

REMOÇÃO DE ENXOFRE NA GASOLINA ATRAVÉS DE PROCESSO DE ADSORÇÃO UTILIZANDO ADSORVENTES ZEOLÍTICOS NiY.

Maria Ires N. Macêdo¹, Klessiom T. D. Ramalho¹, Celmy M. B. de Barbosa², Nelson M. L. Filho³

^{1,2,3}Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Engenharia Química (DEQ).
Av. Prof. Artur de Sá s/n. C.D.U. CEP 50670-901, Recife-PE, Brasil (O81)3271-8236.
ires_mac@hotmail.com

Resumo

A poluição atmosférica além de provocar graves problemas de saúde na população humana é responsável também por muitos problemas relacionados ao meio ambiente. As emissões de gases como SO_x provenientes de veículos automotivos constituem uma das principais causas de contaminação ambiental. As soluções para minimizar a quantidade de enxofre na gasolina, são diversas e apresentam diferentes níveis de complexidade. Dentre estas, os processos de adsorção têm sido usados para a remoção do enxofre na gasolina, pois proporciona baixos custos operacionais além de não interferir na octanagem da gasolina. Neste trabalho foram utilizados três adsorventes zeolíticos Ni (0,5%)Y, Ni (1%)Y e Ni (5%)Y preparados a partir da zeólita NaY fornecida pelo CENPES/PETROBRAS, através de troca iônica com o sal NiCl₂, sob agitação, com controle de temperatura e pH. A secagem foi efetuada em estufa a 120°C durante 12 horas e a calcinação ocorreu em mufla a 500°C por 1 hora. O adsorvente foi submetido a testes cinéticos em sistema de banho finito em presença de uma gasolina sintética (propanotiol/ciclo-hexeno). Através destes testes foi possível realizar uma avaliação cinética, sendo obtidos os parâmetros necessários no processo de remoção do enxofre por adsorção.

Palavras-Chave: Adsorção; Zeólita; Enxofre; Níquel

Abstract

The atmospheric pollution besides to provoke serious problems of health in the human population is also responsible for many problems related to the environment. The emissions of gases as SO_x of vehicles automotives constitute one of the main causes of environmental contamination. The solutions to minimize the amount of sulfur in the gasoline are several and they present different complexity levels. Among these, the processes of adsorption have been used for the removal of the sulfur in the gasoline, because it provides low operational costs besides not interfering in the olefin of the gasoline. Three zeolitics adsorbents Ni (0,5%)Y, Ni (1%)Y e Ni (5%)Y were prepared by the zeolites NaY supplied by CENPES/PETROBRAS, through ionic change with the salt NiCl₂, under agitation, with temperature control and pH. Evaporate was accomplished in stove for 120°C for 12 hours and the calcination happened in mufla for 500°C for 1 hour. The adsorvente was submitted to kinetic test in finite bathing in presence of a synthetic gasoline (propanethiol/cyclo-hexene). Through these tests it was possible to accomplish a kinetic evaluation, being obtained the necessary parameters in the process of removal of the sulfur for adsorption.

Keywords: Adsorption; Zeolities; Sulfur; nickel

1. Introdução

As pressões da sociedade por combustíveis de melhor qualidade e menos danosos ao meio ambiente têm conduzido agências de proteção ambiental, a tornar mais estritas as especificações de derivados de petróleo. O interesse em melhorar a qualidade da gasolina, com o propósito de seguir as leis ambientais e melhorar a eficiência dos motores automotivos, tem promovido o desenvolvimento e formulação de novos processos (Júnior Faro, 2000).

Os automóveis contribuem para a poluição do ar mais do que qualquer outra atividade humana. Estes são responsáveis por mais de 90% das emissões de CO e 50% de NO_x, HC, particulados e SO_x. O aumento crescente da concentração de compostos como monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre (SO_x) e hidrocarbonetos eliminados no ar provoca graves problemas à saúde humana e ao meio ambiente (González & Batista, 2000).

