

ESTUDO DE ADSORVENTES ZEOLÍTICOS CONTENDO ZINCO, PARA REMOÇÃO DE ENXOFRE NA MISTURA 2-PROPANOTIOL/HEXANO.

G.Z.Clericuzi¹, C. M^a. B. M.Barbosa¹, E. F.Souza-Aguiar², N. Medina³

¹ Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, Departamento de Engenharia Química (DEQ), CTG, 50670-901, Recife-PE, Brasil, clericuzi@bol.com.br, celmy@ufpe.br

² CENPES - PETROBRAS, BR, falabella@cenpes.petrobras.com.br

³ ANCAP - Administracion Nacional De Combustibles Alcohol Y Portland, UY, nildamedina@hotmail.com

Resumo – O controle de emissão de enxofre da gasolina tem sido cada vez maior em todo o mundo. A gasolina do FCC é responsável por 90% de todo o enxofre, apesar de responder por um terço do "pool" que forma a gasolina comercial, por isso é importante reduzir o enxofre nesta corrente que forma a gasolina. Visando atenuar os níveis de emissão das taxas de controle do enxofre um processo alternativo ao hidrotreatamento é com certeza adsorção, utilizando zeólitas, por ter condições de operação menos severas e mais econômicas, destacando-se as zeólitas sintéticas. A introdução do Zn²⁺ na zeólita modifica fortemente sua capacidade de adsorção. No presente trabalho foram utilizados dois adsorventes zeolíticos contendo respectivamente 0,5% de Zinco/NaY (Zn1) e 5% de Zinco/NaY (Zn2), preparados por troca iônica e peletizados em empastilhadeira utilizando grafite como ligante, obtendo-se pellets com 3 mm para facilitar a adsorção. Estudo cinético foi realizado com uma mistura de 2-propanotiol e hexano, o primeiro representando as frações mais leves da gasolina de FCC e o segundo, os hidrocarbonetos presentes na gasolina. Partiu-se de uma concentração inicial de 200 mg/L de enxofre. Os resultados foram obtidos mediante análises da concentração em um cromatógrafo tipo CG.

Palavras-Chave: adsorção, enxofre, zeólita.

Abstract – The control of emission sulfur of gasoline has been increasing all over the world. An important process for that reduction is certainly the hydrotreatment of the gasoline of FCC. Aiming to get lower the level of emission of the control taxes of the sulfur, an alternative process is an adsorption, using zeolites, for having less severe and more economical of operation conditions, detaching the synthetic zeolites. In the present work were used two adsorbents zeolitics containing respectively 0,5% of Zinc/NaY (Zn1) and 5% of Zinc/NaY (Zn2), prepared after all was molded pellets by ionic change and using graphite to for in all, it was obtained pellets with 3mm. The kinetic study was accomplished with a mixture of 2-propanotiol and hexane. Begging of an initial concentration of 200 mg L⁻¹ of sulfur, the results were obtained by analyses of the concentration in a chromatograph type CG and evidenced that the adsorption is more effective for Zn2 adsorbent, because of the competition among substances, solvents, hexane, and solute of 2-propanotiol, due their the molecular structures and the inferior zinc tenor than the other adsorbent.

Keywords: adsorption, sulphur, zeolites.

1. Introdução

O controle de emissão de enxofre da gasolina tem sido cada vez maior em todo o mundo. A gasolina do FCC é responsável por 90% de todo o enxofre, apesar de responder por um terço do "pool" que forma a gasolina comercial, por isso é importante reduzir o enxofre nesta corrente que forma a gasolina. Um processo importante para essa redução é certamente o hidrotratamento da gasolina de FCC, os processos de hidrotratamento são bastante utilizados, além de catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio, resultando no alto custo da eliminação do teor de enxofre. Visando atenuar os níveis de emissão das taxas de controle do enxofre um processo alternativo ao hidrotratamento é a adsorção, utilizando zeólitas, por ter condições de operação menos severas e mais econômicas, citadas por Kirk e Othmer (1947).

