

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APÓIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

DESSULFURIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEL LIQUIDO EMPREGANDO ZEÓLITA
DO TIPO ZSM-5 COMO ADSORVENTE

Bolsista: Rodrigo Marinho Cavalcanti, CNPq

MANAUS

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
DEPARTAMENTO DE APÓIO A PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

RELATÓRIO PARCIAL
PIB-E/0056/2008
DESSULFURIZAÇÃO DE COMBUSTÍVEL LIQUIDO EMPREGANDO ZEÓLITA
DO TIPO ZSM-5 COMO ADSORVENTE

Bolsista: Rodrigo Marinho Cavalcanti, CNPq
Orientadora: Prof^a Dr^a Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

MANAUS

2009

Todos os direitos deste relatório são reservados à Universidade Federal do Amazonas, ao Departamento de Apoio a Pesquisa, Laboratório de Análise e Pesquisa em Combustíveis (LAPEC) e aos seus autores. Parte deste relatório só poderá ser reproduzida para fins acadêmicos ou científicos.

Esta pesquisa financiada pelo Conselho Nacional de Pesquisa – CNPq, através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal do Amazonas, foi desenvolvida pelo Grupo de pesquisa em Química Analítica de Produtos e Recursos Naturais na Universidade Federal do Amazonas – UFAM

RESUMO

Devido as recentes reduções do conteúdo de enxofre em combustíveis líquidos (como diesel e/ou gasolina) para produção de combustíveis livres de enxofre para o transporte e células combustível, as indústrias petrolíferas têm demandado grande esforço para reduzir a concentração desses poluentes. O petróleo contém cerca de 1 % em massa de enxofre (S) e sua maior concentração é nas frações mais pesadas de óleo cru. Pesquisas realizadas pelas organizações como EPA (Environmental Protection Agency) e AQIRP (The Auto/Oil Air Quality Improvement Program), concluíram que a combustão do enxofre é prejudicial não apenas à saúde, mas também aos catalisadores utilizados nos veículos automotivos devido ao efeito de envenenamento. Várias pesquisas vem sendo feitas em busca de uma alternativa viável ao processo, muitas vezes caro e dispendioso, da hidrodessulfurização. E todas convergem ao mais promissor processo de dessulfurização que é a adsorção seletiva de compostos sulfurados em fase líquida. Estudos de metais de transição suportados sobre sólidos cristalinos de alta área superficial, como as zeolitas, têm sido realizados por apresentarem propriedades de peneira molecular, seletividade de forma e atividade catalítica superior quando comparada com catalisadores suportados com óxidos convencionais. Com o intuito de investigar as propriedades adsorptivas do pentóxido de nióbio suportado na zeólita ZSM-5 frente a compostos sulfurados derivados do tiofeno, foi feito um estudo começando desde a preparação do adsorvente através do método de impregnação aquosa, utilizando como precursor do óxido de nióbio o complexo oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n$; calcinação e caracterização em DRX para verificar a integridade da estrutura zeolítica; até os testes catalíticos de dessulfurização para verificar a eficiência do sistema preparado como adsorvente para compostos sulfurados e iniciar a investigação da cinética de adsorção. As análises obtidas em DRX mostraram que não houve mudança na estrutura do suporte zeolítico e nos testes de dessulfurização foram obtidas capacidades máximas de adsorção de tiofeno superiores à 41,7 mg de S/g de adsorvente. Sendo muito superior a outros adsorventes desenvolvidos em outras pesquisas. Dessa forma, visto que os adsorventes ZSM-5 impregnados com pentóxido de Nióbio mostraram-se muito promissores na adsorção de tiofeno, torna-se necessário um aprofundamento nas pesquisas para a elucidação dos mecanismos de adsorção e cinética de adsorção utilizando técnicas computacionais, instrumentais e, conseqüentemente, viabilizar a utilização dessa tecnologia para as indústrias.

