

## ESTUDO DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE ADSORVENTE ZEOLÍTICO COM 5% DE ZINCO PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DA GASOLINA

Ana Luiza M. de Barros<sup>1</sup>, Celmy Ma. B. M. Barbosa<sup>2</sup>, Eduardo F. Sousa-Aguiar<sup>3</sup>, César Augusto M. de Abreu<sup>4</sup>, Edvan C. de Lima<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Pernambuco, Av. Prof. Artur de Sá S/N, Cidade Universitária, CEP 52.050-280, Recife – PE, [anabarros@mailbr.com.br](mailto:anabarros@mailbr.com.br)

<sup>2</sup> Universidade Federal de Pernambuco, [celmy@ufpe.br](mailto:celmy@ufpe.br)

<sup>3</sup> CENPES/PETROBRAS, UFRJ, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ, [falabella@cenpes.petrobras.com.br](mailto:falabella@cenpes.petrobras.com.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal de Pernambuco, [cesar@ufpe.br](mailto:cesar@ufpe.br)

<sup>5</sup> Universidade Federal de Pernambuco, [edvan.cordeiro@bol.com.br](mailto:edvan.cordeiro@bol.com.br)

**Resumo** – A contínua procura por melhoria na qualidade do ar tem levado uma série de pesquisadores a desenvolver tecnologia mais efetiva que vise a redução da poluição do ar causada pelas emissões dos veículos. A necessidade de combustíveis menos poluentes tem resultado numa contínua tendência mundial de reduzir os níveis de enxofre na gasolina. A presença do enxofre nos combustíveis é altamente indesejável, pois resultam em corrosão e poluição ambiental

Neste trabalho, utilizou-se uma gasolina sintética composta de ciclo-hexeno e propanotiol, além de um adsorvente zeolítico com 5% de zinco e o adsorvente comercial Selexsorb CDX da Alcoa. O adsorvente zeolítico foi preparado através do método da troca iônica com o sal de  $ZnCl_2$ . Os dois adsorventes foram caracterizados pelos métodos de Espectrometria de Absorção Atômica, Adsorção de Nitrogênio e Difração de Raios X, cujos resultados confirmaram que houve êxito na preparação do adsorvente zeolítico, obtendo-se a incorporação do zinco desejada, sem comprometer a cristalinidade.

O estudo do equilíbrio foi realizado em repouso, usando a gasolina sintética com oito diferentes concentrações de enxofre: 100, 200, 500, 700, 800, 900, 1000 e 1100 ppm na temperatura de 28°C e tempo final de 72 horas. O modelo utilizado no estudo de equilíbrio das isotermas foi do tipo Langmuir-Freundlich de ordem 3. Os valores das constantes de equilíbrio foram de:  $7,5 \times 10^3 (g/L)^{-3}$  para o adsorvente zeolítico com 5% de zinco e de  $1,8 \times 10^3 (g/L)^{-3}$  para o Selexsorb.

Palavras-Chave: enxofre; gasolina; zeólita; adsorção; equilíbrio

**Abstract** – The continuous search of the improvement of the air quality has been leading a lot of researchers to develop technologies more effective which aim the reduction and stoppage of the air pollution caused by vehicles emissions. The need for cleaner burning fuels has resulted in a continuing worldwide trend to reduce gasoline sulfur levels. The presence of sulfur compounds in petroleum fractions is highly undesirable since they result in corrosion and environmental pollution.

This work deals with synthetic gasoline, where it is composed by cyclohexene and  $C_3H_8S$  (mercaptan), besides a zeolite adsorbent with 5% of zinc concentration and the commercial one Selexsorb CDX of Alcoa. The zeolite adsorbent with 5% of zinc was prepared by ion exchange with  $ZnCl_2$ . These adsorbents were analyzed by Atomic Absorption Spectrometry, Nitrogen Adsorption and X Ray Diffractometry, which confirm the success of the preparation of the zeolitic adsorbent

The equilibrium study was done in repose, using synthetic gasoline with eight different sulfur concentration: 100, 200, 500, 700, 800, 900 e 1000 ppm in the temperature of 28°C and 72 hours of time. The isotherm equilibrium data was adjusted to the Langmuir-Freundlich model with the parameter n equal to 3. The equilibrium value constants were:  $7,5 \times 10^3 (g/L)^{-3}$  for zeolite with 5% of zinc concentration and  $1,8 \times 10^3 (g/L)^{-3}$  for Selexsorb.

