

## UTILIZAÇÃO DE CARVÃO ATIVADO IMPREGNADO COM PALÁDIO NA ADSORÇÃO DE COMPOSTOS DE ENXOFRE DO DIESEL COMERCIAL

A. R. Lopes; A. P. Sheer; C. I. Yamamoto; G. V. Silva; Pereira, F. A. V.; Chiaro, S. S.X

LACAUT - Departamento de Engenharia Química- Universidade Federal do Paraná  
Rua Francisco H. dos Santos S/N – CEP: 81531-990 – Curitiba- PR – Brasil  
Telefone: (41) 3361-3200 – Fax: (41) 3361-3188 – Email: [andrerl@ufpr.br](mailto:andrerl@ufpr.br)

**RESUMO:** Carvão ativado impregnado com paládio foi utilizado para a remoção de compostos de enxofre do diesel comercial. Em testes de adsorção, em batelada, foi comparada sua capacidade adsorptiva com carvão não impregnado. O carvão com paládio apresentou capacidade adsorptiva superior a 80% para os compostos sulfurados. Foram obtidos também dados de equilíbrio e cinéticos do processo em batelada, bem como foi estudada a adsorção e dessorção de compostos sulfurados em coluna de leito fixo. Quando tolueno foi aplicado como dessorvedor, a capacidade adsorptiva do carvão manteve-se em 83 % após três ciclos de adsorção. O método estudado mostrou-se eficiente como uma opção na remoção de compostos de enxofre presentes no diesel comercial, portanto uma alternativa viável como pré-tratamento ao processo convencional de hidrotreamento.

**PALAVRAS-CHAVE:** Carvão ativado impregnado, Adsorção de enxofre; Diesel

**ABSTRACT:** Activated carbon modified with palladium was used to remove sulfur compounds from commercial diesel. Batch tests were performed to compare the adsorption capacity for palladium supported carbon and commercial activated carbon. The adsorption capacity of palladium supported carbon was 80% superior for sulfur compounds. Equilibrium data and process kinetics of batch adsorption were studied. Adsorption and desorption of sulfur compounds were analyzed in fixed bed column used toluene to carried out regeneration. Carbon's adsorption capacity was keep nearly 83 % after three regeneration sequence. This method showed as a feasible alternative for sulfur compounds removal from diesel whereas the conventional hydrotreating process.

**KEYWORDS:** Modified activated carbon; Sulfur adsorption; Diesel.

### 1. INTRODUÇÃO.

A crescente preocupação mundial com a redução das emissões atmosféricas vem incentivando os órgãos ambientais a estabelecer legislações cada vez mais rigorosas, principalmente com relação ao teor de enxofre dos combustíveis automotivos (Shahadat Hussain e Tatarchuk, 2013). Atualmente as refinarias no Brasil enfrentam o desafio de adequar a produção e a qualidade dos combustíveis comercializados a limites de enxofre de no máximo 10 ppm em massa, previstos para o ano 2012/2016 de acordo

com a resolução nº 18 do Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA).

Com as tecnologias existentes de hidrodessulfurização torna-se difícil a produção com níveis tão baixos de enxofre, visto que são necessárias condições extremas de operação (Koriakin *et al.*, 2010). Por isso, novas alternativas para remover compostos de enxofre vêm sendo estudadas para atingir os baixos níveis exigidos nas novas especificações sem alterar a qualidade do produto. Neste sentido, a remoção de contaminantes por adsorção utilizando materiais modificados ganhou relevância por causa do bom desempenho apresentado em processos



relativamente simples com condições brandas de operação (Nunthaprechachan *et al.*, 2013).

