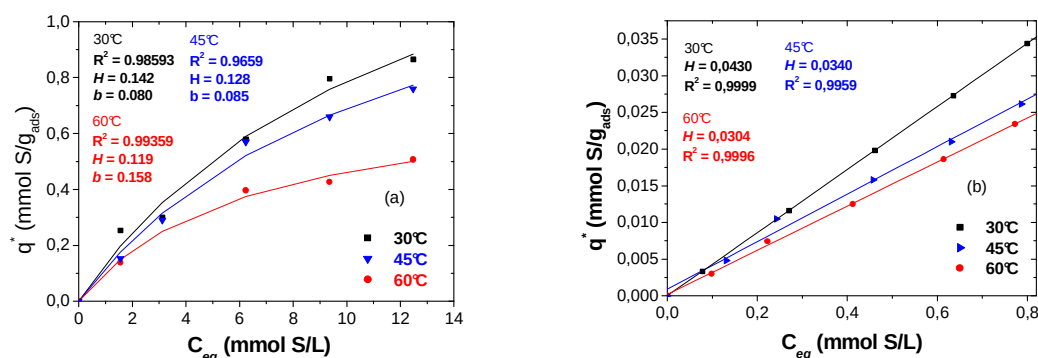


Figura 3 – Isotermas de Adsorção de 30°C, 45°C e 60°C para (a) CA e (b) SBA-15/PdCl₂

A partir das isotermas e seus coeficientes podemos fazer uma série de análises. Os valores da constante H , que caracteriza a força de adsorção que reflete a afinidade entre adsorvente e adsorbato, do CA são bastante superiores aos valores do material SBA-15/PdCl₂, que por sua vez também é bem superior a constante para a SBA-15 bruta. Vale ressaltar também o alto valor de q_m (capacidade máxima de adsorção, que é o produto H/b) para o CA, está associada a quantidade de sítios ativos do material adsorvente, ou seja, caracteriza a capacidade máxima de adsorção.

No que se refere a ensaios de regenerabilidade dos materiais estudados, deve-se comparar as áreas acima da curva de adsorção e sob as curvas de dessorção e estas devem ser semelhantes. Para os materiais mesoporosos as áreas deram bem semelhantes e para CA as áreas de dessorção foram menores que as de adsorção. A partir disto temos que o CA possui uma regenerabilidade inferior a dos materiais SBA-15 e SBA-15/PdCl₂, que apresentaram-se com um alto poder de regeneração.

Para os ensaios com solução real de gasolina comercial obteve-se uma capacidade de adsorção maior para o CA, porém uma seletividade baixa quando comparada com o material SBA-15/PdCl₂. A Figura 4, compara em três gráficos capacidade de adsorção de sulfurados da gasolina comercial em CA e SBA-15/PdCl₂ (a) e seletividade dos materiais CA (b) e SBA-15/PdCl₂ (c).

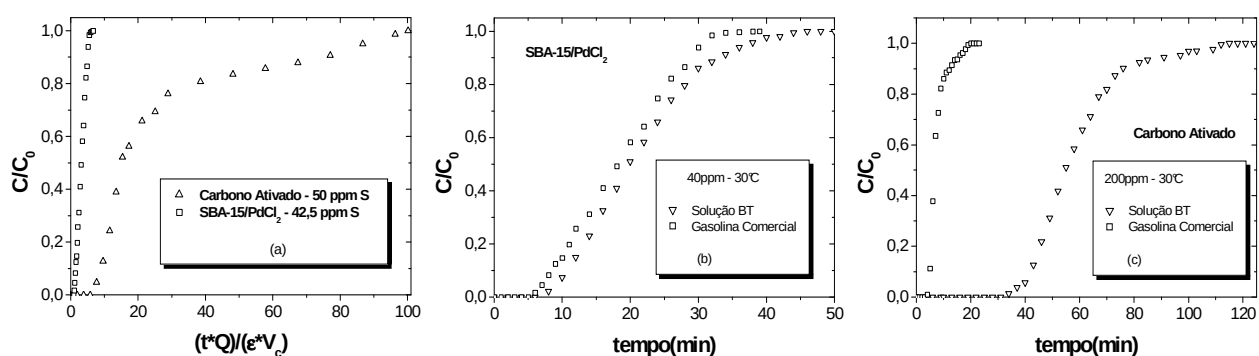


Figura 4 – Curvas de ruptura de avaliação dos ensaios de gasolina comercial. (a) capacidade adsorptiva, (b) seletividade de SBA-15/PdCl₂ e (c) seletividade de CA

Conclusões

Neste trabalho, foi estudado o processo de adsorção de benzotiofeno, uma molécula sulfurada aromática, sobre os materiais mesoporosos SBA-15 e SBA-15/PdCl₂ e o material microporoso Carbono Ativado, visando à redução do teor de enxofre de soluções sintéticas de benzotiofeno em iso-octano (hidrocarboneto representativo das parafinas presentes na gasolina) e em combustíveis reais, como a gasolina comercial.