As soluções para minimizar a quantidade de enxofre presente na gasolina, são diversas e apresentam diferentes níveis de complexidade, porém necessitam de alta tecnologia e custos elevados. O processo de hidrodessulfurização é o principal processo de remoção de enxofre da maior parte dos combustíveis na indústria do refino do petróleo, utilizando catalisadores específicos promovendo a hidrogenação de derivados sulfurados (mercaptanos, tiois e tiofeno). O maior problema desse processo é sua limitação com o uso de hidrogênio, energia e catalisadores de cobalto e molibdênio (Sousa-Aguiar).

A utilização da adsorção com aplicação prática de suas propriedades para separação em grande escala e purificação de materiais de processos industriais é relativamente recente, e vem mostrando vantagens como um processo alternativo tanto do ponto de vista de custos como de seletividade para diversos processos, no caso, tratamento e purificação de emissões poluentes gasosos.

Atualmente, a remoção de enxofre através da adsorção em um sólido adsorvente tem encontrado bom potencial de aplicação. A pesquisa do adsorvente, em geral, é o primeiro passo no desenvolvimento desse processo. A seleção de um adsorvente para um dado processo é um problema ainda complexo, e sua escolha está associada a sua seletividade, a sua capacidade e ao seu tempo de vida, que dependem, em princípio, da cinética de adsorção e do equilíbrio de adsorção. A seletividade cinética é medida pela razão das difusividades intracristalinas ou dos microporos para componentes a serem considerados, de acordo com as propriedades físicas destes (Knaebel, 1995).

No presente trabalho foram utilizados três adsorventes zeolíticos preparados a partir da zeólita NaY fornecida pelo CENPES/PETROBRAS através de troca iônica com o sal NiCl₂. O principal objetivo do trabalho foi preparar adsorventes zeolíticos contendo níquel para atuar na remoção dos compostos sulfurados através do processo de adsorção, visando o abatimento do teor de enxofre gasolina.

2. Metodologia

2.1.Preparação dos adsorventes zeolíticos

Os adsorventes zeolíticos Ni (0,5%)Y, Ni (1%)Y e Ni (5%)Y, foram preparados através do processo de troca iônica utilizando-se a zeólita sintética NaY fornecida pelo CENPES/PETROBRAS e solução de NiCl₂, sob agitação com temperatura a 70°C e pH 4,5. A secagem foi efetuada em estufa a 120°C durante 12 horas. A calcinação ocorreu em mufla a 500°C durante 1 hora. Os adsorventes foram caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios-X (XRD) e medida de área superficial por adsorção de N₂.

Foi realizada uma avaliação cinética com os adsorventes preparados e com o adsorvente comercial Selexsorb. Utilizou-se o sistema de banho finito, em erlemeyers de 250 mL com tampa de teflon contendo 10g de adsorvente e 100 mL de uma mistura sintética de gasolina (propanotiol/ciclo-hexeno) de 1000 ppm de enxofre. O sistema foi mantido em agitação por 10 h, sendo retiradas amostras em tempos pré-determinados para análise da quantidade de propanotiol removido da mistura sintética.

Estudo de equilíbrio foi realizado em balões de vidro de capacidade de 25 mL, a temperatura ambiente (28°C) sob agitação por 24 horas. Neles continha 10 mL da mistura sintética de gasolina e 1 g do adsorvente. As concentrações utilizadas foram: 100, 200, 300, 500, 700, 800, 900, 1000, 1100 ppm. Antes de iniciar o teste foram retiradas amostras de cada concentração da solução antes do equilíbrio. Ao final, retiram-se alíquotas que foram filtradas em filtro Micropore e em seguida foram levadas para análise. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva, EDX-700, Modelo RayNY, marca Shimadzu.

3. Resultados e discussão

3.1.Caracterização

Após a preparação dos adsorventes é necessário conhecer sua composição química para confirmar o teor do metal presente e detectar a presença de contaminantes ou outros constituintes. Conhecida a composição química dos vários elementos do adsorvente é necessário determinar a natureza e estrutura dos compostos químicos.