Palavras Chave: Dessulfurização, ZSM-5, Nióbio, Tiofeno

ABSTRACT

Owing to the recent reductions of the content of sulfur in liquid fuels (as diesel and/or gasoline) for production of fuels free from sulfur for the transport and cell fuel, the industries of the petroleum have been demanding great effort to reduce the concentration of those pollutant ones. The petroleum contains about 1% in mass of sulfur (S) and its largest concentration is in the heaviest fractions of raw oil. Researches accomplished by the organizations as EPA (Environmental Protection Agency) and AQIRP (The Auto/Oil Air Quality Improvement Program), they concluded that the combustion of the sulfur is not just harmful to the health, but also to the catalysts used in the vehicles automobiles due to the poisoning effect. Several researches have been made in search of a viable alternative to the process, a lot of expensive and costly times, of the hydrodesulfurization. And all converge to the most promising desulfurization process that is the selective adsorption of sulfur compounds in liquid phase. Studies of transition metals supported on solids crystalline lens of high superficial area, as the zeolites, they have been accomplished for they present properties of molecular sieve, form selectivity and superior catalytic activity when compared with catalysts supported with conventional oxides. With the intention of investigating the adsorption properties of the niobium pentoxide supported in the zeolite ZSM-5 from thiophene, it was made a study beginning from the preparation of the adsorbent through the method of aqueous impregnation, using as precursor of the niobium oxide the complex niobium ammoniacal oxalate, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot n\text{H}_2\text{O}$; calcination and characterization in DRX to verify the integrity of the structure zeolitic; until the catalytic tests of desulfurization to verify the efficiency of the prepared system as adsorbent for thiophene and to begin the investigation of the kinetics of adsorption. The analyses obtained in DRX they showed that there was not change in the structure of the support zeolitic and in the desulfurization tests they were obtained maximum capacities of adsorption of thiophene of 41,7 mg of S/g of adsorbent. Being very superior the other adsorbents developed in other researches. In that way, because the adsorbents ZSM-5 impregnated with niobium pentoxide they were shown very promising in the thiophene adsorption, becomes necessary larger efforts in the researches for the elucidation of the mechanisms of adsorption and kinetics of adsorption using techniques computational, instrumental and to make possible the use of that technology in the industries.

Key words: desulfurization, ZSM-5, niobium, thiophene

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3 MÉTODOS UTILIZADOS	10
3.1 Preparação do Adsorvente	10
3.2 Tratamento Térmico do Adsorvente	10
3.3 Técnicas de Caracterização	10
3.3.1 <i>Difração de Raios-X</i>	10
3.3 Testes Catalíticos de Dessulfurização	10
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	12
4.1 Difração de Raios-X (DRX)	12
4.2 Testes catalíticos de dessulfurização	16
5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	19
REFERÊNCIAS	20

1 INTRODUÇÃO

Com as novas especificações para a concentração de compostos derivados do enxofre em combustíveis líquidos como a gasolina e o óleo diesel, os métodos tradicionais de tratamento desses produtos para a retirada dos compostos sulfurados estão se tornando cada vez mais dispendiosos e caros.

Para isso, novas técnicas precisam ser desenvolvidas para obter o mesmo rendimento dos processos mais utilizados na indústria. Uma técnica que possui um grande potencial é o processo de dessulfurização por adsorção. A técnica consiste na utilização de sólidos porosos, conhecidos pelo nome de zeólitos (ex: Y, ZSM-5, A entre outro), como adsorventes dos compostos derivados do enxofre. Sua vantagem em relação ao processo mais comum, a hidrodessulfurização (HDS), é sua seletividade em relação aos compostos a serem adsorvidos e as condições de operação brandas.

