

PROCESSO DE DESSULFURIZAÇÃO DA GASOLINA: ESTUDO CINÉTICO UTILIZANDO MeAPOs COMO ADSORVENTE

F. K. G. Santos¹, J. A. Araújo², M. W. N. C. Carvalho³, C. M. B. M. Barbosa⁴, O. L. S. Alsina⁵

¹UFMG/CCT/PGEQ/ Bolsista PRH-25/ANP - Av. Aprígio Veloso, 882, 58109-970, Campina Grande - PB,
Tel: (83) 310 1518 - e-mail: klebson@yahoo.com

²UFMG/CCT/DEQ Bolsista CNPq - e-mail: jailct@yahoo.com.br

³UFMG/CCT/DEQ - e-mail: wilma@deq.ufcg.edu.br

⁴UFPE/DEQ - e-mail: celmy@ufpe.br

⁵UFMG/CCT/DEQ - e-mail: odelsia@deq.ufcg.edu.br

Resumo – A exigência de um maior controle na emissão de poluentes de automóveis, com uma redução na emissão de enxofre, tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção de sulfurados nos combustíveis. Neste sentido, busca-se desenvolver metodologias para preparar e caracterizar novos adsorventes com elevada capacidade de remoção de enxofre em combustíveis. Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Tais processos são bem menos complexos e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de seletivamente capturar compostos como mercaptans, tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização. Os processos tradicionais da indústria do petróleo visando à remoção de compostos sulfurosos utilizam hidrotratamentos, o que implica grandes investimentos em instalações, para não mencionar o processo em si, que utiliza altas pressões e hidrogênio, além de catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio. A síntese de óxidos de alumínio e fósforo com estrutura semelhante à das zeólitas, denominados AIPO, se deu no início dos anos 80. Esses sólidos são neutros, já que há um perfeito balanceamento de cargas ($P/Al=1$), e, conseqüentemente, não possuem capacidade de troca iônica. A incorporação de átomos de Si na estrutura dos AIPOs, em substituição ao P ou a um par Al-P, gera os silicoaluminofosfatos denominados SAPOs. Por outro lado, a incorporação isomórfica de cátions como Mg^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} e outros, em substituição ao Al, leva aos chamados MeAPOs. A eficiência desse material no processo de adsorção será avaliada usando-se gasolina sintética.

Palavras-Chaves: Dessulfurização; gasolina, MeAPO

Abstract – The demand of a larger control in the emission of pollutant of automobiles, with a reduction in the emission of sulfur, it has been taking a need of larger researches in the removal area of having sulfurated in the fuels. In this sense, it is looked for to develop methodologies to prepare and to characterize new adsorbents with high capacity of removal of sulfur in fuels. Recently, proposed they have spirit seeking to the additional removal of sulfur in the gasoline through processes of adsorption. Such processes are much less complex and they leave of the beginning that specific adsorbents are capable of in a select way to capture composed as mercaptans, tiophenes and benzotiofenenes, still presents in the effluents currents of the desulphurization systems. The traditional processes of petroleum industry seeking to the removal of sulfurous compositions uses hydro treatments, what implicates great investments in facilities, for not mentioning the process in itself, that it uses high pressures and hydrogen, besides sophisticated catalysts of cobalt and molybdenum. The synthesis of oxides of aluminum and match with structure similar to the one of the zeolites, denominated AIPO and they were in the beginning of the 1980s. Those solids are neutral, since there is a perfect swinging of loads ($P/Al=1$), and, consequently, they don't possess capacity of ionic change. The incorporation of in their structure, in substitution to P or a pair Al-P, it generates the denominated SAPOs. On the other hand, the incorporation cations isomorphous as Mg^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+3} and others, in substitution to Al, it takes to the calls MeAPOs. The efficiency of that material in the process of adsorption will be evaluated being used synthetic gasoline.

Keywords - Desulphurization; gasoline, MeAPO

1. Introdução

A exigência de um maior controle na emissão de poluentes de automóveis, com uma redução na emissão de enxofre para valores menores que 100ppm, tem levado a uma necessidade de maiores pesquisas na área de remoção dos compostos responsáveis pela presença de enxofre nos combustíveis. Nesse sentido, esse projeto busca desenvolver metodologias para preparar e caracterizar novos adsorventes com elevada capacidade de remoção de enxofre em combustíveis.

