

PREPARAÇÃO DE ADSORVENTES ZEOLÍTICOS CONTENDO ZINCO PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE DA GASOLINA

Edvan C. Lima¹, Celmy Ma. B. M. Barbosa², Eduardo F. Sousa-Aguiar³, Ana Luiza M. de Barros⁴

^{1,2,4} Universidade Federal de Pernambuco, Av. Professor Artur de Sá, S/N, Cidade
Universitária, CEP 52.050-280, Recife-PE, edvan.cordeiro@bol.com.br

³ CENPES-PETROBRAS, UFRJ, Ilha do Fundão, Rio de Janeiro-RJ,
falabella@cenpes.petrobras.com.br

Resumo – A necessidade de combustíveis mais limpos tem crescido largamente visando a redução dos níveis de enxofre na gasolina. A presença de compostos de enxofre em frações de petróleo é altamente indesejável, pois resultam em corrosão e poluição ambientais.

A hidrodessulfurização é o principal processo responsável pela remoção de enxofre da maior parte dos combustíveis na indústria de refino de petróleo. Um grande problema da hidrodessulfurização é o seu alto custo.

Neste trabalho, foi utilizada uma gasolina sintética composta por ciclo-hexeno e propanotiol, Três adsorventes foram preparados a partir da zeólita NaY, onde se realizou a troca iônica com solução de $ZnCl_2$ controlando-se o pH, temperatura e agitação. Os adsorventes foram secos em estufa por 12 horas a 120 °C. A calcinação foi realizada em mufla a 600 °C por 1 hora. A relação Zn/Na foi escolhida de forma a obter 0,5%, 1% e 5 % de ZnO.

Durante a evolução dos estudos cinéticos, os adsorventes preparados foram testados em sistema de banho finito com uma gasolina sintética com 1000 ppm de enxofre a uma temperatura de 28°C.

Palavras-Chave: enxofre; gasolina; zeólita; zinco

Abstract – The need for cleaner burning fuels has grown widely aiming at reducing gasoline sulfur levels. The presence of sulfur compounds in petroleum fractions is highly undesirable since they result in corrosion and environmental pollution.

The hydrodesulfurization is the principal process responsible for the sulfur remotion of the major part of fuels in the oil refining industry. The major problem of the hydrodesulfurization is its high cust.

This work deals with a synthetic gasoline wich is composed by cyclohexene and C_3H_8S (mercaptan). The cyclohexene represents C_8 and C_3H_8S is the typical mercaptan of a light gasoline. Three adsorbents were prepared by ion exchange. The prepared adsorbents were dried in an oven during 12 hours at 120°C. Calcination was carried out in the air atmosphere at 600°C for one hour. The ratio Zn/Na was chosen in order to achieve 0,5%, 1% and 5% of ZnO.

During kinetic evaluation studies, the prepared adsorbents were tested in stirring tanks with the synthetic gasoline containing 1000 ppm sulfur in the temperature of 28°C. Samples were taken and its sulfur content analysed.

Keywords: sulfur, gasoline, zeolite; zinc

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_2 e o SO_3 . O SO_3 , por sua vez, a partir de sua reação com H_2O forma o H_2SO_4 , 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). Aparentemente, a redução de enxofre na gasolina se apresenta como a melhor opção para se obter um ar mais limpo (PROCONVE website, 2000).

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

Os processos tradicionais de remoção de compostos sulfurosos utilizam hidrotratamentos, o que implica em 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. Além disso, as condições operacionais necessárias nos processos de hidrotratamento resultam em saturação de olefinas o que leva a perda de octanagem da gasolina (SHOREY et al., 1999). Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção de enxofre na gasolina através de processos de adsorção (IRVINE et al., 1999). Tais processos são muito simples e partem do princípio de que adsorventes específicos, como as zeólitas, são capazes de seletivamente capturar compostos como tióis (mercáptans), tiofenos e benzotiofenos.

A aplicação das zeólitas na indústria do controle ambiental está tornando-se cada vez mais importante, sobretudo devido ao maior conhecimento de suas propriedades e características. Por ser um material poroso as zeólitas possuem uma grande área superficial oferecendo ao processo de adsorção uma elevada área de transferência de massa.

