



REMOÇÃO DE COMPOSTOS SULFURADOS E NITROGENADOS DE CARGAS DIESEL MODELO POR ADSORÇÃO UTILIZANDO ZEOLITAS USY E BETA

C. Detoni; E.B. Silveira; C.O. Veloso; C. A. Henriques

Instituto de Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Campus Maracanã,
Rua São Francisco Xavier, 524, PHLC, S.310, CEP: 20550-900, Rio de Janeiro - RJ -
Brasil
Telefone 21-2334-0563 - Fax:21-2334-0159 - Email:ch_detoni@yahoo.com.br

RESUMO: O desenvolvimento de sólidos capazes de adsorver seletivamente compostos sulfurados e nitrogenados em presença de compostos aromáticos é o grande desafio para o desenvolvimento de processos de adsorção efetivos para remoção de contaminantes das frações de petróleo. No presente trabalho foi feita uma investigação preliminar do uso das zeólitas Beta e USY, na forma protônica e após a impregnação com óxidos de Ce, Ag e La, como adsorventes para a remoção de contaminantes sulfurados e nitrogenados em cargas diesel modelo. Todos os sólidos estudados mostram-se eficientes para a remoção dos contaminantes nitrogenados, porém, no caso dos sulfurados, a eficiência foi menor e o melhor desempenho foi observado para as zeólitas da série USY. A zeólita La/USY apresentou resultados promissores para a adsorção simultânea dos diferentes tipos de contaminantes, uma vez que a presença do La minimizou o efeito negativo dos compostos aromáticos sobre a adsorção dos compostos sulfurados.

PALAVRAS-CHAVE: USY; cério, lantânio; adsorção; cargas Diesel modelo

ABSTRACT: The development of solids able to adsorb selectively sulfur and nitrogen compounds in the presence of aromatics is an important challenge for the improvement of adsorption processes effective to remove contaminants from oil fractions. In the present work, a preliminary investigation on the use of Beta and USY zeolites either the protonic form and after impregnation with Ce, La, and Ag oxides as adsorbents for removal of sulfur and nitrogen contaminants from model diesel feedstocks. All the studied solids were effective for the removal of nitrogen contaminants; however, for the sulfur contaminants the efficiency was lower, and the best performance was observed for the USY based adsorbents. La/USY zeolite showed a promising performance for the simultaneous adsorption of different types of contaminants since the presence of La minimized the deleterious effect of aromatic compounds on the adsorption of sulfur ones.

KEYWORDS: USY; cerium; lanthanum; adsorption; model Diesel feedstock.

1. INTRODUÇÃO

As emissões resultantes da combustão do diesel, entre elas, CO, hidrocarbonetos não convertidos, NO_x, SO_x e material particulado geram impactos negativos na qualidade do ar e na saúde das populações. Os óxidos de enxofre, além dos danos a saúde e ao meio ambiente, podem

também afetar o desempenho de conversores catalíticos presentes nos catalisadores automotivos. Diante desse cenário, refinarias de petróleo e centros de pesquisa vêm somando esforços no intuito de desenvolver e implementar alternativas tecnológicas que reduzam o teor de compostos nitrogenados e sulfurados nos combustíveis. Estes compostos, além de contribuírem com as emissões de NO_x e SO_x, do ponto de vista técnico e



operacional de uma refinaria, promovem a corrosão de equipamentos e tubulações, a desativação de catalisadores empregados nos processos de refino, além de afetarem a qualidade do produto final (formação de goma, alteração de cor, formação de insolúveis, etc.). Tradicionalmente, a remoção desses compostos de correntes de petróleo é realizada por processos de hidrotreatamento (HDT). No entanto, dois fatores são críticos quando se trata de reações de HDT: primeiro, a necessidade de maior severidade dos processos utilizados para que o combustível se enquadre nas especificações; segundo, a utilização de petróleos cada vez mais pesados requer elevados níveis de investimentos e custos operacionais crescentes para atender tanto à demanda relacionada ao volume de combustível quanto às especificações técnicas deste combustível. Dentro deste contexto, processos alternativos de refino que visem à remoção destes contaminantes em condições mais favoráveis, tanto no aspecto de investimento como no de custo operacional, têm sido estudados com propostas de sua utilização como pré-tratamento da carga de HDT ou ainda como pós-tratamento das correntes provenientes do HDT. Assim, o objetivo básico deste trabalho envolve a investigação da aplicação de processos de adsorção na remoção de contaminantes sulfurados e nitrogenados presentes em correntes de hidrocarbonetos provenientes do refino de petróleo. Para tanto, utilizou-se as zeólitas USY e Beta (β) na remoção de contaminantes modelo (compostos nitrogenados e sulfurados), selecionados a partir de uma carga de diesel real, típica de uma refinaria brasileira. As zeólitas foram testadas em sua forma original e impregnada com óxidos de cério, prata ou lantânio.