Com a crescente demanda mundial por produtos do petróleo, grande atenção tem sido dada à transformação de frações pesadas e residuais de óleo para destilados médios. O processamento dos resíduos é de alta complexidade devido ao tamanho das moléculas, alto ponto de ebulição e alto conteúdo de enxofre, nitrogênio e metais. Ao mesmo tempo, torna-se claro que o petróleo existente em muitas reservas é pesado e com alto conteúdo de enxofre. Os automóveis emitem finas partículas, diretamente de suas exaustões e indiretamente através da transformação da emissão de dióxido de enxofre em emissões de sulfetos (Sagar, 1995 e Bates, 1995). Vários processos de refino reduzem o nível de enxofre enquanto o petróleo é processado, mas concentrações significantes podem restar no final da mistura combustível.

Em 1989, nos Estados Unidos, o AQIRP (The Auto/Oil Air Quality Improvement Program), realizou um estudo e fez levantamento de dados para ajudar a criar legislações e regulamentos para que os Estados Unidos pudessem estabelecer metas através de programas. Observou-se que a diminuição do enxofre contido na gasolina aumenta a eficiência do catalisador. A conclusão do trabalho estabeleceu que a redução do enxofre é importante, reduzindo todas as emissões simultaneamente (Song, 1993).

Desde 1993 o conteúdo permitido de enxofre no diesel nos Estados Unidos foi reduzido dramaticamente de 5000 para 500 ppm. No mundo, o conteúdo de enxofre em óleos leves tem sido limitado em 500 ppm na CCE desde 1996 e no Japão desde 1997. A partir de então, o conteúdo de enxofre em combustível automotivo está limitado a 500 ppm, na maior parte do mundo industrial. Buscando reduzir os níveis de poluição atmosférica, recentemente, a União Européia propôs que esse limite máximo fosse reduzido para apenas 50 ppm até 2005. Nos Estados Unidos, o limite máximo será de 80 ppm até 2004. A tendência é que, nos próximos anos, a legislação brasileira também seja alterada, adequando as concentrações de enxofre permitidas nos combustíveis, aos níveis internacionais.

O nível de exigência nacional e internacional na concentração de enxofre representa uma redução muito grande e um patamar dificilmente atingido com a tecnologia convencional, pois requer uma dessulfurização muito acentuada, isto é, mais de 95% de conversão.

A necessidade de emissões cada vez mais limpas tem resultado numa constante busca de redução de enxofre nos combustíveis. A redução de enxofre na gasolina apresenta-se como uma opção de se obter um ar mais limpo. Os processos tradicionais da indústria do petróleo, visando à remoção de compostos sulfurosos, utilizam hidrotratamentos, o que implica grandes investimentos em instalações, para não mencionar o processo em si, que utiliza altas pressões e hidrogênio, além de catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio (Mochida, 1996 e Koranyi, 1999).

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

O Processo de Dessulfurização baseia-se na capacidade de um material sólido (adsorvente), inicialmente livre de composto sulfurado, adsorver seletivamente compostos sulfurados presentes na corrente de refino. Nesse processo, o adsorvente torna-se saturado do composto sulfurado num determinado tempo caracterizando o “*breakthrough*” do composto saturado. Atingindo esse estágio, o adsorvente deve ser regenerado para evitar a contaminação da corrente tratada (Irvine, 1998).

BARROS (2002) estudou o desempenho de adsorção de compostos de enxofre na gasolina sintética (ciclohexeno/propanotiol) utilizando um adsorvente comercial (Selexsorb CDX da Alcoa), zeólita NaY e zeólita Zn(5%)Y em sistema de banho finito. O adsorvente zeolítico com 5% de zinco apresentou o melhor resultado para remoção de enxofre.

CLERICUZI et al (2003) utilizaram adsorventes zeolíticos do tipo ZnY com diferentes teores de zinco, preparados por troca iônica e peletizados em empastilhadeira utilizando grafite como ligante no estudo da remoção de enxofre na mistura ciclohexeno/propanotiol. O estudo cinético comparativo em coluna de adsorção indicou uma maior capacidade de adsorção de enxofre para o adsorvente com maior teor de zinco.