O estudo da atividade de HZSM-5 na remoção de tiofeno e dibenzotiofeno (DBT) por Lopes Agudo *et al* e o estudo dos adsorventes baseados na zeólita Y modificada com metais de transição como o Cu, Ni entre outros elucidam a característica seletiva desses sólidos porosos. Como a possibilidade dos poros dos zeólitos de serem impregnados com metais de transição, como o pentóxido de nióbio, para melhorar sua seletividade e atividade para a adsorção abre novas discussões em relação à quantidade de material a ser impregnado e sua interação com o suporte zeolítico, os resultados obtidos nos estudos de Ivoneide Barros sobre suportes zeolíticos do tipo ZSM-5 contendo nióbio servem como base para o presente trabalho. Sua pesquisa indica, em testes preliminares de dessulfurização, que houve um rendimento acentuado para o sistema ZSM-5, com 5% em massa de Nb_2O_5 , indicando assim um possível caminho a ser estudado.

Dessa forma, para este trabalho foi priorizado o adsorvente Nb(5)HZSM-5, sendo preparado por método de impregnação, tendo como enfoque principal a análise da eficiência no processo de dessulfurização e o estudo da cinética da reação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A remoção de S de combustíveis fósseis, motivada pelas novas especificações legais do teor de S (valores menores que 100 ppm), já vêm sendo implementadas desde 2006.^{1,2} Entretanto o nível de exigência nacional e internacional para o arrefecimento da concentração de enxofre representa uma redução muito grande e dificilmente poderá ser atingida com a tecnologia convencional, já que para atingir tais patamares é necessário uma dessulfurização muito acentuada, ou seja, mais de 95% de conversão.

Nas últimas décadas, a indústria petrolífera tem demandado grande esforço para reduzir a concentração de poluentes oriundos dos combustíveis derivados de petróleo. O petróleo contém cerca de 1 % em massa de enxofre (S) e sua maior concentração é nas frações mais pesadas de óleo cru. Países como os EUA e Japão, já há alguns anos, vem adotando medidas para reduzir a emissão de enxofre na atmosfera. Nos Estados Unidos, pesquisas realizadas pelas organizações como EPA (Environmental Protection Agency) e AQIRP (The Auto/Oil Air Quality Improvement Program), concluíram que a combustão do enxofre é prejudicial não apenas à saúde, mas também aos catalisadores utilizados nos veículos automotivos devido ao efeito de envenenamento.^{3,4,5} Combustíveis tais como a gasolina, e principalmente o óleo diesel, são responsáveis por 30% das partículas inaláveis nas regiões metropolitanas e, dessas partículas, as emissões de SO₂/SO₃ são as maiores responsáveis pelos níveis elevados de corrosão, formação de chuvas ácidas e envenenamento do conversor catalítico utilizado no tratamento das emissões de exaustão.^{6,7,8}

Portanto, em 1993, foi promovida uma redução drástica das concentrações de enxofre permitidas no diesel, caindo de 5000 para 500 ppm.⁵ As novas especificações legais do teor de S (valores menores que 100 ppm), já foram impostas desde 2006,^{1,2} e propõe uma meta de valores abaixo de 30 ppm para gasolina e 15 ppm para diesel, de acordo com a regulamentação da EPA (Environmental Protection Agency). Recentemente no Brasil, seguindo as tendências mundiais, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) aprovou no dia 30/10 de 2008 uma resolução que prevê um novo prazo para o Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (Proconve), destinados a veículos pesados novos (P-7). Com isso, os membros do CONAMA definiram a antecipação da adoção do diesel S-10, ou diesel 10 ppm de enxofre, nos ônibus e caminhões em circulação no Brasil, para 2012.^{9,10}

Entre os gases poluentes na atmosfera, é a redução do teor de S a que apresenta maior demandada tecnológica. Isso se deve ao fato do enxofre estar presente nos combustíveis, não na forma elementar, e sim como heteroátomo, ou seja, como compostos organosulfurados.

