



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Remoção de Enxofre da Gasolina em Coluna de
Leito Fixo, com uso de Adsorventes Zeolíticos.

Genaro Zenaide Clericuzi

Recife – PE
Julho, 2003

Remoção de Enxofre da Gasolina em Coluna de Leito Fixo, com uso de Adsorventes Zeolíticos.

Genaro Zenaide Clericuzi

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Processos Químicos.

Orientadores: Prof^a. Dra. Celmy M^a B. de M. Barbosa

Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar

Recife – PE
Julho, 2003

Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 25 de julho de 2003 pela banca examinadora constituída pelos professores:

Profa. Dra. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa
Orientadora

Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar
Co-orientador

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Prof. Dr. Eledir Vitor Sobrinho

Dedico este trabalho primeiramente a minha família pelo apoio e carinho que sempre me deram e a Deus por estar sempre comigo proporcionando que eu tenha conquistado mais esta etapa em minha vida.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar comigo em todos os momentos;

A minha família, os meus pais Guilherme Fernando e Alexina, meus irmãos Adriana, Ariane e Gustavo pelo incentivo, carinho e confiança em mim;

Aos orientadores Prof.^a Celmy Barbosa, Prof. Eduardo Falabella e Prof. César Abreu pela convivência e conhecimentos no desenvolvimento deste trabalho;

Aos meus colegas do mestrado Adair, Ana Claudia, Carla, Ericka, Flaviany, Geórgia Virgínia, Janete, Luiz Carlos, Nelia e Robson, pelos momentos que em vivemos durante este curso e especialmente a Ires pelo companheirismo e grande ajuda durante todo o curso e ao colega Luciano Costa Almeida;

A Jornandes Dias da Silva pela imensa ajuda na resolução matemática da modelagem da dinâmica de adsorção;

Aos Profs. Alexandre Schuler, Valdinete Lins e Florival Rodrigues pela realização das análises nos devidos laboratórios;

A Fernando Lima, Cláudio V. Pereira e Marcelo pela colaboração no desenvolvimento deste trabalho;

A Dona Dora e aos colegas do DEQ pela ajuda e compreensão;

Ao CENPES/PETROBRAS por ter cedido a zeólita NaY e pela ajuda na caracterização dos adsorventes;

A UFPE, em especial a todos do Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química;

A ANP pela bolsa concedida, possibilitando a realização desta pesquisa;

E a todos aqueles que contribuíram direta e indiretamente para a realização deste trabalho.

*“Se queres colher em três anos,
planta trigo;
se queres colher em dez anos,
planta uma árvore,
mas, se queres colher para sempre,
desenvolve o homem”.*

Provérbio Chinês

RESUMO

A emissão de gases tóxicos como SO_x e derivados de hidrocarbonetos provocados por veículos é a maior fonte de poluição atmosférica. A formação de SO_x na combustão pode levar a altas taxas de corrosão e provocar a formação de chuvas ácidas. As especificações com relação aos combustíveis têm se tornado mais rigorosas nos últimos anos devido à necessidade de redução de poluentes de acordo com as agências de proteção ambiental.

O principal processo de remoção de enxofre na indústria de refino de petróleo é o da hidrodessulfurização, que é restrito devido ao alto custo e severidade. Um processo alternativo ao da hidrodessulfurização é a adsorção, pois além de menor custo, apresenta seletividade dos adsorventes para diversos processos de separação.

Neste trabalho foram preparados dois adsorventes a partir da zeólita NaY, através de troca iônica com o ZnCl_2 sob agitação e controle do pH e da temperatura. Os adsorventes preparados foram secos em estufa a 120°C , durante 12 horas e calcinados em mufla a 600°C por 1 hora. A troca foi realizada a fim de se obter 0,5% e 5% de ZnO incorporado à zeólita. Em seguida, foi realizada a etapa de peletização, com adição de 5% grafita e posterior calcinação nas mesmas condições da preparação dos adsorventes. Os materiais foram então caracterizados por espectrofotometria de absorção atômica, difração de raios-X (XRD) e medida de área superficial por adsorção de N_2 .

O estudo da dinâmica de adsorção do propanotiol em ciclohexeno foi realizado usando uma coluna de leito fixo em escala de laboratório, utilizando os adsorventes zeolíticos Zn (0,5%)Y e Zn (5%)Y e o adsorvente comercial Selexsorb. O processo de remoção de enxofre foi acompanhado mediante um Analisador de Enxofre EDX-700, Modelo RayNY, marca Shimadzu.

Os dados da dinâmica de adsorção do propanotiol em ciclohexeno para os adsorventes zeolíticos Zn(0,5%)Y e Zn(5%)Y e o adsorvente comercial Selexsorb, foram ajustados segundo um modelo matemático que envolve os efeitos de convecção, dispersão axial e transferência de massa externa. A solução deste modelo foi realizada com aplicação do método de diferenças finitas. Os valores médios dos coeficientes foram dados por $D_{ax} = 9,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ e $K_{LS} = 9 \times 10^{-6} \text{ cm min}^{-1}$.