MACEDO (2003) sintetizou adsorventes zeolíticos do tipo NiY e avaliou a cinética de adsorção de enxofre em gasolinas sintéticas. Comparando com o adsorvente comercial Selexsorb, o adsorvente Ni(5%)Y apresentou melhor capacidade de adsorção.

NEVES (2003) sintetizou a peneira molecular mesoporosa MCM-41, utilizando-a como adsorvente para remoção de enxofre de uma gasolina sintética (ciclohexeno/propanotiol). Os experimentos se deram a temperatura e pressão ambiente. Aplicou-se o método de banho finito para estudar a cinética e o equilíbrio do processo de adsorção. Os resultados mostraram que a capacidade adsorvente pode atingir o máximo de 30 mg de enxofre por grama de adsorvente, além de um tempo de saturação maior do que 300 minutos. Já quanto à seletividade, verificou-se nível muito baixos de ciclohexeno quando comparado com propanotiol (traços de enxofre).

Foi utilizado o AlPO-VPI-5 impregnado com zinco, formando assim o MeAPO (Me=Zn), para ser usado como adsorvente. O AlPO-VPI-5 foi inicialmente sintetizado por Davis e seu grupo em 1988. A denominação “VPI-5” é a abreviação de *Virginia Polytechnic Institute number 5*, onde o material foi criado. A comissão de estrutura da *international Zeolite Association (IZA)* escolheu o código VFI (VPI-Five) para a topologia do VPI-5 (Oliveira, 1998).

No mesmo trabalho que publicou a síntese pioneira do VPI-5, Davis e seu grupo de pesquisa mostraram que é possível introduzir uma pequena porcentagem de um metal de transição na estrutura do VPI-5, como já havia sido feito com aluminofosfatos análogos (Oliveira, 1998).

Além de ser uma das peneiras moleculares de maior tamanho de poro, algumas características especiais torna o VPI-5 um material único entre os aluminofosfatos: (i) o direcionador de estrutura usado na síntese não permanece nos canais do produto final; ao invés disso, uma hélice tripla de moléculas de água ligadas por pontes de hidrogênio estabiliza o material recém-sintetizado; (ii) o VPI-5 pode ser preparado por síntese hidrotérmica sem a utilização de um direcionador de estrutura orgânico; (iii) o VPI-5 é termicamente metaestável; a remoção de água a 100°C sob pressão ambiente causa a transformação de VPI-5 para AlPO 8 (Oliveira, 1998).

O material adsorvente preparado foi caracterizado quanto à sua estabilidade e propriedades morfológicas e estruturais, através de técnicas de DRX.

Foi avaliada a eficiência do material adsorvente no processo de adsorção usando um composto modelo (ciclohexeno/propanotiol), buscando-se obter uma eficiente remoção de enxofre nos combustíveis, de modo a se atingir uma concentração de enxofre menor do que 100ppm.

Estudou-se a cinética mediante ensaio de batelada com reator agitado em escala de laboratório.

2. Matérias e metodologia experimental

2.1. Síntese do MeAPO

O gel de síntese foi baseado no procedimento de Oliveira (Oliveira, 1998). Inicialmente pesou-se 13,91g de pseudoboehmita, dispersando-a em 51,52ml de água deionizada sob agitação. Em seguida adicionou-se 12,12ml de ácido ortofosfórico, gota a gota, permanecendo a mistura sob agitação por 2h. Após esse tempo, acrescentou-se 19ml do direcionador (dipentilamina) vagarosamente. Após isso se deixou a mistura por mais duas horas de agitação. A mistura final foi colocada em copos de teflon e estes em autoclaves de aço inoxidável. Esse material foi posto em estufa a temperatura de 130°C, onde permaneceu por cinco horas.

Após caracterizado, o material foi impregnado com zinco nas concentrações de 0,5 e 5%.

2.2 - Preparo da gasolina sintética

Com o intuito de estudar-se a adsorção do enxofre em combustíveis, foi sintetizada uma gasolina a partir de ciclohexeno (componente da gasolina) e propanotiol (fonte de enxofre). Foi preparada uma solução de 1000ppm de enxofre (ciclohexeno/propanotiol).