Estes compostos incluem mercaptanos (sulfetos, RSH), dissulfetos (RSSR') e aromáticos, inclusive tiofeno, dibenzotiofeno (DBT) e compostos relacionados.¹¹ A grande maioria deles pode ser removida via processos catalíticos de dessulfurização, tais como HDS (hidrodessulfurização profunda). Porém, os compostos derivados do tiofeno, são extremamente refratários ao processo HDS convencional.¹²

A HDS permite que os compostos sulfurados sejam convertidos em H₂S e hidrocarbonetos, e implica em grandes investimentos das refinarias em instalações; pois opera sob condições extremas de temperatura (300 – 340 °C) e pressão (20 – 100 atm de H₂), além de utilizar catalisadores sofisticados de cobalto e molibdênio (Co-Mo/Al₂O₃, Ni-Mo/Al₂O₃). Dentro das novas especificações ambientais, a HDS necessitaria de instalações 5-15 vezes maiores do que as já instaladas, e as condições para o processo seriam aumentadas severamente para atender as condições exigidas pelos governos, o que diminuiria a vida útil dos catalisadores.^{1,2,13} Sendo visto, portanto, como um procedimento inviável, devido aos custos elevados. Ademais, como já mencionado, a HDS é ineficiente para remover compostos refratários como os derivados do tiofeno (tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno). Isto porque esta classe de organosulfurados possui o átomo de S fechado em cadeias laterais, o que dificulta o hidrotreatamento.

Pesquisas recentes, visando uma redução de compostos sulfurados em combustíveis, principalmente em busca de geração de produtos menos agressivos à natureza e custos mais baixos que os da HDS, mostram destaque para o processo de adsorção, quer combinado ao hidrotreatamento quer em substituição a este. O método da adsorção, utilizando materiais como zeólitas e carvões, baseia-se no princípio de que adsorventes específicos são capazes de seletivamente capturar compostos como tióis (mercaptanos), tiofenos e benzotiofenos, ainda presentes nas correntes efluentes dos sistemas de dessulfurização.^{1,2}

Como as zeólitas apresentam propriedades de seletividade de forma, entre outros, são candidatas atrativas para a dessulfurização de combustíveis líquidos. Exemplo disso é o estudo da atividade de HZSM-5 na remoção de tiofeno e DBT por López Agudo *et al.*,¹⁴ e dos adsorventes baseados na zeolita Y modificada com metais de transição (Cu, Ni, Zn, Pd e Ce) usados na dessulfurização em combustível de avião.¹¹ Estudo recente realizado com a zeolita ZSM-5 modificada com nióbio,^{3,4} mostrou uma maior interação do sólido (adsorvente) com o tiofeno nas concentrações de 3,4% e 9,1% de Nb, sendo evidenciado que em concentrações acima de 9,1% ocorre uma diminuição na adsorção de tiofeno, possivelmente devido à presença de uma monocamada de óxido de nióbio na superfície do suporte zeolítico.¹⁵ Outras

pesquisas sugerem que nesses adsorventes a ligação de compostos tiofênicos ocorre seletivamente por complexação π .^{1,2,16,17}

Mediante o exposto, o presente trabalho propõe investigar as propriedades de adsorventes zeolíticos modificados com nióbio em processos de dessulfurização, mediante a adsorção de tiofeno, dando continuidade a um outro trabalho, no qual foi estudado a preparação e caracterização dos adsorventes em estudo, uma zeólita ZSM-5 comercial impregnada com 2, 5, 15 e 25 % em massa de Nb_2O_5 .¹⁵ Como a obtenção destes materiais é muito recente, suas propriedades ainda não foram pesquisadas na aplicação adsorvitiva de compostos sulfurados. No presente estudo, o tiofeno será utilizado como molécula modelo representativa dos compostos sulfurados em combustíveis automotivos.