Em estudos recentes, ênfase tem sido dada ao preparo de superfícies de carvão ativado (CA) modificado usando diferentes procedimentos para aumentar o potencial de adsorção para contaminantes específicos. Vários tratamentos, tais como o uso de ácidos (Ania e Bandoz, 2009), bases, impregnação, ozônio, tratamentos de superfície com plasma e microondas (Bhatnagar, 2013) tem sido relatados. A adsorção de espécies de enxofre resistentes ao processo de hidrotreatamento, utilizando carvão ativado como adsorvente foi estudada por Sano *et al.* (2004); Adsorventes de complexação  $\pi$  como zeólita Cu(I)-Y, CuCl e PdCl<sub>2</sub> suportado em carvão ativado e PdCl<sub>2</sub> suportado em alumina foram testados por Wang e Yang, (2007) para a adsorção do enxofre presentes em combustíveis de aviação. A maior capacidade e seletividade foram encontradas com o PdCl<sub>2</sub> suportado em carvão ativado. Bedia *et al.* (2010) estudaram a alteração da estrutura de diferentes carvões através da impregnação com cloreto de paládio. No carvão ativado o paládio fica aderido fisicamente à superfície do carvão e sua função não é de catalisador e sim de prender os compostos sulfurados através de seu átomo de enxofre que apresenta disponibilidade de elétrons que podem ser acomodados nos orbitais disponíveis do paládio 2+ (Pd<sup>2+</sup>).

Este artigo apresenta um estudo sobre a adsorção de compostos contendo enxofre do diesel comercial usando carvão ativado impregnado com cloreto de paládio. Foram realizados ensaios em batelada e em coluna de leito fixo para obter os dados de equilíbrio, cinética e curvas de ruptura.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O carvão comercial ativado foi fornecido pela Fábrica Brasileira de Catalisadores Ltda., este é proveniente da casca de coco. Empregou-se nos testes diesel A comercial S500 cedido pela REPAR Petrobras e cloreto de paládio Aldrich. Para impregnação e adsorção em batelada foi utilizado shaker Marconi modelo MA-410. Para adsorção e dessorção foi utilizada coluna de vidro, encamisada para controle de temperatura, banho termostatizado marca Lauda modelo RE 212, bomba peristáltica Gilson modelo miniplus 3 para percolação do diesel e solvente. A quantificação

dos compostos sulfurados no diesel foi feita através do analisador de enxofre Elementar modelo Trace SN cube.

A área superficial e o tamanho dos poros do carvão ativado foram determinados empregando a metodologia proposta por Brunauer, Emmett e Teller (Método B.E.T.) em ensaio de adsorção de N<sub>2</sub> conduzido em equipamento QuantaChrome modelo NOVA 1200.

A solução de impregnação foi preparada solubilizando 4,0 gramas de cloreto de paládio por litro de solução de ácido clorídrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. Transferiu-se então uma alíquota de 5,0 mL da solução contendo paládio para um recipiente contendo 2,0 g de carvão. O carvão foi deixado em contato com a solução de cloreto de paládio por 24 horas, sob agitação e com temperatura mantida a 40°C. Após este período o carvão foi filtrado e lavado com 500 mL de água. Obteve-se assim um carvão ativado com 6% em massa de paládio impregnado.

Para os ensaios de adsorção em batelada tomaram-se 2,0 g do carvão em estudo e 20,0 mL de diesel comercial. As amostras foram mantidas a temperatura de 60°C por 24 h no agitador shaker. Para obtenção da isoterma de adsorção foram feitas misturas de diesel comercial S10, S500 e S1800. Cada ponto da isoterma foi preparado conforme o explicitado para os ensaios de adsorção em batelada.

A cinética de adsorção foi obtida também em batelada. Tomaram-se 2,0 g de carvão ativado impregnado que foram mantidas em contato com 20,0 mL de diesel por diferentes intervalos de tempo. Durante o ensaio a amostra foi mantida sob agitação com temperatura controlada a 60°C.

## 3. RESULTADOS

A partir do teste de B.E.T para o carvão obteve-se o valor de 85,5 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> para área superficial, 698,4 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> de área de microporo e 23,1 Å para o diâmetro médio de poro. O carvão impregnado apresentou capacidade adsorptiva 41,2% superior ao carvão não impregnado para os compostos de enxofre. Na Tabela 1 são apresentados os valores do teste realizado. Segundo os estudos de Bedia *et al.* (2010), o paládio é fisicamente adsorvido na superfície do carvão ficando no estado reduzido (Pd<sup>2+</sup>) e atua como um eletrófilo. Os átomos de enxofre e de nitrogênio presentes como heteroátomos em alguns



dos compostos aromáticos que compõem o diesel apresentam um par de elétrons não ligantes que atuam como nucleófilos.