2.3 – Difração de Raios-X

As análises de difração de raios X foram realizadas num equipamento D-5000 da Siemens, no laboratório de raios X do Departamento de Física da UFPE. Foi utilizado o método do pó, compactando 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°.

2.4 - BET

As análises de BET foram encaminhadas ao CCDDM - Centro de Desenvolvimento de Caracterização de Materiais. Estamos aguardando os resultados.

2.5 - Estudo cinético

O método utilizado foi o de imersão em banho finito, a partir de 50ml de solução (concentração de 1000ppm de enxofre) e 5g do adsorvente (AlPO VFI), disposto num Erlenmeyer de 250ml com tampa de teflon. A mistura foi mantida sob agitação por dez horas a temperatura ambiente (28°C). As análises foram feitas num cromatógrafo a gás com alíquotas de 1ml retiradas nos intervalos de tempo de 5, 10, 15, 30, 60, 120, 360, 1080 e 1440 minutos, para que fosse obtida a curva da quantidade adsorvida de enxofre em função do tempo, para obter o tempo de saturação. Foi retirada uma amostra da solução de 1000ppm antes do estudo cinético (branco). A mistura foi filtrada com filtro Micropore e analisada no cromatógrafo a gás.

3. Resultados e Discussão

3.1. DRX do AIPO-VPI-5

A partir dos resultados de DRX, Figura 1, foi obtido o AIPO-VPI-5 com alta cristalinidade, livre de impurezas ou material amorfo.

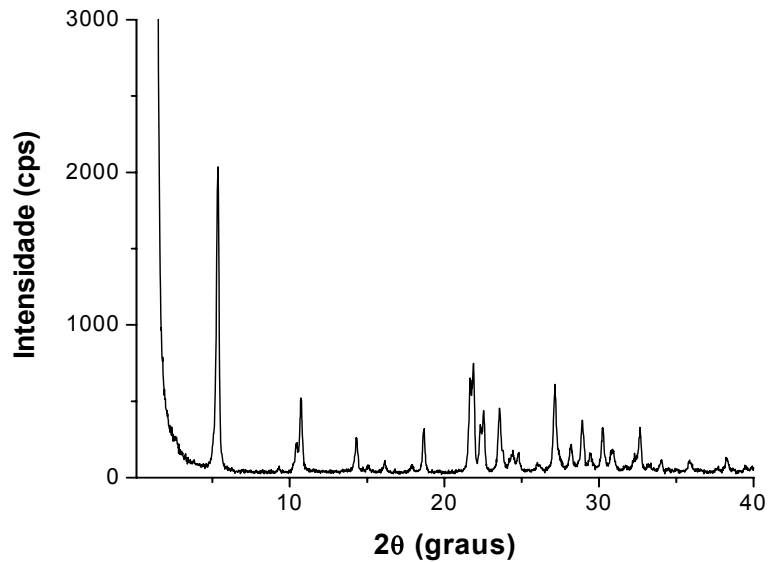


Figura 1. DRX do AIPO-VFI sintetizado

3.2. Estudo Cinético

O contato entre a gasolina sintética (ciclohexeno/propanotiol) e o adsorvente sob agitação em diversos tempos de operação à temperatura ambiente, possibilitou estudar-se a cinética de adsorção para os MeAPOs com 0,5% de zinco e 5% de zinco. Os resultados (figura 2) mostram o comportamento adsorptivo do material.

Os resultados mostraram que o MeAPO com maior teor de zinco mostrou-se ser mais eficiente na remoção de enxofre.