PALAVRAS-CHAVE

Enxofre, Adsorção, Zeólita, Leito Fixo

The emission of poisons like SO_x and hydrocarbons from automotives vehicles is at the moment one of the major sources of atmospheric pollution. The SO_x, for instance, is responsible for corrosion in cars, industrial facilities and acid rains. So, during the last years the environmental protection agencies have reduce drastically the levels of permitted emission of pollutants from fuels, making the specifications very strict.

The known main sulfur removal process in oil refineries is hydrodesulfurization but it aggregates high costs to the products. An alternative process may be its removal by adsorption, as it is a process of comparatively lower costs and selective to the adsorbents for different separation processes.

In this work adsorbents from NaY zeolite were prepared by ion exchange with ZnCl₂ under agitation and dried in an oven at 120°C for one hour. At the end of the operation one sample had 0,5% and the other 5,05 % of ZnO incorporated to the zeolite. They were then pelletized with the addition of 0,5% of graphite and calcinated at the same conditions. These adsorbents were characterized by atomic adsorption spectrometry, X-ray diffraction (XRD) and its surface area was measured by BET.

A propanethiol mixture with ciclohexene was used as a representative oil ample for the dynamic adsorption study in a fixed bed column at laboratory scale. Besides the prepared zeolites, Zn(0,5%)Y and Zn(5%)Y a well known commercial adsorbent, Selexsorb, was also used. The removal process was accompanies via the sulfur analyzer EDX-700 Model RayNY from Shimadzu.

The dynamic adsorption data of propanethiol in ciclohexene obtained for the three adsorbents were adjusted to a mathematical model which involved the convection effects, axial dispersion and external mass transfer. The solution of this model was obtained by aplying finite differences. The average values of the coefficients were $D_{ax}=2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ min}^{-1}$ e $K_{LS} = 9 \times 10^{-6} \text{ cm min}^{-1}$.

Keywords: Sulfur, adsorption, seolite, fixed bed.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	Erro! Indicador não definido.
SUMÁRIO	ix
LISTA DE TABELAS	xi
TABELA 2.1	xi
LISTA DE FIGURAS	xii
FIGURA 2.1	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	xiii
Concentração do soluto na fase sólida por unidade de massa de sólido	xiii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
<u>2.1. Problema Ambiental.....</u>	4
<u>2.2. A Gasolina.....</u>	8
<u>2.2.1. Processo de Hidrodessulfurização (HDS).....</u>	9
<u>2.3. Processos de Adsorção para Remoção de Enxofre nos Combustíveis.....</u>	10
<u>2.4. Zeólitas</u>	13
<u>2.4.1. Troca Iônica</u>	15
<u>2.5. Adsorção</u>	16
<u>2.5.1. Processos de Adsorção.....</u>	17
<u>2.6. Isotermas de Adsorção</u>	17
<u>2.6.1. Modelo de Langmuir.....</u>	18
<u>2.6.2. Modelo BET (Brunauer, Emmett e Teller)</u>	19
<u>2.6.3. Modelo de Freundlich</u>	19
<u>2.6.4. Modelo de Langmuir-Freundlich.....</u>	20
<u>2.7. Resistências a Transferência de Massa</u>	20
<u>2.8. Adsorção em Leito Fixo.....</u>	22
<u>2.8.1. Obtenção de Curvas de Ruptura.....</u>	24
2.8.1.1. Sistema com um Único Componente.....	24
<u>2.8.2. Dinâmica de Sistemas Fluido-Sólido em Leito Fixo</u>	25
<u>2.8.3. Modelo Matemático para Leito Fixo:</u>	26

2.8.4. Classificação dos Sistemas de Transição Simples	28
2.8.5. Modelo Matemático Adotado para Validação dos Resultados Experimentais do Propanotiol	30
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	33
3.1. Procedimento Experimental.....	33
3.1.1. Troca Iônica com Zinco	33
3.1.2. Caracterização dos Adsorventes	34
3.1.2.1. Espectrofotometria de Absorção Atômica	34
3.1.2.2. Medidas de Adsorção de Nitrogênio.....	35
3.1.2.3. Difração de Raios-X.....	35
3.1.3. Empastilhamento.....	36
3.1.4. Preparação da Solução (Gasolina Sintética)	36
3.1.5. Análise de Concentração do Líquido	37
3.1.6. Estudo Dinâmico em Coluna de Leito Fixo.....	37
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES	41
4.1. Caracterização dos Adsorventes	41
4.1.1. Análises Químicas.....	41
4.1.2. Caracterização Textural (Adsorção de Nitrogênio)	42
4.1.3. Difração de Raios-X.....	43
4.2. Curvas de Ruptura da Remoção de Propanotiol na Mistura Ciclohexeno/ Propanotiol.....	47
4.3. Modelagem Matemática do Processo de Adsorção	50
5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES	54
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:.....	57
APÊNDICES.....	62
ANEXOS	66