3 MÉTODOS UTILIZADOS

3.1 Preparação do Adsorvente

O adsorvente de Nb_2O_5 suportado em zeólita ZSM-5 foi preparado utilizando a metodologia de impregnação aquosa. Foi acrescentada água destilada a uma mistura sólida do suporte zeolítico (ZSM-5) com o precursor de Nb, o complexo oxalato amoniacal de nióbio, $\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_n$. O sistema foi colocado sob agitação e aquecimento adiante banho de óleo a uma temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ até a evaporação completa da água e, logo após, submetido a um resfriamento à temperatura ambiente. Em seguida, o adsorvente, foi macerado e calcinado.

3.2 Tratamento Térmico dos Adsorventes

O adsorvente preparado foi submetido à secagem e calcinação. A secagem foi realizada numa estufa em temperatura aproximada de $80\text{ }^\circ\text{C}$ com o objetivo de eliminar o solvente (água) dos poros da zeólita. Na etapa de calcinação, foi utilizado um forno do tipo mufla, com atmosfera estática de ar e rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. O adsorvente foi calcinado à $550\text{ }^\circ\text{C}$ em um intervalo de tempo de 2 horas.

3.3 Técnicas de Caracterização

3.3.1 Difração de Raios-X

Os padrões de difração de raios-X (DRX) de pó foram obtidos após a síntese do adsorvente e posterior remoção da parte orgânica. O mesmo procedimento foi feito para amostras antes da síntese. Os difratogramas foram obtidos pelo aparelho Shimadzu modelo XRD-6000, utilizando a linha $\text{K}\alpha$ do cobre [$\text{Cu}(\text{K}\alpha)$] operando a 30 kV, corrente de 30 mA. A aquisição foi feita no intervalo de $2\theta = 5 - 60$, em uma velocidade de varredura de 2° min^{-1} . A obtenção de todos os dados de DRX foram adquiridas no Laboratório de Difração de Raios-X (DRX) do Departamento de Geologia, na Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

3.4 Testes Catalíticos de Dessulfurização

O adsorvente preparado foi ativado em forno do tipo mufla, com atmosfera estática de ar, rampa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ e temperatura final de $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas. O adsorvente ativado foi adicionado ainda quente em uma solução padrão, contendo n-octano/iso-octano (99% em massa) e um composto orgânico de enxofre (tiofeno) com concentração de 850 ppm em massa de enxofre, previamente preparada na proporção de 0,1 g de adsorvente por 10 mL de solução e submetido a testes catalíticos de dessulfurização em sistema de refluxo com tempos reacionais de 1, 2, 4, 5 e 6 horas para a verificação do tempo de saturação do

adsorvente. O mesmo sistema foi preparado, mas sem adsorvente para o controle (branco). A solução, no fim do processo, foi filtrada para a retirada do adsorvente em funil de placa sinterizada.

As amostras obtidas foram analisadas pelo equipamento de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), EDX-700, modelo RayNY, marca Shimadzu. Utilizando calibração S12, voltagem de 15 KV, corrente de 320 μ A, tempo de varredura de 90 minutos, atmosfera ar e em modo líquido. Todos os dados de EDX foram obtidos no Laboratório de Pesquisa e Ensaio de Combustíveis (LAPEC), na Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Difração de Raios-X (DRX)

Para o estudo de difração de raios-X com o conjunto de amostras derivadas da zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ (Petrobrás), foi utilizada também como referência, a zeólita ZSM-5 (MFI) citada na tese de doutorado da Prof^a. Ivoneide Barros e retirado do banco de dados da IZA, cujos dados cristalográficos, contendo os valores de 2θ , d , intensidade e os prováveis valores de $h k l$, são mostrados a seguir (**Tabela 1**):

Tabela 1. Dados de DRX de pó para a zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ pura.