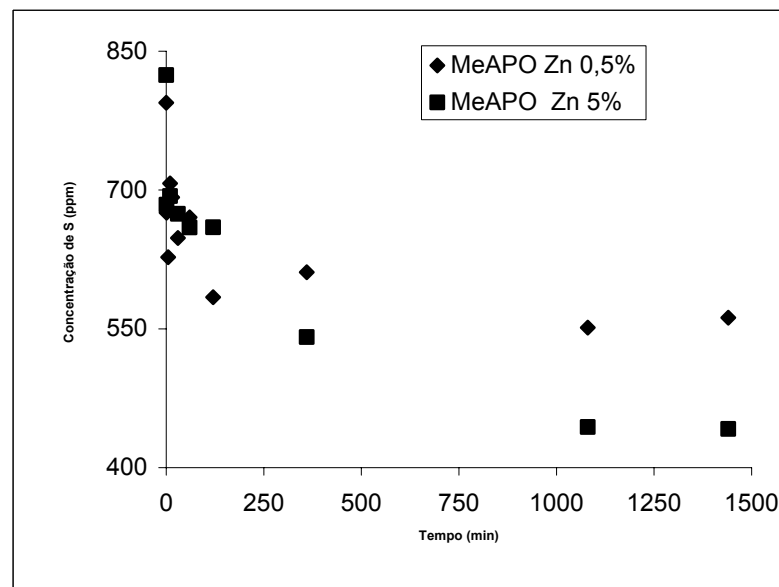


Figura 2 Cinética de adsorção (solução: propanotiol e ciclohexeno; adsorvente: MeAPO; volume de solução: 50 mL; massa do adsorvente: 0,5 gramas)

4. Conclusões

O AIPO-VPI-5, foi obtido com alta cristalinidade, livre de impurezas ou material amorfo.

O adsorvente MeAPO 5% Zn mostrou ser mais eficiente na remoção de enxofre do que o MeAPO 0,5% Zn , conseguindo reduzir a concentração de enxofre para valores abaixo de 500ppm em 18 horas.

5. Agradecimentos

A Agência Nacional do Petróleo (ANP) pelo apoio financeiro, ao PRH-25, ao CTPETRO, ao CT Brasil, a FINEP, ao CENPES/PETROBRAS, a Coordenação de Mestrado em Engenharia Química/UFPE e ao Laboratório de Remoção de Enxofre/DEQ/UFPE.

6. Referências

- BARROS, A. L. M. Uso de zeólitas Zn-Y como adsorventes para remoção de enxofre da gasolina. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, p.40-51, 2002.
- BATES, V. Environmental Health Perspectives, Vol. 103, Supplement 6, September 1995, p. 49-53.
- CLERICUZI, G. Z.; BARBOSA, C. M. B. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; BARROS, A. L. M. Estudo de Adsorventes Zeolíticos Contendo Zinco Para Remoção de Enxofre na Mistura 2-Propanotiol/Hexano, Anais do Segundo Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás. P204, 2003.
- IRVINE, R.L. US Patent 5,730,860, 1998.
- KORANYI, T. I., DOBROVOLSZKY, M., KOLTAI, T., MATUSEK, K., PAAL, Z., ETENYI, P. Preparation and characterization of candidate catalysts for deep hydrodesulfurization of gasoils. Sulfidation and acidity characteristics of supported NiW and NiMo catalysts. Fuel Processing Technology 61 1999 55–71. Budapest, Hungary.
- MACEDO, M. I. N.; RAMALHO, K. T. D.; BARBOSA, C. M. B. M.; FILHO, N. M. L. Remoção de Enxofre na Gasolina Através do Processo de Adsorção Utilizando Adsorventes Zeolíticos NiY, 2003
- MOCHIDA, I; SAKANISHI, K; MA, X; NAGOA, S; ISODA, T. Deep hydrodesulfurization of diesel fuel: Design of reaction process and catalysts. Catalysis Today 29 (1996) 185-189. Kyushu University, Kasuga, Fukuoka 816, Japan.
- NEVES, J. E. Redução do Teor de Enxofre de Gasolinas Sintéticas Através do Processo de Adsorção Utilizando Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41. Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, 2003.
- OLIVEIRA, F. J. L.; SCHUCHARDT, U. F. Sobre a incorporação de metais de transição na peneira molecular ALPO4-VPI-5 e seu uso como catalisador para a oxidação de hidrocarbonetos. Tese de Doutorado, UNICAMP. Campinas-SP, 1998.
- SAGAR, D. Ecological Impact Assessment Review, Vol 15, No 3, 1995, p. 241-274.
- SONG, C., REDDY, K. M., Coordination Research Council. - Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program Phase I Final Report, May 1993.