**Tabela 1.** Capacidades adsorptivas dos CAs

Tipo de carvão ativado (CA)	S adsorvido mg de S/ g CA
Não impregnado	165,1
Impregnado	116,9

A isoterma de adsorção em carvão ativado impregnado com paládio (CAI) para os compostos sulfurados mostrou adequar-se melhor ao modelo de Freundlich (Equação 01) do que ao modelo de Langmuir (Equação 02). Os parâmetros para os modelos estão indicados na Tabela 2. O coeficiente de correlação para o modelo de Freundlich foi de 0,972 e para o modelo de Langmuir foi 0,855.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (01)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (02)$$

Onde  $q_e$  é a massa de enxofre adsorvido por unidade de massa de carvão ativado em equilíbrio com  $C_e$ , a concentração de enxofre no diesel.  $K_F$  e  $K_L$  são, respectivamente, constantes das equações de Freundlich e Langmuir.  $q_m$  é a máxima quantidade do adsorvato que pode ser adsorvido em um sólido que obedeça os pressupostos da modelagem feita por Langmuir, isto é que o adsorvato forma uma única camada de recobrimento na superfície do adsorvente.

A cinética de adsorção do enxofre no carvão ativado impregnado é bem modelada pelo modelo de pseudo-segunda ordem (Equação 03).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_{eq} - q_t)^2 \quad (03)$$

Onde  $k_2$  é a constante da taxa de segunda ordem ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ ). Integrando e rearranjando a Equação 03 obtém-se a Equação 04 (Zuim et al, 2011).

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 q_{eq}^2} + \frac{t}{q_{eq}}} \quad (04)$$

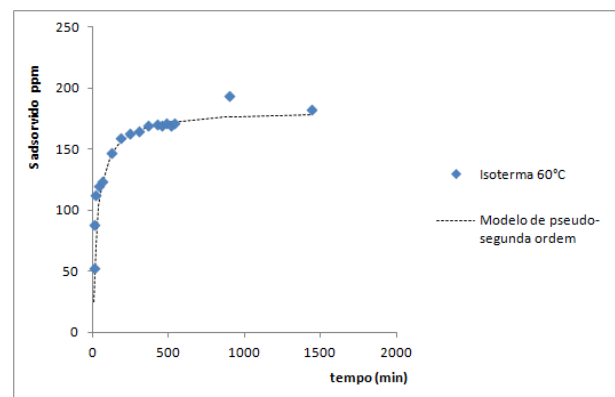
Os resultados obtidos da modelagem com o modelo de pseudo segunda-ordem podem ser verificados na Tabela 3 e na Figura 1.

**Tabela 2.** Parâmetros dos modelos ajustados aos dados experimentais

Modelo	Parâmetro	R <sup>2</sup>
Freundlich	1/n = 0,85	0,972
	$K_F = 0,61$	
Langmuir	1/ $q_m$ = 0,128	0,855
	1/ $K_L Q_m$ = 4,005	

**Tabela 3.** Parâmetros do modelo de pseudo-segunda ordem

Parâmetro	Valor
$q_{eq}^{exp}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,52
$q_{eq}^{calc}$ ( $mg \cdot g^{-1}$ )	1,49
$k_2$ ( $g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$ )	$1,78 \times 10^{-4}$
R <sup>2</sup>	0,998



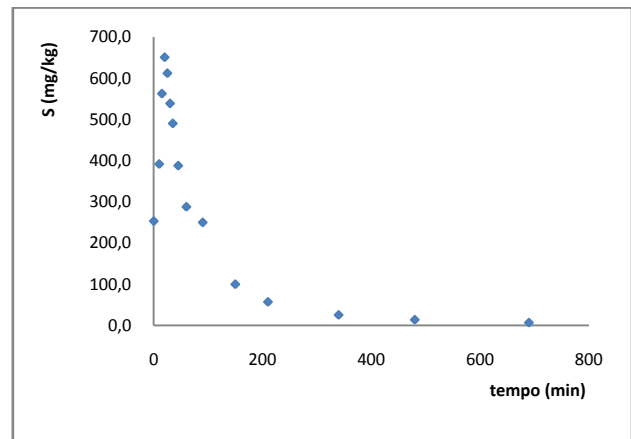
**Figura 1.** Curva da cinética de adsorção do enxofre a 60°C.