As análises de difração de raios X foram realizadas no equipamento D-5000 da Siemens. As análises de adsorção de N₂ foram realizadas no equipamento Micromeritics ASAP 2400.

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

3.1.1. Análise Química

Para detectar os traços metálicos de níquel incorporados nos adsorventes zeolíticos preparados, foram realizadas análises através de um Espectrofotômetro de Absorção Atômica.

Verificou-se que a quantidade de níquel incorporada foi satisfatória, mostrando a eficiência da troca iônica do sódio pelo níquel. Os resultados são apresentados na Tabela 1 com os adsorventes zeolíticos e seus respectivos teores de Níquel (%):

Tabela 1. Resultados referentes à análise de absorção atômica dos adsorventes zeolíticos com níquel.

Adsorventes Zeolíticos	Ni (0,5%)Y	Ni (1%)Y	Ni (5%)Y
Teores de níquel (%)	0,56	1,49	5,31

3.1.2. Caracterização Textural (Adsorção de Nitrogênio)

As análises de Adsorção de Nitrogênio por BET realizadas com os adsorventes zeolíticos e com o adsorvente comercial, são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resultados obtidos da caracterização textural dos adsorventes.

Adsorvente	Área de Microporos (m ² /g)	Área Superficial (m ² /g)	Área Superficial Externa (m ² /g)	Volume de Microporos (m ³ /g)
Ni (0,5%)Y	698,35	705,79	7,44	0,32
Ni (1%)Y	683,59	690,68	7,02	0,32
Ni (5%)Y	639,78	687,88	50,10	0,29
Selexsorb	254,47	440,46	286,29	0,13
NaY	631,51	637,15	5,64	0,30

De acordo com os resultados da Tabela 2, observa-se que com a incorporação do Níquel ao suporte NaY houve um aumento na área de microporos, na área superficial e na área superficial externa. Podendo justificar esse aumento nos parâmetros devido a desaluminação da zeólita como também durante a troca iônica com a retirada de silicatos por níquel. Analisando os valores obtidos para os três adsorventes preparados verifica-se que com o aumento da quantidade do níquel incorporado há uma diminuição na área de microporos e na área superficial, isto foi devido a presença do níquel na estrutura.

Observa-se que o adsorvente Ni (5%)Y apresenta uma área superficial externa maior que os demais adsorventes preparados indicando uma geração de mesoporos. A Selexsorb apresentou uma área superficial externa maior do que todos os adsorventes, caracterizando-o assim como material mesoporoso.

3.1.3. Difração de Raios-X

As análises preliminares da difração de raios-X mostraram que os adsorventes zeolíticos preparados apresentaram picos semelhantes, ou seja, são isomórficos. Na figura 1 está representado o difratograma do adsorvente Ni (5%)Y. Os dados de difração de raios-X confirmam a presença de fases cristalinas para todos os adsorventes usados nesse trabalho.