Keywords: sulfur, gasoline, zeolite, adsorption; equilibrium

## 1. Introdução

A necessidade de emissões cada vez mais limpas tem resultado numa constante busca da redução do enxofre nos combustíveis. Durante o processo de combustão, o enxofre reage com o oxigênio para formar o SO<sub>2</sub> e o SO<sub>3</sub>. O SO<sub>3</sub>, por sua vez, a partir de sua reação com H<sub>2</sub>O forma o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que é extremamente nocivo às partes metálicas de equipamentos podendo levar a altíssimas taxas de corrosão e formação de chuva ácida (USHIMA, 1989). Além disso, o enxofre envenena os catalisadores automotivos reduzindo a sua eficiência (ENERGY AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS, 1997).

Em termos da situação no Brasil, a especificação atual é de 1.000 ppm de enxofre (Portaria 309 ANP, 2001) e será reduzida para 400 ppm para a gasolina comum e 80 para a gasolina Premium em 2004, e 80 ppm para todas as gasolinas em 2008. Estão trabalhando segundo esta tendência a ANP, o IBAMA, os refinadores de petróleo e a indústria automobilística.

Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção (IRVINE et al., 1999). Tais processos são muito simples e partem do princípio de que adsorventes específicos são capazes de seletivamente capturar compostos como tióis (mercáptans), tiofenos e benzotiofenos.

Esta proposta está em linha com os objetivos do PROGASOLINA (Programa Tecnológico da Gasolina) da Petrobrás, de desenvolver esquemas de refino que produzam gasolina com menor teor de enxofre, mais estável e que reduzam as emissões (PETROBRAS website, 2000), assim como está inserida no projeto internacional aprovado pelo CYTED (Programa Iberoamericano de Ciencia Y Tecnologia para el Desarrollo) realizada em Porlamar, Venezuela, na Rede Temática: “Adsorbentes para la Protección Ambiental”.

## 2. Metodologia

Esta etapa consta do estudo de equilíbrio de adsorção do adsorvente zeolítico com 5 % de zinco e do adsorvente comercial Selexsorb CDX da Alcoa, além do estudo da modelagem do equilíbrio destes dois adsorventes.

### 2.1. Estudo do Equilíbrio de Adsorção

Os testes de equilíbrio foram realizados a temperatura ambiente (28°C), em balões de vidro de capacidade de 25 mL. Foram utilizados um total de 8 balões, onde cada um deles continha 10 mL de solução e 1 g do adsorvente a ser testado, cuja faixa de granulometria utilizada foi de 150-200 mesh. As concentrações estudadas foram de: 100, 200, 500, 700, 800, 900, 1000 e 1100 ppm de enxofre. Os balões contendo as referidas soluções com o adsorvente, foram deixados em repouso por 72 horas, porém antes disso, foi retirada uma amostra da solução antes do equilíbrio (branco). Ao final, retirou-se amostras que foram filtradas com filtros Micropore e analisadas no cromatógrafo a gás CG Master.

### 2.2 Estudo da Modelagem do Equilíbrio

Foram modelados os dados de equilíbrio do adsorvente zeolítico com 5% de zinco e do Selexsorb (o adsorvente comercial) através do modelo de Langmuir-Freundlich, conforme mostra a Equação 1, onde C é a concentração do enxofre na fase líquida, K<sub>eq</sub> é a constante de equilíbrio de adsorção, q é a capacidade adsorção, q<sub>s</sub> é a capacidade máxima de adsorção e n é uma constante proveniente do modelo de Freundlich. Esses dados foram tratados usando o método quasi-Newton (após testar vários métodos) cujo algoritmo encontra-se implementado no software Statistica 5.0, para obter os parâmetros K<sub>eq</sub> e q<sub>s</sub>.

As isotermas apresentaram melhor ajuste para n=3. Segundo PELEKANI & SNOEYINK (2000), quanto maior o valor de n, maior será a afinidade pela adsorção.

$$\frac{q}{q_s} = \frac{K_{eq} C^n}{1 + K_{eq} C^n} \quad (1)$$

## 3. Resultados e Discussões

Neste item serão apresentados e discutidos os resultados do estudo de equilíbrio e da modelagem do equilíbrio de adsorção dos dois adsorventes abordados neste trabalho.