2. MATERIAIS E METODOS

A zeólita USY foi fornecida pelo CENPES/PETROBRAS e a zeólita Beta pela Zeolyst Int. Elas foram testadas como adsorventes na forma original e após a impregnação com os óxidos de Ce, Ag e La. O processo de incorporação dos óxidos metálicos se deu por impregnação ao ponto úmido, segundo a metodologia descrita por Pergher *et al* (2004), visando a obtenção de um teor de metal igual a 5% (m/m). Após a impregnação os sólidos foram secos em estufa a 110 °C por 12 h e calcinados a 550 °C por 5 h (2,5 °C/min, corrente de ar seco) para decomposição

dos nitratos e formação dos óxidos correspondentes. Os adsorventes foram caracterizados por difratometria de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e fisissorção de N₂.

2.3. Remoção dos contaminantes em sistema de batelada simples

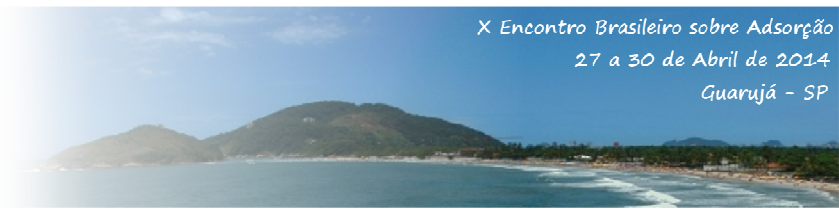
As cargas modelo foram preparadas pela dissolução dos compostos modelo nitrogenados, indol (I) e quinolina (QUI), sulfurados, dibenzotiofeno (DBT) e 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT), e aromático (metilnaftaleno (MN)) em *n*-hexadecano, de modo a serem obtidas as concentrações nominais de contaminantes mostradas na Tabela 1. Após a avaliação preliminar dos adsorventes em relação aos contaminantes isoladamente, foram realizados testes de adsorção competitiva. Para esses ensaios foram utilizados como contaminantes DBT, MN e QUI.

Tabela 1. Concentração de contaminantes nas cargas modelo.

	S(ppm)	N(ppm)	MN (ppm)
DBT	320	-	-
4,6-DMDBT	320	-	-
I + QUI ¹	-	280	-
QUI	-	140	-
AC ²	320	140	1420

¹ Indol só é solúvel em *n*-hexadecano na presença da quinolina; ² Adsorção competitiva

Os ensaios para remoção dos contaminantes foram realizados em sistema batelada em banho termostaticado com agitação orbital. Os adsorventes eram tratados em mufla a 550 °C por 5 h (10 °C/min.) imediatamente antes da realização dos ensaios. Num procedimento típico, 0,5 g de adsorvente seco eram adicionados em um erlenmeyer de 50 mL contendo 10 g da carga modelo. Visando remover os gases presentes nos poros dos sólidos e garantir o molhamento dos mesmos pela carga, era feito um condicionamento das amostras, que consistia em manter a suspensão



adsorvente/carga agitada com uma frequência igual a 2,5 Hz a 40 °C por um período de 40 min e, em seguida, elevar a temperatura a 70 °C mantendo-a neste patamar por mais 40 min. Após o período de condicionamento, as suspensões eram resfriadas até a temperatura ambiente e mantidas nesta temperatura por 15 h. Em seguida, o processo de remoção era iniciado mantendo-se o erlenmeyer contendo a suspensão adsorvente/carga no banho térmico a 40 °C por 7 h sob frequência de agitação constante igual a 2,5 Hz. Ao final do ensaio as amostras eram filtradas e analisadas por cromatografia em fase gasosa. As análises foram realizadas em cromatógrafo Agilent 7890 AGC System dotado de detector de ionização por chama (FID) e coluna HP-5 (63 m x 320 μm x 0,25 μm). As temperaturas do injetor e do detector foram iguais a 300 °C, sendo empregada a seguinte programação de temperatura para a coluna: 100 °C-200 °C (10 °C/min.); 200 °C-250 °C (5 °C/min.); 250 °C – 5 minutos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização dos adsorventes