A regeneração do CAI foi realizado por dois solventes diferentes: o querosene iluminante (QI) e o tolueno. Os testes em batelada indicaram que o tolueno apresenta uma maior capacidade de regenerar o carvão, devido ao fato de extrair uma quantidade maior de compostos sulfurados



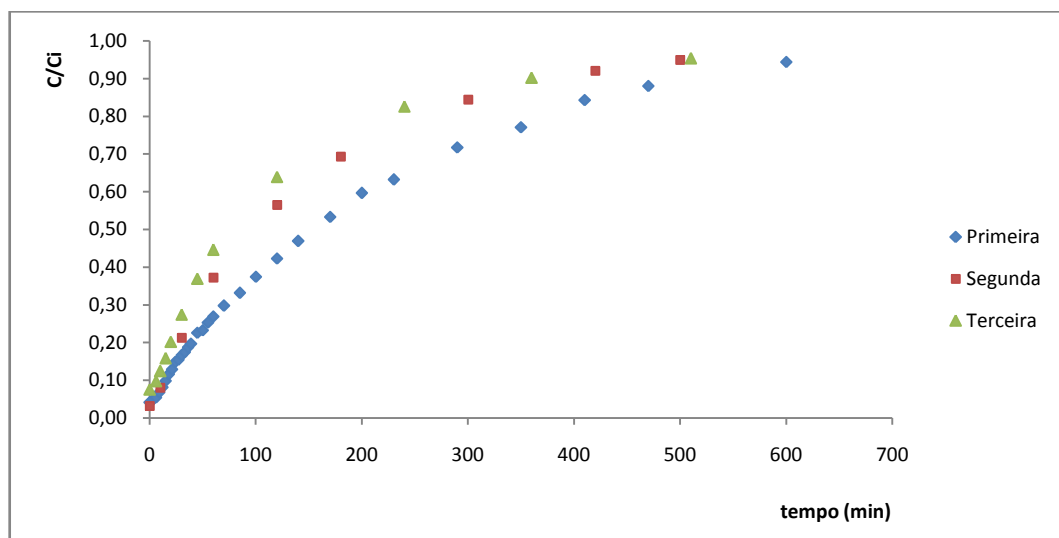
adsorvidos ao carvão. O tolueno extraiu 0,84 mgS/gCAI enquanto que o QI foi capaz de extrair 0,44 mgS/gCAI. Isto se deve ao fato do tolueno possuir uma estrutura química semelhante aos compostos sulfurados aromáticos. Sarda *et al.* (2012) fizeram observação semelhante num trabalho de remoção de enxofre do diesel comercial empregando níquel suportado em alumina e em zeólitas. Os autores observaram que aproximadamente 90% da capacidade adsortiva poderia ser atingida após três ciclos de regeneração com tolueno.

Por conta disso o tolueno foi escolhido para a regeneração nos testes com a coluna de leito fixo. A coluna de vidro com diâmetro de 2 cm e controle de temperatura continha 44 cm de carvão ativado impregnado seco a 120° C, suportado abaixo e acima por esferas de vidro. Terminada a primeira adsorção foi realizada a dessorção com o tolueno na mesma vazão (3 mL/min) que foi feita a adsorção. A Figura 2 mostra o gráfico com a quantidade de compostos de enxofre presentes no tolueno, portanto extraídos do leito ao longo do tempo. É possível verificar que a maior parte de sulfurados é dessorvida nos primeiros 150 minutos. A elevação do teor de enxofre observada nos 20 minutos iniciais é explicada pela presença de diesel remanescente que permaneceu entre os poros e espaços vazios do leito após a drenagem.