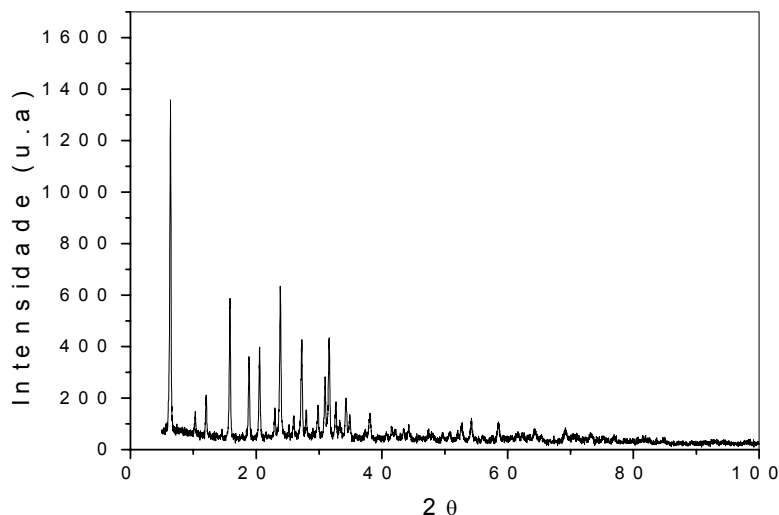


Figura 1 – Difratograma do adsorvente Ni (5%)Y

O conjunto de picos encontrados nos ângulos de $2\theta = 10,16^\circ$ a $58,48^\circ$ confirma a presença de silicatos de níquel e alumínio na estrutura do adsorvente zeolíticos Ni (0,5%)Y e Ni (1%)Y e entre os ângulos $2\theta = 14,25^\circ$ a $46,78^\circ$ para o adsorvente Ni (5%)Y. São presentes nos três adsorventes preparados, óxido de alumínio e níquel nos ângulos de $11,16^\circ$ a $71,28^\circ$.

A figura 2 mostra o difratograma do suporte zeolítico NaY. Observam-se picos típicos da zeólita do tipo NaY, fazendo uma comparação com a figura 1, comprova-se que não houve alteração na estrutura dos três adsorventes preparados.

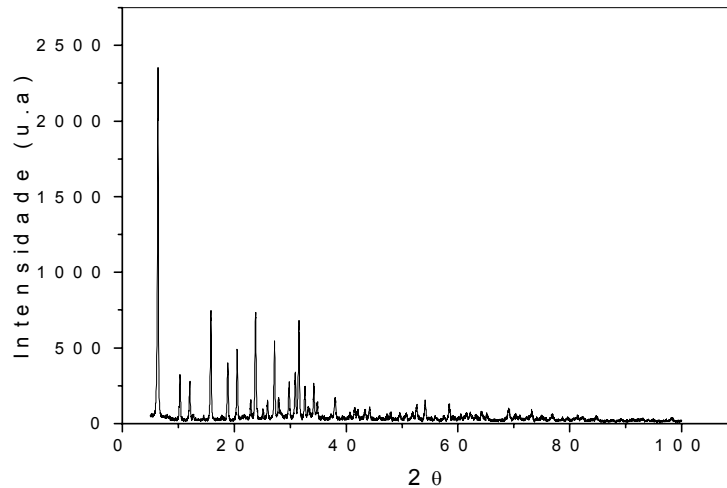


Figura 2 – Difratograma do adsorvente NaY

3.2-Cinética de Adsorção na Remoção do Propanotiol

Os estudos cinéticos foram realizados usando soluções sintéticas com concentração de 1000 ppm de enxofre sobre a forma de propanotiol, concentração máxima exigida na gasolina pelos órgãos governamentais.

A evoluções cinéticas obtidas durante os experimentos estão mostradas na Figura 3. Inicialmente a adsorção está restrita a uma fina camada sobre a parede do adsorvente, observa-se que para todos os adsorventes o tempo de equilíbrio de adsorção no contato líquido-sólido é atingido acima de 100 minutos, ou seja, onde se observou a maior parte da remoção do enxofre estabilizando-se em torno dos 250 minutos. Com aumento do tempo os poros mais largos vão sendo preenchidos, e quando o tempo do sistema iguala-se ao tempo de saturação o sólido estará completamente cheio com o condensado (adsorbato).