A adsorção tem um papel cada vez mais importante na separação e purificação, como explica Yang (1997). Entretanto, sua aplicação é limitada pela disponibilidade de adsorventes seletivos. Os processos convencionais de adsorção são baseados em van der Waals e interações eletrostáticas entre o adsorbato e o adsorvente. Novos estudos de adsorventes que usam ligações químicas fracas tais como o complexação química têm sido recentemente iniciados em laboratórios. Como sugerido pelo King (1987), ligações do complexação química são geralmente mais fortes do que interações de van der Waals, contudo fracas o bastante para serem reversíveis à mudanças nas temperaturas ou nas pressões. Este ponto foi feito também claramente por Keller (1992). Conseqüentemente, existe grandes oportunidades no desenvolvendo de novos adsorventes e aplicações nas separações usando ligações químicas fracas. A adsorção tornou-se um processo de separação muito atraente nos últimos tempos, principalmente após a descoberta dos novos adsorventes zeolíticos. Mas para que se possa projetar e otimizar equipamentos de adsorção é imprescindível o conhecimento da dinâmica de adsorção dos componentes em sistema experimental, citadas por Knaebel (1995a, 1999b).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que apresentam propriedades fundamentais conferindo-lhe características específicas, segundo Giannetto (1990) para que sejam utilizadas como catalisadores e/ou adsorventes na indústria do petróleo e petroquímica. As zeólitas sintéticas têm uma grande importância na indústria especialmente como adsorventes, peneiras moleculares e na catálise. É interessante o estudo das propriedades de adsorção das zeólitas, porque na adsorção são necessários informações dos aspectos microscópicos e macroscópicos da interação das zeólitas e do adsorbato para o desenvolvimento da catálise. E o desenvolvimento nos últimos anos, nas áreas de processos químico e físico, mostra grande interesse na da produção de novos materiais com propriedades típicas das zeólitas.

Na adsorção as zeólitas NaY tem sido progressivamente modificadas com íons Zn^{2+} para obter características de adsorção. A escolha da NaY pode ser explicada da seguinte forma: as zeólitas Y tem uma estrutura bem definida devido a razão Si/Al, e com isso produz um grande número de cátions de compensação que produzirá uma alta contribuição eletrostática nos canais e cavidades. A introdução do Zn^{2+} na zeólita modifica fortemente sua capacidade de adsorção citados por Ivanov et. al, 1999.

2. Metodologia

Segundo Arroyo (1992), que realizou estudo sobre troca iônica com cátions de zinco, adotando um planejamento experimental pelo método fatorial em dois níveis (2^4), de modo determinar a influência dos fatores como: pH, razão Zn^{++}/Na^+ e teor de sólidos. Mostrou que a temperatura e razão Zn^{++}/Na^+ são fatores que contêm valor no processo de troca iônica estudado. E tendo verificado também, o tempo de troca ótimo de 2 horas, com condições de troca: temperatura de 298 K, pH de 4, razão $Zn/Na = 1$ e teor de sólidos no reator de 15%.

Inicialmente a Zeólita NaY foi separada por granulometria estabelecida em 150 – 200 mesh, sendo em seguida realizada a troca iônica com solução de cloreto de zinco nas condições citadas na Tabela 1.

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

Zn (%)	T(K)	pH	Zn^{++}/Na^+
0,5	298	4	0,1
5,0	348	6	1,0

Em um balão de 2000 ml, contendo água destilada, foi adicionada a zeólita sob agitação, em seguida foi colocada, pausadamente, à solução de cloreto de zinco, com a ajuda de uma pipeta. A troca ocorreu no período de 2 horas, sendo o pH controlado com uma solução de HCl a 6%. Após esta etapa a suspensão foi filtrada a vácuo e lavada com água destilada até a retirada total dos íons cloreto, através de teste com $AgNO_3$.

O material foi colocado para secar em uma estufa a 393K por aproximadamente 12 horas. Posteriormente foi feita uma calcinação em mufla a 873K por uma hora. Para isto, foram utilizados cadinhos de porcelana nos quais o material foi uniformemente distribuído para melhor calcinação.

3. Resultados e Discussão

As análises dos adsorventes foram feitas por espectrometria de absorção atômica, com relação ao teor de zinco. Os resultados são exibidos na Tabela 2.

Tabela 2. Análises de espectrometria de absorção atômica dos adsorventes zeolíticos com zinco.

Adsorvente	Teor de Zinco
Zn 1 – 0,5%	0,70
Zn 2 – 5%	5,52

Os resultados alcançados verificam-se que a troca iônica realizada foi aceitável, significando incorporação do zinco ao suporte zeolítico.

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 a temperatura constante. A técnica analítica utilizada para medir a quantidade de propanotiol foi a fluorescência de Raios-X, que se baseia na análise simultânea multi-elementar na faixa de ppm do elemento desejado, realizada pelo equipamento Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, EDX-700, Modelo RayNY, marca Shimadzu.

A curva cinética obtida para os adsorventes está representada na Figura 1.