### 3.1. Estudo do Equilíbrio de Adsorção

Como se pode observar na Figura 1, o estudo de equilíbrio evidencia que o adsorvente zeolítico com 5 % de zinco tem uma maior capacidade de remoção de enxofre em relação ao adsorvente comercial.

As isotermas experimentais indicam que os respectivos adsorventes são favoráveis a adsorção do enxofre da gasolina sintética estudada. Para concentrações respectivas de enxofre de aproximadamente 100 ppm, 190 ppm e 380

ppm, os adsorventes estudados apresentam capacidades máximas de adsorção de:  $q_S \text{ ZnY-5\%} = 12 \text{ mg de S/g de adsorvente}$ ;  $q_S \text{ Selexsorb} = 7,9 \text{ mg de S/g de adsorvente}$ .

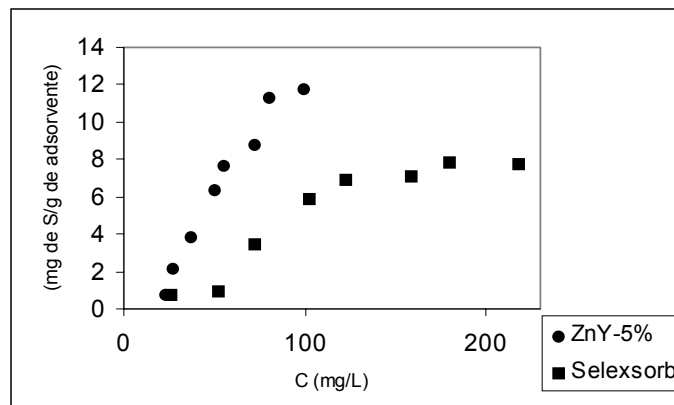


Figura 1. Isotermas de Equilíbrio de Adsorção do Propanotiol. Comparação entre os Adsorventes  
Condições Experimentais: 28°C, massa de ads. = 1g  
Tempo de equilíbrio = 72 horas

### 3.2. Estudo da Modelagem do Equilíbrio

Foi realizada a modelagem do estudo de equilíbrio dos adsorventes através do modelo de Langmuir-Freundlich, onde os dados gerados pelo experimento de equilíbrio de adsorção foram tratados usando o método quasi-Newton cujo algoritmo encontra-se implementado no software Statistica 5.0.

Através da Tabela 1 encontram os parâmetros obtidos pela modelagem para os dois adsorventes.

Tabela 1. Parâmetros da modelagem do equilíbrio

PARÂMETROS	ZnY-5%	Selexsorb
$K_{eq} \text{ (mg/L)}^{-3}$	$7,5 \times 10^{-6}$	$1,8 \times 10^{-6}$
$q_s \text{ (experimental)}$	11,54	7,57
$q_s \text{ (teórico otimizado)}$	13,29	8,44

No trabalho realizado por SALEM (1994), foram testados três tipos de adsorventes a 20°C: zeólita 5A, zeólita 13X e carvão ativo em uma solução de nafta contendo enxofre. O valor de n determinado para o carvão ativo foi de 3,31 e para a zeólita 5A foi de 3,05 (onde foi utilizado o modelo de Freundlich), enquanto que para a zeólita 13X foram encontrados dois valores para n: 1,59 e 0,27, ajustando a curva de adsorção em dois segmentos. Portanto, os valores de n para o carvão ativo e para a zeólita 5A estão na faixa de 3 assim como a ZnY-5% e a Selexsorb, neste trabalho.

Como se pode observar na Figura 2, o ajuste entre o modelo e os dados experimentais foi bastante satisfatório. Tendo esta curva apresentado correlação linear de 0,9909.