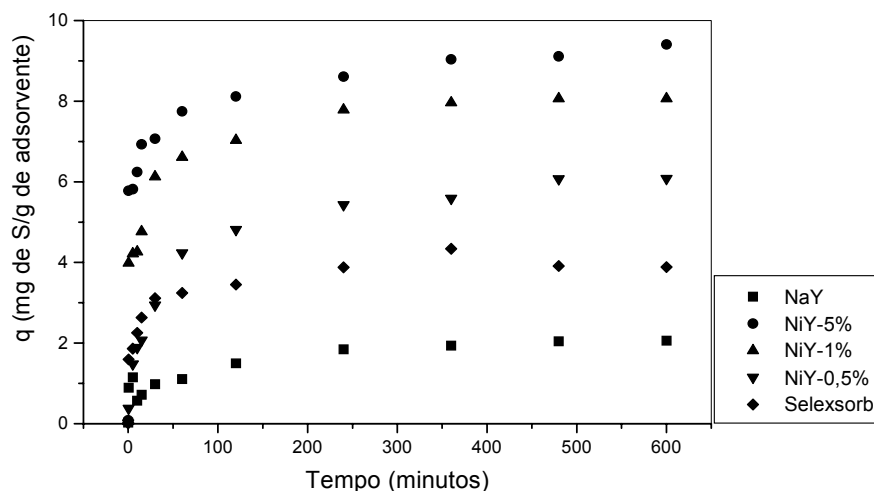


Figura 3. Cinética da Adsorção na Remoção do Propanotiol.
 $T = 28^\circ\text{C}$, $M_A = 10\text{g}$, $C = 1000\text{ ppm}$, $D_p = 150\text{-}200\text{ mesh}$.

Verifica-se que o adsorvente Ni (5%)Y apresentou uma capacidade de adsorção maior que os outros adsorventes utilizados, com o tempo menor que 100 minutos. Fazendo uma comparação com os resultados obtidos na caracterização dos adsorventes, o aumento da área de microporos, a área superficial e na superficial externa evidencia a importância de incorporar o níquel a zeólita para a remoção de compostos sulfurosos.

3.3- Equilíbrio de Adsorção na Remoção do Propanotiol

Os resultados obtidos durante a cinética de adsorção do enxofre na solução sintética (com propanotiol), levaram a realização do estudo do equilíbrio de adsorção para quantificar as capacidades máximas de adsorção, com o adsorvente Ni (5%)Y pois apresentou melhor capacidade de adsorção observada nos experimentos. Para uma comparação fora usado o adsorvente comercial Selexsorb e o suporte zeolítico NaY.

Este estudo possibilitou a determinação da capacidade de adsorção e tempo de saturação, tipo de isoterma e interação entre adsorvente-adsorbato. As isotermas de adsorção apresentam a quantidade adsorvida (mg de S/g de adsorvente) contra a concentração do adsorbato retido na fase sólida (ppm).

Na Figura 4 representa a comparação das isotermas de equilíbrio dos adsorventes Ni (5%)Y, Selexsorb e o suporte zeolítico NaY.

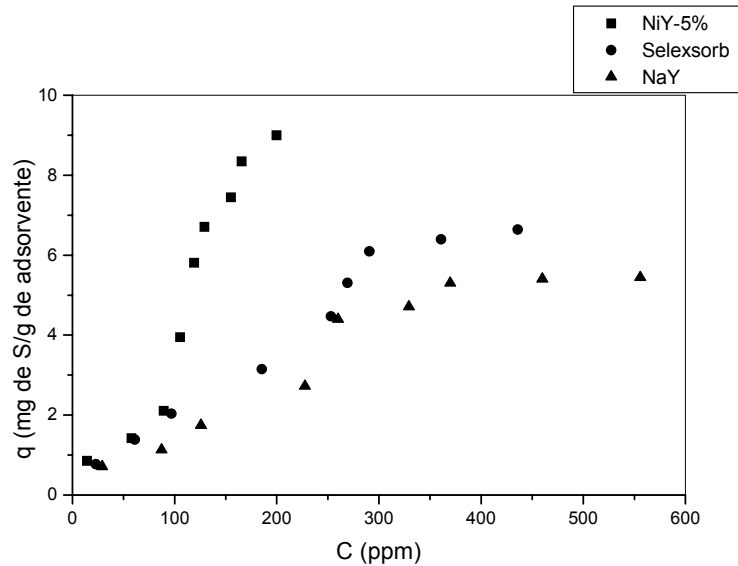


Figura 4. Isotermas de Equilíbrio da Adsorção de Propanotiol.
T= 28°C, $M_A= 10g$, $D_p= 150-200$ mesh.