Por outro lado o zinco, sendo um ácido mole apresenta uma grande afinidade pelo enxofre, que é uma base mole. Este metal possuindo configuração eletrônica d^{10} pode, através de orbitais externos, formar ligações com enxofre formando compostos complexos.

Neste trabalho, foram desenvolvidos três adsorventes zeolíticos contendo zinco, visando o seu uso no abatimento do teor de enxofre na gasolina. Os diferentes adsorventes, incluindo o suporte, foram comparados entre si através de estudos cinéticos de adsorção, utilizando-se para isto uma gasolina sintética (mistura ciclo-hexeno/propanotiol) com 1000 ppm de enxofre.

2. Metodologia

A metodologia utilizada consta da preparação e caracterização dos adsorventes, e também do estudo cinético de adsorção realizado com os três adsorventes zeolíticos preparados e com o suporte.

2.1. Preparação e Caracterização dos Adsorventes

Foram preparados três adsorventes através do método da troca iônica, partindo-se da zeólita NaY com granulometria de 150-200 mesh e de solução de ZnCl_2 visando teores de zinco incorporado de 0,5%, 1% e 5%. As condições de troca encontram-se na Tabela 1. O tempo de troca foi de 2 horas, com agitação constante, temperatura controlada e pH ajustado com auxílio de uma solução de HCl 6%. Após a troca, o material foi lavado até não mais apresentar indicativos da presença de íons cloreto, através de teste com AgNO_3 e filtrado a vácuo. A torta foi recolhida e seca em uma estufa a 120°C durante 12 horas. A calcinação foi realizada em mufla a 600°C por uma hora.

Os métodos utilizados para a caracterização foram: espectrometria de absorção atômica, adsorção de nitrogênio e difração de raios X.

As análises de raios X foram realizadas no equipamento D-5000 da Siemens.

As análises de adsorção de N_2 foram realizadas no equipamento Micromeritics ASAP 2400.

As análises de espectrometria foram realizadas num Espectrofotômetro de Absorção Atômica de duplo feixe Varian Modelo 1475 Germini, sendo ar-acetileno o tipo de chama utilizada.

Tabela 1. Condições de troca iônica com zinco (Arroyo, 1992)

Zn (%)	T ($^\circ\text{C}$)	pH	$\text{Zn}^{++}/\text{Na}^+$
0,5	25	4	0,1
1,0	50	5	0,2
5,0	75	6	1,0

2.2. Estudo Cinético de Adsorção

A técnica adotada foi o método de imersão em banho finito de líquido, utilizando-se 100 mL de uma solução de 1000 ppm de enxofre (presente no propanotiol) em ciclohexeno num erlenmeyer de 250 mL com tampa de teflon contendo 10 g de adsorvente. O conteúdo do erlenmeyer foi mantido em agitação constante de 600 rpm por 10 horas a

temperatura ambiente (28°C). Foram retiradas alíquotas de 1 mL para análise no cromatógrafo a gás nos intervalos de tempo de 0,5 e 5, 10, 15, 30, 60, 120, 240, 480, 600 minutos, para que fosse obtida a curva da quantidade adsorvida de enxofre em função do tempo a fim de se avaliar o tempo de saturação. Além disso, foi retirada uma amostra da solução de 1000 ppm antes do estudo cinético (branco). As amostras foram filtradas com filtro Micropore.

As alíquotas obtidas após estudo cinético foram analisadas em um cromatógrafo a gás modelo CG- Master (Ciola & Gregori LTDA) com detetor de chama nas seguintes condições: temperatura do detetor= 140°C, temperatura do vaporizador= 120°C, temperatura do forno= 32°C e vazão da fase móvel (N₂)= 30mL/ min.

3. Resultados e Discussões

No procedimento de escolha de adsorventes seletivos para a remoção de enxofre de fluidos combustíveis foram aplicados métodos de caracterização e desenvolvidas experiências cinéticas utilizando-se soluções de propanotiol em ciclo-hexeno, com materiais adsorventes zeolíticos com zinco.

3.1. Caracterização dos Adsorventes

Espectrometria de Absorção Atômica

Os resultados obtidos da análise por espectrometria de absorção atômica encontram-se na Tabela 2:

Tabela 2. Resultados da espectrometria de absorção atômica

Adsorvente	Teor de Zinco (%)
ZnY- 0.5 %	0,66
ZnY-1 %	1,34
ZnY-5 %	4,96

Pelos resultados obtidos, verifica-se que a troca iônica realizada, do sódio pelo zinco, foi bastante satisfatória, significando incorporação do zinco ao suporte zeolítico. Observam-se valores um pouco diferente dos esperados o que pode ser justificado provavelmente pelo método da preparação ou até mesmo por erro de análise.