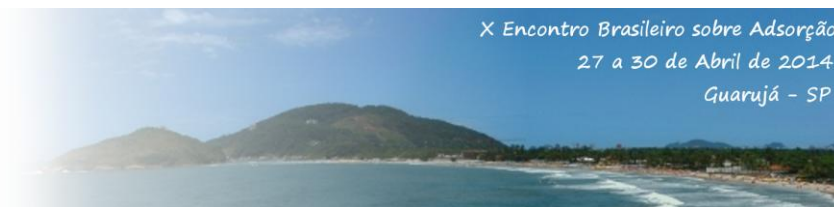


**Figura 2.** Compostos de enxofre extraídos do leito ao longo do tempo

Na saída da coluna as amostras foram coletadas em tempos variados. A Figura 3 mostra as curvas de ruptura para os três ciclos de adsorção posterior às regenerações por dessorção com o solvente tolueno. É visível uma alteração na inclinação das curvas ao longo dos três ciclos. Na primeira adsorção 50% de saturação da coluna acontece em 150 minutos, já para a terceira adsorção essa saturação acontece próximo dos 90 minutos. Para 95 % de saturação, na primeira acontece em 600 minutos, na segunda e na terceira em 500 minutos. A perda de capacidade adsortiva é considerada pequena durante os três primeiros ciclos de adsorção e dessorção. Em relação ao tempo de saturação de 95% da coluna esse valor foi 83 % entre a primeira e a terceira adsorção.



**Figura 3.** Curvas de ruptura dos três ciclos de adsorção



## 4. CONCLUSÃO

O carvão impregnado com paládio apresentou capacidade adsorptiva 41,2% superior ao carvão não impregnado para os compostos de enxofre presentes no diesel comercial nos testes em batelada. A isoterma de adsorção segue um modelo de Freundlich e a cinética segue um modelo de pseudo segunda ordem. O tempo de ruptura, para a coluna empregada no estudo foi de 600 minutos. A regeneração com tolueno mostrou-se eficiente durante os três ciclos de adsorção.

## 6. REFERÊNCIAS

BEDIA, J.; ROSAS, J. M.; RODRÍGUES-MIRASOL, J.; CORDERO, T. Pd supported on mesoporous activated carbons with high oxidation resistance as catalysts for toluene oxidation. *Ap. Cat. B: Environ.* 94 (2010) 8-18

BHATNAGAR, A.; HOGLAND W.; MARQUES, M.; SILLANPÄÄ, M. Na overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 499-511

SANO, Y.; CHOI, K- H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization. *Appl. Catal. B: Environ.*, 49, 4, 219 – 225, 2004 (a).

SANO, Y.; CHOI, K-H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I. Selection and further activation of activated carbons for removal of nitrogen species in gas oil as a pretreatment for its deep hydrodesulfurization. *En. Fuels*, 18 (3), 644 -651, 2004 (b).

SARDA, K. K.; BHANDARI, A.; PANT, K. K.; SAPNA JAIN. Deep desulfurization of diesel fuel by selective adsorption over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/ZSM-5 extrudates. *Fuel*, 93, 86-91, 2012.

WANG, Y.; YANG, R. T. Desulfurization of liquid fuels by adsorption on carbon-based sorbents and ultrasound-assisted sorbent regeneration. *Langmuir*, 23, 3825 – 3831, 2007.

WANG, Y.; YANG, F. H.; YANG, R. T.; HEINZEL, J. M.; NICKENS, A. D. Desulfurization of high-sulfur jet fuel by  $\pi$ -complexation with copper and palladium halide sorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p.7649-7655. 2006.

ZUIM, D. R.; CARPINÉ, D.; DISTLER, G.A.R.; SCHEER, A.P.; IGARASHI-MAFRA, L.; MAFRA, M.R. Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. *J. Food Eng.*, Elsevier: London, n.104, p.284-292, 2011.

SHAHADAT HUSSAIN, A. H. M.; TATARCHUK, B. J. Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag/TiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> adsorbents. *Fuel* 107 (2013) 465-473

KORIAKIN, A.; PONVEL, K. M.; LEE, C. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica. *Chem. Eng. J.* 162 (2010) 649-655

NUNTHAPRECHACHAN, T.; PENGPNICH, S. HUNSON, M. Adsorptive desulfurization of dibenzothiophene by sewage sludge-derived activated carbon. *Chem. Eng. J.* 228 (2013) 263-271

ANIA, C. O.; BANDOZ, T. J. Adsorption of dibenzothiophene from liquid phase by activated carbon. American Chemical Society Proceedings, *Fuel* 88 (2009) 1975-1982