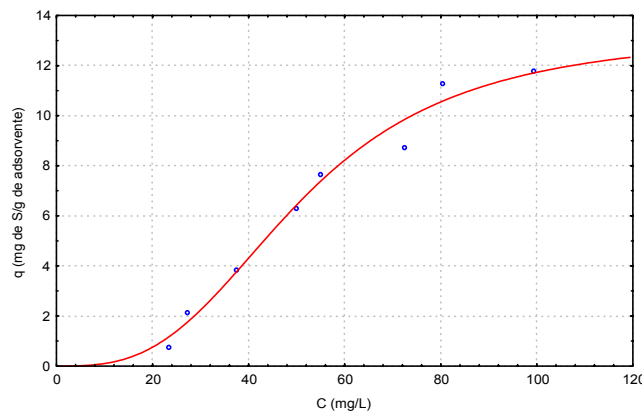


Figura 2. Ajuste do modelo do equilíbrio do ZnY-5%  
Adsorção do enxofre do propanotiol

Da mesma forma que para o adsorvente zeolítico com 5% de zinco (ZnY-5%) o modelo aplicado para a adsorção do enxofre do propanotiol pelo Selexsorb também se mostrou bastante satisfatório, conforme mostra a Figura 3. Esta curva apresentou correlação linear de 0,9881.

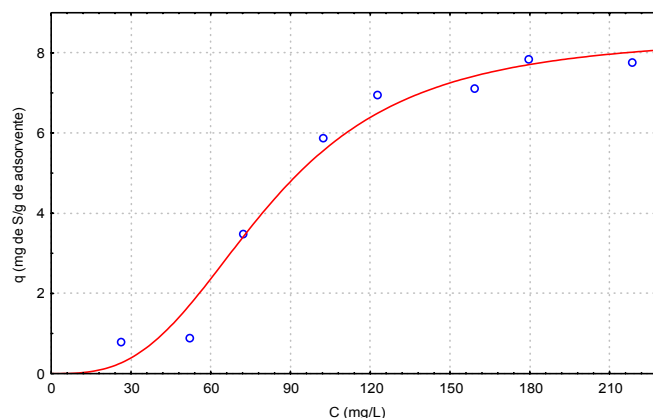


Figura 3. Ajuste do modelo do equilíbrio do Selexsorb  
Adsorção do enxofre do propanotiol

#### 4. Conclusão

O estudo de equilíbrio realizado com o ZnY-5% e o Selexsorb mostrou que as isotermas são favoráveis à adsorção de enxofre do propanotiol.

Os dados experimentais do equilíbrio adaptam-se bem ao modelo de Langmuir-Freundlich de ordem 3, onde os valores das constantes de equilíbrio encontrados são de:  $7,5 \times 10^3 \text{ (g/L)}^{-3}$  para o adsorvente zeolítico com 5% de zinco (ZnY-5%) e  $1,8 \times 10^3 \text{ (g/L)}^{-3}$  para o Selexsorb; o valor da constante de equilíbrio do ZnY-5% apresenta-se cerca de 4 (quatro) vezes maior em relação ao do Selexsorb, o que evidencia que o ZnY-5% é mais favorável à adsorção do enxofre em relação ao Selexsorb.

#### 5. Agradecimentos

Agradecimentos a ANP (Agência Nacional de Petróleo), UFPE, ao CENPES-PETROBRAS e ao CYTED.

#### 6. Referências

- ENERGY AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS. Inc. - *Benefits and Cost of Potential Tier 2 Emission Reduction Technologies Final Report. Prepared for: U.S. Environmental Protection Agency Office of Mobile Sources*, November 1997. <http://www.epa.gov/oms/tr2home.htm#What>
- IRVINE, R. et al. - *Consider Latest Low Cost Breakthrough For Low Sulfur Gasoline*, LA, publication of the HartEnergy Group, p. 18-19, Summer 1999.
- PELEKANI, C.; SNOEYINK, V.L. - *Competitive Adsorption Between Atrazine and Methylene Blue on Activated Carbon: The Importance of Pore Size Distribution*. Carbon, Vol. 38, p. 1423-1436, 2000.
- PETROBRÁS. Website. Comentário sobre o PROGASOLINA.  
<http://www.petrobras.com.br/portugue/tecnolog/centropq/teccen27.htm>
- SALEM, A. B. S. H. - *Naphta Desulfurization by Adsorption*, Ind. Eng. Chem., Res., 33, p. 336-340, 1994.
- USHIMA, A. H. & FILHO, R. V. - *Formação e Emissão de Enxofre em Chamas*, In: 3º Workshop de Combustão e Propulsão, Anais, Lorena-SP, Editado pela Faculdade de Engenharia Química – FTI, 28 a 30 de novembro, p. 129-144, 1989.