Adsorção de Nitrogênio

A análise dos adsorventes zeolíticos com zinco e do suporte zeolítico, por fisorção de N₂ forneceu os resultados listados na Tabela 3.

Tabela 3. Resultados da caracterização textural dos adsorventes

Sólido	Vol. de Microporos (cm ³ /g)	Área de Microporos (m ² /g)	Área Superficial (m ² /g)	Área Sup. Externa (m ² /g)
ZnY- 0,5 %	0,31	659,04	668,32	9,28
ZnY-1 %	0,32	680,79	689,62	8,82
ZnY-5 %	0,33	700,60	710,84	10,24
NaY	0,30	631,51	637,15	5,64

Observa-se, que o volume de microporos dos adsorventes zeolíticos é praticamente o mesmo e que estes materiais apresentam características de alta microporosidade.

Comparando os parâmetros da Tabela 3, pode-se notar que a incorporação do zinco ao suporte NaY gerou um aumento na área de microporos, na área superficial e na área superficial externa e esse aumento é proporcional à quantidade de zinco incorporada, provavelmente devido à desaluminização da zeólita, ou até mesmo à retirada de silicatos pelo zinco.

Difração de Raios X

A figura 1 apresenta o difratograma de raios X do adsorvente ZnY- 0,5% que é equivalente aos das demais amostras.

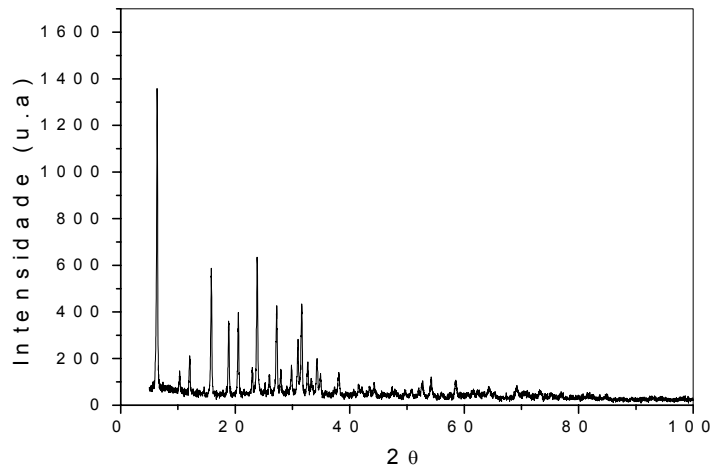


Figura 1. Difratograma de raios X do adsorvente ZnY-0,5%

Em todos os casos verifica-se que houve a manutenção da cristalinidade do adsorvente, não havendo, portanto, modificações estruturais.

Com relação à presença do zinco nos adsorventes zeolíticos preparados, identificou-se o silicato de zinco e alumínio nos ângulos de 2θ de $10,54^\circ$ a $54,45^\circ$ para os adsorventes zeolíticos ZnY-0,5% e ZnY-1% e silicato de alumínio e zinco na amostra ZnY-5% nos ângulos de 2θ de $19,23^\circ$ a $47,83^\circ$. Também foi verificada a presença do óxido de alumínio e zinco para todos os adsorventes zeolíticos com zinco, nos ângulos de 2θ de $12,91^\circ$ a $66,44^\circ$. A formação destes compostos provavelmente deve ter ocorrido durante a etapa de calcinação.

3.2. Avaliação Experimental da Cinética de Adsorção do Propanotiol

O contato líquido-sólido entre soluções de propanotiol e adsorventes, realizado sob agitação do meio, possibilitou a tomada de amostras em diferentes tempos de operação à temperatura ambiente.

As curvas cinéticas obtidas com os diversos adsorventes estão representadas na Figura 2.