Os resultados referentes à difratometria de raios-X dos adsorventes (não apresentados) com e sem a incorporação do óxido metálico mostraram que o processo de impregnação e posterior calcinação não afetou a estrutura cristalina dos materiais. Não foram observados picos associados às fases óxido de cério, óxido de lantânio ou óxido de prata indicando que os mesmos encontravam-se bem dispersos na zeólita.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados referentes à análise textural dos materiais utilizados. É possível observar uma diminuição da área específica BET e na área de microporos após o procedimento de impregnação para as duas zeólitas estudadas. Isso se deve, provavelmente, ao bloqueio dos poros pela presença de partículas dos óxidos metálicos. Observa-se ainda que, dentre os materiais avaliados, os baseados na zeólita USY apresentaram maior contribuição de microporosidade (área e volume de microporos), enquanto aqueles com base na zeólita Beta apresentaram micro e mesoporos. As análises por FRX indicaram que a razão molar SiO₂/Al₂O₃ das zeólitas Beta e USY eram iguais a 23 e 5,5, respectivamente, e que os óxidos metálicos foram impregnados nos teores desejados. A zeólita USY,

apresenta maiores teores de alumínio o que pode indicar maior concentração de sítios ácidos.

Tabela 2. Análise textural dos adsorventes utilizados para a remoção de contaminantes de carga de diesel modelo.

	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	S _{micro} (m ² .g ⁻¹)	S _{externa*} (m ² .g ⁻¹)	V _{poro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)
β	554	354	200	0,641	0,163
Ag/β	517	323	193	0,652	0,148
Ce/β	500	320	180	0,605	0,147
La/β	500	312	188	0,598	0,143
USY	643	624	19	0,358	0,392
Ag/USY	608	593	15	0,343	0,277
Ce/USY	587	568	18	0,328	0,266
La/USY	596	583	13	0,333	0,273

*S externa + mesoporos

3.2 Adsorção dos Contaminantes

Na Figura 1 são apresentados os resultados de avaliação dos diferentes adsorventes testados para a remoção de compostos sulfurados presentes nas concentrações descritas na Tabela 1. É possível observar que todos os sólidos testados foram capazes de adsorver os compostos DBT e 4,6-DMDBT, muito embora em quantidades que não ultrapassaram 25% do total de enxofre presente na carga. Nota-se, também, que as zeólitas USY (original e modificadas) apresentaram uma capacidade de remoção de enxofre superior à observada para as zeólitas Beta correspondentes. Este fato pode ser associado a diferenças entre as características ácidas destas duas séries de zeólitas, já que, de acordo com a literatura, a adsorção dos compostos sulfurados se dá via interação do átomo de S com os sítios ácidos do adsorvente (Zhang *et al*, 2012; Nair *et al*, 2013). Os resultados de remoção de enxofre (DBT e 4,6DMDBT) apresentados pelas zeólitas impregnadas com óxido metálico (Figura 1) foram, em geral, inferiores aos resultados obtidos com os adsorventes na forma original, o que pode ser associado a uma redução na área específica desses materiais devido ao bloqueio de poros pela