A respeito da caracterização dos adsorventes comprova-se, a partir das isotermas de adsorção e dessorção do N₂ a 77K, que os materiais a base de sílica estudados são mesoporosos, enquanto que o CA avaliado é microporoso, sendo o último um material de elevada área superficial.

Os experimentos em leito fixo permitiram a obtenção de isotermas de adsorção para o benzotiofeno sobre a SBA-15, a 30°C, sobre a SBA-15/PdCl₂ e sobre o carbono ativado à 30, 45 e 60°C. As isotermas obtidas para os materiais mesoporosos caracterizaram-se pela Lei de Henry, na faixa de concentração estudada. Já as isotermas obtidas para o CA comportaram-se segundo modelo descrito por Langmuir, obtendo uma elevada capacidade máxima de adsorção de sulfurado.

Os resultados obtidos nos fazem concluir também que os materiais SBA-15 e SBA-15/PdCl₂ possuem um poder de regeneração superior ao do carbono ativado, ou seja, os materiais mesoporosos estudados possuem uma etapa de eluição mais eficaz.

Observou-se uma capacidade de adsorção de BT bem superior em CA em relação à SBA-15 e SBA-15/PdCl₂. Além disso, em ensaios utilizando gasolina comercial a capacidade adsorptiva do CA também se apresentou melhor que a de SBA-15/PdCl₂. Ainda em relação aos ensaios com gasolina, no que se refere à seletividade dos materiais, a SBA-15/PdCl₂ possui uma seletividade bem superior ao CA estudado, porém a capacidade de adsorção do CA foi significativamente maior, havendo, portanto, uma compensação da baixa seletividade.

Deste modo, concluímos que, devido ao superior desempenho na maioria dos quesitos aqui estudados para o carbono ativado, dentre os materiais analisados, é o adsorvente mais adequado para a adsorção de benzotiofeno em iso-octano e também de compostos sulfurados presentes na gasolina comercial. A alta seletividade da SBA-15/PdCl₂ e o significativo aumento da capacidade adsorptiva em relação a SBA-15 bruta, leva a concluir que este material possui um bom potencial de evolução ao ser funcionalizado, podendo, futuramente, chegar a capacidades de adsorção mais elevadas.

Agradecimentos

Universidade Federal do Ceará
PRH-31/ANP
Grupo de Pesquisas em Separação por Adsorção - GPSA
CNPQ

Referências Bibliográficas

- [1] Salem, A. S. H. *Naphtha Desulfurization by Adsorption*. Ind. Eng. Chem. Res., 33, 336 – 340, 1994.
- [2] Hernandez-Maldonado, A. J., Yang, F. H., Qi, G., Yang, R. T. *Desulfurization of Transportation Fuels by π -Complexation Sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites*. Appl. Catal. B: Environ., 56, 111 – 126, 2005.
- [3] Cavalcante Jr., C. L. *Separação de Misturas por Adsorção: Dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*, Tese Submetida ao Concurso Público para Professor Titular do Departamento de Engenharia Química da UFC – Universidade Federal do Ceará, 1998.
- [4] Wang, Y., Yang, R. T., Heinzl, J. M. *Desulfurization of jet fuel by π -complexation adsorption with metal halides supported on MCM-41 and SBA-15 mesoporous materials*, Chemical Engineering Science, vol. 63, p. 356 – 365, 2008.
- [5] Wang, Y., Yang, F. H., Yang, R. T., Heinzl, J. M., Nickens, A. D. *Desulfurization of High-Sulfur Jet Fuel by π -Complexation with Copper and Palladium Halide Sorbents*. Ind.Eng.Chem.Res., 45, 7649–7655, 2006.
- [6] Gómez-Cazalilla, M., Merida-Robles, J. M., Gurbani, A.; Rodríguez-Castellón, E., Jiménez-López, A. *Characterization and acidic properties of Al-SBA-15 materials prepared by postsynthesis alumination of a low-cost ordered mesoporous silica*. J. Solid State Chem., 180, 1130–1140, 2007.
- [7] Zhao, D. Y., Huo, Q. S., Feng, J. L., Chmelka, B. F., Stucky, G. D. *Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures*. Journal of the American Chemical Society 120, 6024–6036, 1998b.