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1	Legislação a Respeito das Formulações de Combustíveis Automotivos (ANP, 2000).	6
TABELA 2.2	Especificações dos Combustíveis Brasileiros (ANP. 2000).	7
TABELA 3.1	Condições de Troca Iônica com Zinco	34
TABELA 4.1	Resultados Referentes a Análise Química de Absorção Atômica dos Adsorventes Zeolíticos com Zinco.	41
TABELA 4.2	Resultados Obtidos da Caracterização Textural dos Adsorventes Zeolíticos com Zinco, do Selexsorb e Zeólita NaY	42
TABELA 4.3	Parâmetros Usados nas Simulações do Processo de Adsorção do Propanotiol.	50

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1	Estrutura da Zeólita-Y (GIANNETTO, 1990).	15
FIGURA 2.2	Diagrama Esquemático do Pellet Adsorvente Mostrado as três Resistências Principais a Transferência da Massa (RUTHVEN, 1984).	22
FIGURA 2.3	Funcionamento de um Leito Fixo: Curva de Ruptura (GOMIDE, 1988)	23
FIGURA 2.4	Elemento de Leito Fixo, (RUTHVEN, 1984)	26
FIGURA 2.5	(a) Isoterma de equilíbrio, (b) Diagramas de Equilíbrio Mostrando as Diferenças entre Sistemas Favoráveis, não Favoráveis e Sistemas Lineares (RUTHVEN, 1984).	28
FIGURA 3.1	Equipamento Experimental: Coluna de Leito Fixo	38
FIGURA 3.2	Metodologia para a Obtenção das Curvas de Ruptura e Perfil de Temperatura	38
FIGURA 4.1	Difratograma da Zeólita NaY.	43
FIGURA 4.2	Difratograma do Adsorvente Zn(0,5%)Y	44
FIGURA 4.3	Difratograma do Adsorvente Zn(0,5%)Y peletizado	44
FIGURA 4.4	Difratograma do Adsorvente Zn(5%)Y	45
FIGURA 4.5	Difratograma do Adsorvente Zn(5%)Y peletizado	45
FIGURA 4.6	Difratograma do Adsorvente Selexsorb	46
FIGURA 4.7	Curva de Ruptura para a Adsorvente Zn(0,5%)Y	47
FIGURA 4.8	Curva de Ruptura para a Adsorvente Zn(5,0%)Y	48
FIGURA 4.9	Curva de Ruptura para a Adsorvente Selexsorb	48
FIGURA 4.10	Comparação das Curvas de Ruptura entre os Adsorventes Zeolíticos Zn(0,5%)Y, Zn(5%)Y e Selexsorb	49
FIGURA 4.11	Modelagem dos Resultados Experimentais o Adsorvente Zeolítico Zn(5%)Y e Altura de 40 cm.	51
FIGURA 4.12	Modelagem dos Resultados Experimentais o Adsorvente Zeolítico Zn(0,5%)Y e Altura de 40 cm.	51
FIGURA 4.13	Modelagem dos Resultados Experimentais o Adsorvente Comercial Selexsorb e Altura de 40 cm.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Área da seção Transversal (cm ²)
C _o	Concentração inicial do soluto na solução (mg/L)
C	Concentração do soluto no fluido (mg/L)
C _A , C _B	Concentração dos adsorbatos (mg/L)
D _{ax}	Coefficiente de Dispersão Axial (cm ² min ⁻¹)
D _C	Diametro cristalino (cm)
D _P	Diâmetro da partícula equivalente a uma esfera (cm)
k*	Coefficiente efetivo de transferência de massa experimental
k _{LS}	Coefficiente efetivo de transferência de massa teórico
K	Coefficiente Global de transferência de massa
k _{ad}	Constante de adsorção (L/mg)
k _d	Constante de dessorção (mg/L)
K _{eq}	Constante de equilíbrio
k'	Constante de equilíbrio de adsorção pela Lei de Henry definida em termos de P ou C
L	Comprimento do Leito Fixo (cm)
n	Ordem da reação de velocidade da cinética de adsorção
M _s	Massa do adsorvente (g)
q	Capacidade de adsorção no equilíbrio (mg/g)
q _m	Capacidade máxima de adsorção no equilíbrio
q*	Concentração do soluto na fase sólida por unidade de massa de sólido no equilíbrio
q ₀	Concentração do soluto na fase sólida por unidade de massa de sólido
q _A , q _B	Massa dos componentes na fase sólida por unidade de massa de sólido
q	Massa dos componentes na fase sólida por unidade de massa de sólido
Q	Vazão de operação (mL/min)
r _C	Raio do cristalito (cm)
R _P	Raio da partícula equivalente a uma esfera (cm)
r _{ad}	Taxa de reação de adsorção
r _d	Taxa de reação de dessorção

S	Enxofre
t	Tempo (min)
v	Velocidade intersticial (mL/min)
V _L :	Volume de líquido da solução (mL)
X	Fração molar dos componentes na fase adsorvida
Y	Fração molar dos componentes na fase líquida em equilíbrio

Letras Gregas

ε	Número de sítios ativos
θ	Densidade da partícula adsorvente
ρ	Densidade do líquido

Abreviações

Pt	Propanotiol
----	-------------

Números Adimensionais

Sh	Número de Reynolds
Re	Número de Schmidt
Sc	