Analisando as isotermas de equilíbrio representadas na Figura 4, e fazendo uma comparação observa-se que dos três adsorventes utilizados, o adsorvente Ni (5%)Y apresentou uma maior capacidade de adsorção na remoção de enxofre com relação aos demais adsorventes estudados $q_m= 8,3$ mg de S/g de adsorvente, comprovado com os resultados obtidos durante o estudo cinético. Os outros adsorventes apresentaram as seguintes capacidade máxima de adsorção, $q_m= 6,3$ mg de S/g de adsorvente para o adsorvente comercial Selexsorb, e $q_m= 6,1$ mg de S/g de adsorvente e para o suporte zeolítico NaY.

4. Conclusão

Através dos resultados obtidos pode-se concluir que na preparação dos adsorventes zeolíticos o método utilizado para a preparação dos adsorventes foi eficiente uma vez que houve incorporação do teor de níquel desejado (0,5%,1% e 5%) ao suporte zeolítico NaY e não provocou alteração nas suas estruturas conforme resultados de difração de raios-X;

O estudo cinético mostrou que os adsorventes apresentaram uma melhor capacidade de adsorção na remoção do propanotiol da mistura sintética que o adsorvente comercial. Isso mostra a necessidade de se incorporar o níquel ao suporte zeolítico. Os adsorventes Ni (0,5%)Y, Ni (1%)Y, o suporte zeolítico NaY e a Selexsorb apresentaram comportamentos cinéticos semelhantes com tempo de saturação um pouco acima de 100 minutos; O adsorvente Ni (5%)Y apresentou uma melhor remoção do propanotiol com o tempo de saturação em torno de 80 minutos.

As isotermas de equilíbrio de adsorção dos adsorventes Ni (5%)Y e Selexsorb mostraram que os adsorventes apresentam comportamentos favoráveis a remoção de enxofre. As isotermas mostraram comportamento do tipo IV, no adsorvente Ni (5%)Y indicando a geração de mesoporos enquanto que o adsorvente Selexsorb possui características de material mesoporoso.

Diante dos estudos realizados nesta pesquisa conclui-se que o adsorvente Ni (5%)Y apresentou resultados bastante satisfatório tanto no estudo cinético como no estudo de equilíbrio com a capacidade de adsorção de 8,3 mg de S/g, maior que o adsorvente comercial Selexsorb que apresentou uma capacidade de adsorção de 6,3 mg de S/g.

5. Agradecimentos

A CAPES, UFPE, CENPES/PETROBRAS

6. Referências

- ARROYO, P. A.- *Caracterização e avaliação de Zeólitas Ultraestáveis contendo zinco*, Tese de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1992.
- BATISTA, S.M. & GONZALES, A.U., Catalisadores Metal/Zeólita para a redução Seletiva de NO com Hidrocarbonetos em Efluentes Gasosos Contaminantes, V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, 2000, Maringá.
- CAVALCANTI JR., C. L. - *Separação de Misturas por Adsorção: Dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial*, Tese Submetida ao Concurso Público para Professor Titular, Universidade Federal do Ceará, 1998.
- ENERGY AND ENVIRONMENTAL ANALYSIS - *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.
- FARO JUNIOR, A. C. Curso de Catálise-Catalisadores de Processos Catalíticos, 1994, São Paulo – SP - *Os Sulfetos e os Hidrotratamentos*, São Paulo, Editado pelo Instituto Brasileiro de Petróleo, 29 de agosto a 02 de setembro. 57 p.
- JÚNIOR, Arnaldo da Costa Faro. Os Processos de HDT: Solução para os Combustíveis, V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, 2000, Maringá.
- KNAEBEL, K. S. - *For your Next Separation Consider Adsorption*, Chemical Engineering, v 102, n. 11, 1995.
- SOUSA-AGUIAR, E. F.- Problemas Ambientais Associados ao Processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC), V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, Maringá, 2000.