presença dos óxidos metálicos (Tabela 2). Não se pode descartar, porém, a possibilidade de que alterações nas propriedades ácidas das zeólitas na forma original (forma protônica) devido à impregnação dos óxidos metálicos também afetem a capacidade de adsorção dos compostos sulfurados. Shi *et al.* (2012) avaliaram as zeólitas NaY e Ce(IV)Y como adsorventes para remoção de sulfurados de uma gasolina modelo com e sem a presença de tolueno e observaram que o adsorvente Ce(IV)Y apresentou capacidade de adsorção bastante superior à do adsorvente NaY, que pode ser relacionado à ausência de acidez protônica na zeólita NaY. Os autores observaram ainda que para ambos os adsorventes houve um declínio na capacidade de adsorção quando da presença de tolueno, porém essa tendência foi menos pronunciada para o Ce(IV)Y. Estudos por FT-IR do tiofeno adsorvido indicaram que este se adsorve na zeólita NaY principalmente via interação de elétrons π , porém, no caso da zeólita Ce(IV)Y, adicionalmente à interação π , a interação do enxofre com o Ce(IV) e a protonação do tiofeno também tiveram papel importante. Tian *et al.* (2006) observaram tendências similares ao compararem as zeólitas NaY e LaY na remoção de sulfurados de uma gasolina modelo. Segundo os autores, foi observado um aumento na seletividade à adsorção de sulfurados em detrimento aos

aromáticos no caso da zeólita LaY. Espectros de infravermelho indicaram que o tiofeno se adsorve via interação direta $La^{3+}-S$ e por interação eletrônica π ; no caso da NaY, a interação se dá unicamente via elétrons π . Foi observado ainda uma pequena queda na quantidade de tiofeno adsorvida na presença de benzeno para o LaY, enquanto no caso da NaY essa redução foi bastante acentuada.

O efeito positivo sobre a capacidade de adsorção de compostos sulfurados associado à incorporação de cério e lantânio em zeólitas NaY encontra-se associado à geração de sítios ácidos de Brönsted. Como mostrado por Shi *et al.* (2013), a incorporação de La à zeólita NaY levou à formação de sítios ácidos de Brönsted (ausentes na NaY) e ao aumento na quantidade de sítios ácidos de Lewis.

No presente trabalho, o efeito da incorporação dos óxidos metálicos sobre o desempenho do adsorvente foi pouco importante, particularmente para a zeólita USY. Tal comportamento pode ser atribuído ao fato das zeólitas originais (Beta e USY), já estarem na sua forma protônica, associada à presença de sítios ácidos de Brönsted, e a impregnação dos óxidos metálicos afetar a natureza e a concentração de sítios ácidos existentes na zeólita.

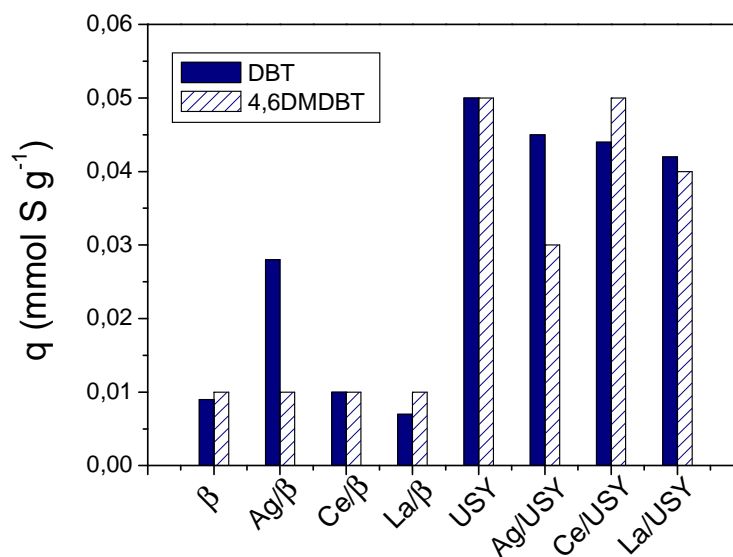


Figura 1. Comparação do desempenho dos adsorventes estudados frente a cargas contendo compostos sulfurados modelo.



Para os testes de adsorção dos compostos nitrogenados foram escolhidos dois compostos modelo: a quinolina e o indol. O indol é um composto neutro enquanto que a quinolina é um composto básico e essas características são importantes quando se trata de processos de adsorção. Os resultados referentes à adsorção dos compostos nitrogenados são apresentados na Figura 2. Os valores de remoção de N foram elevados, correspondendo a uma remoção virtualmente completa tanto para o indol quanto para a quinolina. Além disso, para todos os adsorventes estudados, é nítida a maior capacidade de remoção de compostos nitrogenados quando comparada à remoção de compostos sulfurados. Este fato pode ser relacionado às características ácidas dos adsorventes estudados, que

favoreceriam a adsorção dos compostos nitrogenados tanto nos sítios do tipo Lewis como nos do tipo Brönsted, podendo este processo ser reversível ou irreversível, dependendo das condições de reação.