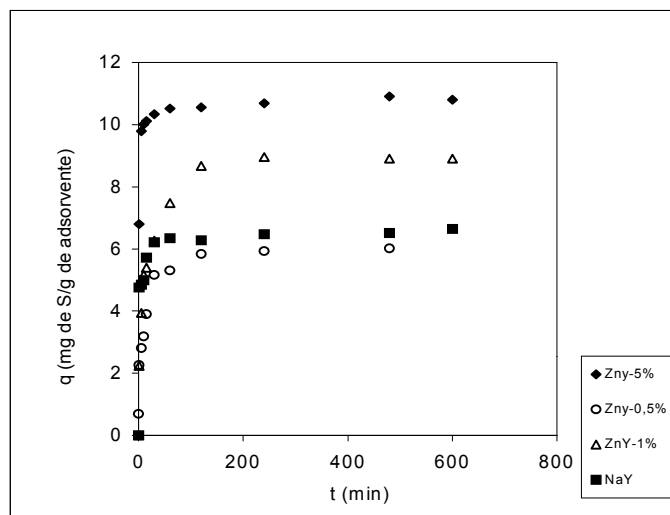


Figura 2. Evolução Cinética da Adsorção de Propanotiol.

$T=28^\circ\text{C}$, $M_{\text{ads}} = 10\text{g}$, d_p 150-200 mesh

Nota-se que em todas as experiências com os diferentes adsorventes, o equilíbrio de adsorção é atingido acima de 100 minutos de contato fluido-sólido. Exceção se faz para o adsorvente ZnY-5% para o qual o equilíbrio foi alcançado em menos de 100 minutos.

Conforme apresentado na Figura 2, pode-se perceber que o adsorvente ZnY-5% apresenta uma maior capacidade de adsorção, relativamente aos outros adsorventes. Os adsorventes ZnY-0,5% e o suporte NaY apresentam capacidades de adsorção razoavelmente similares.

Os comportamentos cinéticos observados evidenciam a importância de se incorporar o zinco à zeólita, tendo em vista aumentos de capacidade de adsorção de compostos de enxofre contidos na fase líquida. Isto fica bastante claro ao se analisar os resultados da caracterização, pois, a incorporação do zinco a zeólita gerou um aumento na área de microporos, na área superficial e na área superficial externa.

As experiências cinéticas realizadas com os cinco adsorventes permitem quantificar as seguintes capacidades de adsorção no equilíbrio (mg de enxofre/g de adsorvente): $q_{ZnY-5\%} = 10,90$; $q_{ZnY-1\%} = 8,95$; $q_{ZnY-0,5\%} = 5,92$; $q_{NaY} = 6,95$.

4. Conclusão

No presente trabalho foram preparados, caracterizados e comparados três adsorventes zeolíticos com teores de zinco diferentes (0,5%, 1% e 5%) e o suporte zeolítico. Através dos resultados gerados pode-se concluir que: houve êxito na preparação dos adsorventes, obtendo-se a incorporação do zinco desejada, sem comprometer a cristalinidade dos adsorventes.

As avaliações da cinética de adsorção tornam evidente a importância de se incorporar o zinco à zeólita, tendo em vista os aumentos da capacidade de adsorção do composto de enxofre.

O adsorvente zeolítico com 5% de zinco (ZnY-5%) apresentou o melhor resultado para a remoção do enxofre em relação aos outros estudados, enquanto que o adsorvente zeolítico com 0,5% de zinco (ZnY-0,5%) e a zeólita NaY, apresentaram desempenhos semelhantes; o tempo de saturação dos adsorventes estudados ficou em torno de 100 minutos, enquanto que para a ZnY-5%, este tempo foi inferior a 60 minutos.

5. Agradecimentos

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

6. Referências

- ARROYO, P. A. – *Caracterização e Avaliação de Zeólitas Y Ultraestáveis Contendo Zinco*, Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.
- 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, et al. – *Consider Latest Low Cost Breakthrough For Low Sulfur Gasoline*, LA, publication of the HartEnergy Group, p. 18-19, Summer 1999.
- PETROBRÁS. Website. Comentário sobre o PROGASOLINA. <http://www.petrobras.com.br/portugue/tecnolog/centropq/teccen27.htm>
- PROCONVE Website. Comentários sobre o teor de enxofre no diesel, outubro de 2000. http://www.mct.gov.br/clima/comunic_old/procon05.htm.
- SHOREY, S. W. et al. – *Improve Refinery Margins and Produce Low-Sulfur Fuels*, IL, publication of the Hart Energy Group, p. 41-42, Summer 1999.
- 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.