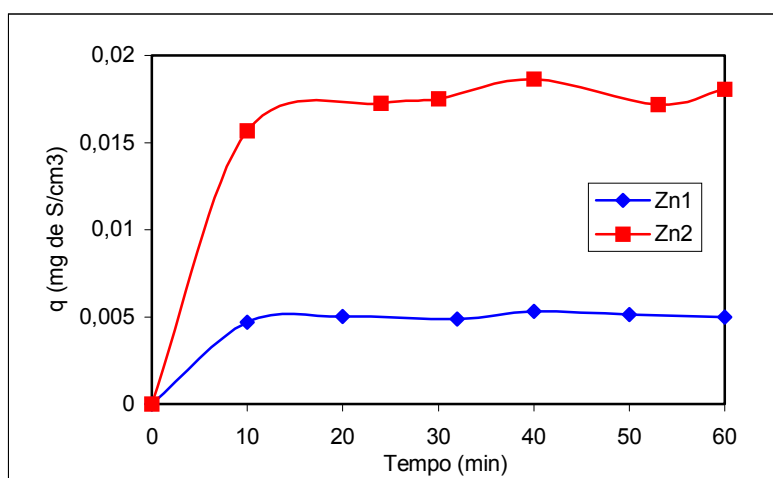


Figura 1. Comparação entre os adsorventes Zn1 e Zn2 em solução de 2-propanotiol com hexano.

A figura 1 mostra o comportamento dos adsorventes Zn1 e Zn2 com relação à quantidade adsorvida. Nota-se que o adsorvente Zn2 tem maior capacidade de adsorção, do que o adsorvente Zn1 devido a maior incorporação de Zinco em sua estrutura. E o tempo de adsorção de equilíbrio de adsorção é aproximadamente de 15 min, após este tempo não há mais remoção de enxofre da solução.

4. Conclusão

O trabalho desenvolvido trouxe uma contribuição ao estudo de novos adsorventes zeolíticos, para remoção de enxofre. Utilizando a zeólita Y, na qual foi feita uma troca iônica obtendo dois novos adsorventes Zn1 e Zn2. E de acordo com a Figura 1 e mediante aos resultados adquiridos, concluiu-se que a capacidade de adsorção do adsorvente Zn2, com 5,52% de Zinco, é maior do que capacidade de adsorção, do adsorvente Zn1, com 0,70%, devido a maior incorporação de Zinco em sua estrutura, aumentando assim sua capacidade de adsorção, podendo ser utilizado no processo de remoção de enxofre da gasolina.

5. Agradecimentos

Aos orientadores Celmy M^a. B. M.Barbosa e Eduardo Falabella Sous-Aguiar pelo apoio na realização deste trabalho.

À Agência Nacional do Petróleo – ANP pelo apoio financeiro.

À Universidade Federal de Pernambuco – UFPE.

Ao CENPES/PETROBRAS, pelas análises que muito enriqueceram este trabalho.

À ANCAP – Administración Nacional De Combustibles Alcohol Y Portland, UY, e a Nilda Medina pela valiosa colaboração na realização deste trabalho.

6. Referências

- ARROYO, P. A. – Caracterização e Avaliação de Zeólitas Y Ultraestáveis Contendo Zinco, Tese de Mestrado, COPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.
- GIANNETTO, G. P. - Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales, Editorial Innovación Tecnológica, Fac. De Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, 1990.
- KELLER, G. E.; Marcinkowsky, A. E.; Verma, S. K.; Williamson, K. D. In *Separation and Purification Technology*; Li, N. N., Calo, J. M., Eds.; Marcel Dekker: New York, 1992.
- KING, C. J. In *Handbook of Separation Process Technology*; Rousseau, R. W., Ed.; Wiley: New York, 1987.
- KIRK, R. E., OTHMER, D. F., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 1947, Vol. 1, 421-470.
- KNAEBEL, K., For your next separation, consider adsorption, *Chemical Engineering*, 1995, 92-102.
- KNAEBEL, K., The Basis of Adsorber Design, *Chemical Engineering*, 1999, 92-102.
- IVANOV, A. V., GRAHAM, G. W., SHELEF, M., Adsorption of hydrocarbons by ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios: a combined FTIR and gravimetric study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 1999, 21-243-258.
- YANG, R. T. *Gas Separation by Adsorption Processes*; Butterworth: Boston, 1987; reprinted (in paperback) by Imperial College Press: London and World Scientific Publishing Co.: River Edge, NJ, 1997.