Os resultados de adsorção da quinolina isoladamente ou em presença do indol foram semelhantes para todos os sólidos investigados, indicando que, nas condições estudadas, a competição entre os dois tipos de compostos nitrogenados (básico e neutro) não teve efeito sobre o processo de adsorção. Outro fato a ser destacado para os adsorventes estudados é que eles foram igualmente eficientes para a remoção da quinolina e do indol, apesar dos compostos nitrogenados neutros (indol) serem mais refratários do que os básicos (quinolina) (Zhang *et al.*, 2010).

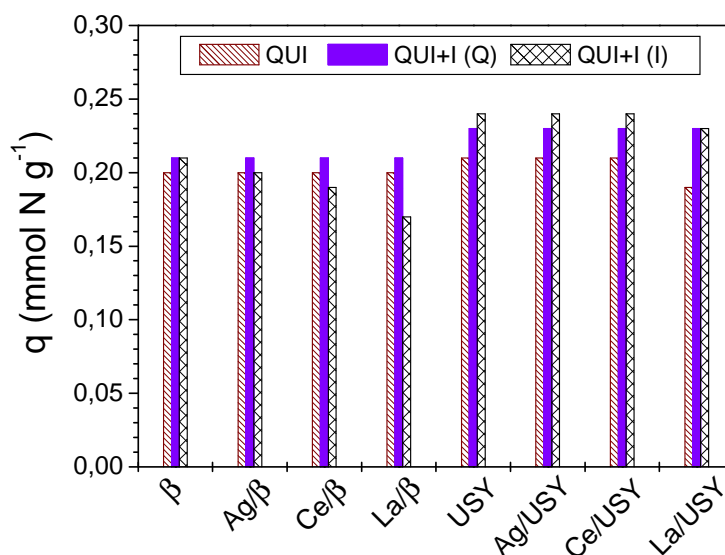


Figura 2. Comparação do desempenho dos adsorventes estudados frente a cargas contendo compostos nitrogenados modelo.

Após a etapa de adsorção dos contaminantes de forma isolada, foi possível selecionar aqueles mais promissores que foram USY, La/USY, Ce/USY. Estes sólidos foram então testados em processos de adsorção competitiva, empregando-se uma carga contendo contaminantes modelo a quinolina (QUI), o dibenzotiofeno (DBT) e o metilnaftaleno (MN). Os resultados obtidos são apresentados na Figura 3. Para os três adsorventes os resultados de remoção de enxofre foram inferiores aos observados no caso da carga contendo apenas o DBT, confirmando a tendência

reportada na literatura de que a presença de compostos aromáticos influencia negativamente a adsorção dos compostos sulfurados. Já a adsorção da quinolina não foi afetada pela presença composição da carga.

De acordo com a literatura o efeito deletério dos compostos aromáticos sobre a adsorção dos compostos sulfurados é diminuído pela presença de cátions metálicos (Shi *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2006). Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que, embora a adsorção do DBT tenha sido menor em presença do MN para os três



adsorventes estudados, este efeito foi menos importante no caso da zeólita La/USY, numa tendência similar à relatada por Tian *et al.* (2006) ao comparar o desempenho das zeólitas NaY e LaNaY. Diferentemente do observado por Shi *et al.* (2012), a presença de cério não favoreceu a adsorção do composto sulfurado em presença de compostos aromáticos.

5. CONCLUSOES

Foi realizado um estudo preliminar do uso de zeólitas Beta e USY em sua forma protônica ou após impregnação com óxidos de Ag, La ou Ce como adsorventes para a remoção seletiva de contaminantes sulfurados e nitrogenados de cargas diesel modelo. Os testes de adsorção dos contaminantes isoladamente mostraram que todos foram muito eficientes para a remoção dos

contaminantes nitrogenados. No entanto, no caso dos sulfurados, a eficiência foi menor e o melhor desempenho foi observado para as zeólitas USY na forma protônica e impregnada com óxidos de cério ou de lantânio. Através dos testes de adsorção competitiva de compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos, observou-se que a eficiência na remoção do contaminante nitrogenado não foi afetada pela presença dos compostos sulfurado e aromático, porém a adsorção do composto sulfurado foi reduzida. A zeólita La/USY apresentou resultados promissores para a adsorção simultânea dos diferentes tipos de contaminantes, uma vez que a presença do lantânio minimizou a influência negativa da presença de compostos aromáticos sobre a adsorção dos compostos sulfurados.

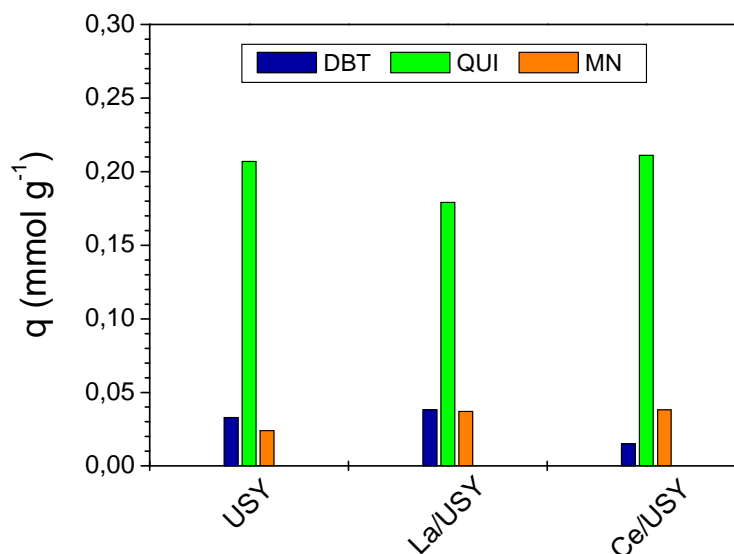


Figura 3. Comparação do desempenho dos adsorventes USY, La/USY e Ce/USY frente a carga modelo contendo compostos sulfurado (DBT), nitrogenado (QUI) e aromático (MN).

6. REFERÊNCIAS

NAIR, S., HUSSAIN, A.H.M.S., TATARCHUK, B.J., The role of surface acidity in adsorption of aromatic sulfur heterocycles from fuels. *Fuel*, v. 105, p. 695–704, 2013.

NUNTANG, S., PRASASSARAKICH P., NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Comparative Study on Adsorptive Removal of Thiophenic

Sulfurs over Y and USY Zeolites. *Ind. Eng. Chem. Res.* v. 4, p.7405–7413, 2008.

SHI, Y., ZHANG, W., ZHANG, H., TIAN, F., JIA, C., CHEN, Y., Effect of cyclohexene on thiophene adsorption over NaY and LaNaY zeolites. *Fuel Proces. Tech.* v. 110, p. 24–32, 2013.

SHI, Y., YANG, X., TIAN, F., JIA, C., CHEN, Y., Effects of toluene on thiophene adsorption over

NaY and Ce(IV)Y zeolites. *J. of Nat. Gas Chem.* v. 21, p. 421–425, 2012.

TIAN, F., WU, W., JIANG, Z., LIANG, C., YING, Y.Y.P., SUN, X., CAI, T., LI, C., The study of thiophene adsorption onto La(III)-exchanged zeolite NaY by FT-IR spectroscopy. *J. of Col. and Interf. Sc.* v. 301, p. 395–401, 2006.

ZHANG, H., LI, G., JIA, Y., LIU, H., Adsorptive Removal of Nitrogen-Containing Compounds from Fuel. *J. Chem. Eng. Data.* v. 5, p. 173–177, 2010.

ZHANG, L., FU, W., KE, Q., ZHANG, S., JIN, H., HU, J., WANG, S., TANG, T.-D., Study of hydrodesulfurization of 4,6-DM-DBT over Pd supported on mesoporous USY zeolite. *App. Catal. A: Gen.* v. 433–434, p. 251–257, 2012.

7. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro e pela bolsa de estudos concedida a Chaline Detoni.