2θ (°)	d (Å)	$h k l$ *	Irel%	2θ (°)	d (Å)	$h k l$	Irel%
7,826	11,2875	1 0 1	83,5	26,764	3,3282	0 6 0	8,4
8,705	10,1497	2 0 0	55,5	27,296	3,2645	1 1 4	3,1
9,75	9,0643	2 1 0	4,8	28,347	3,1458	2 1 4	4,5
11,296	7,8269	2 0 1	5,4	29,116	3,0644	5 3 2	10,3
11,842	7,4671	2 1 1	4,1	29,898	2,986	3 6 0	13,8
12,36	7,1555	2 2 0	5,3	30,286	2,9487	5 1 3	7
12,964	6,8234	0 0 2	5,4	32,095	2,7865	7 0 1	2,7
13,764	6,4283	1 0 2	14,3	32,682	2,7377	3 6 2	4,1
14,686	6,0269	1 1 2	15	34,286	2,6133	5 5 2	4,6
15,411	5,7448	3 1 1	7,2	34,900	2,5687	3 7 1	2,5
15,791	5,6074	2 0 2	14,7	35,637	2,5172	0 8 0	3,7
16,434	5,3895	2 1 2	3,6	36,027	2,4908	0 3 5	5,9
17,515	5,0592	2 3 1	6,0	37,359	2,4051	5 3 4	3,1
19,068	4,6505	3 1 2	7,1	37,607	2,3897	7 1 3	3,1
20,211	4,3901	1 0 3	6,4	38,604	2,3303	7 4 2	3
20,741	4,2790	3 3 2	16,3	41,553	2,1715	0 7 4	2,1
22,008	4,0355	4 3 0	4,9	42,700	2,1158	8 3 3	2,4
23,000	3,8637	0 5 1	100	43,100	2,0971	3 1 6	3,1
23,832	3,7305	3 0 3	48,3	44,946	2,0151	0 1 0	10,4
24,289	3,6614	1 3 3	30,7	45,350	1,9981	8 4 3	11,3
25,356	3,5097	2 3 3	5,5	46,344	1,9575	1 0 1	3,8
25,762	3,4553	2 3 3	5,2	47,346	1,9184	3 9 3	4,8
26,306	3,3850	5 1 2	4,6	48,587	1,8723	5 3 6	3,6

* valores baseados nos valores tabelados para ZSM-5 não calcinada do banco de dados da IZA.

O difratograma obtido na análise do pó de HZSM-5, não calcinada (**Ilustração 1**), segue o padrão de difração de raios-X para a zeólita ZSM-5 utilizada pela Prof^a. Dr^a. Ivoneide e o fornecido pela base de dados da IZA (**Ilustração 2**).

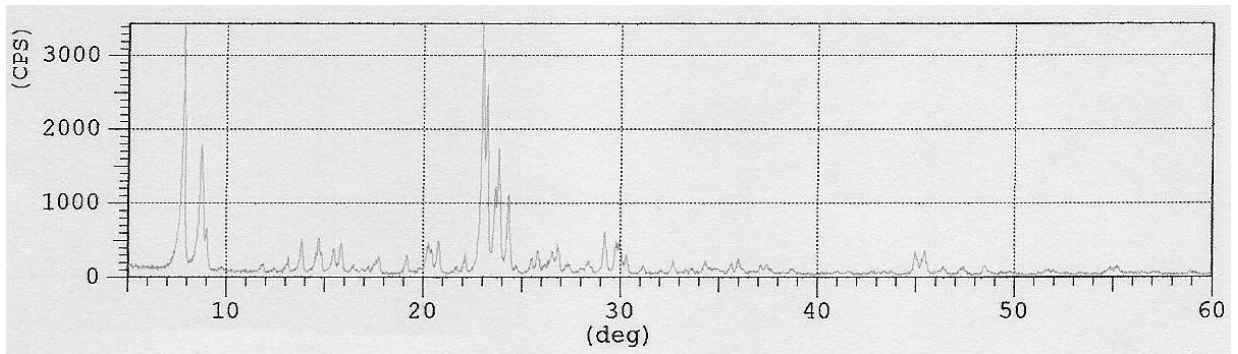


Ilustração 1. DRX da amostra de zeólita ZSM-5 da Petrobrás

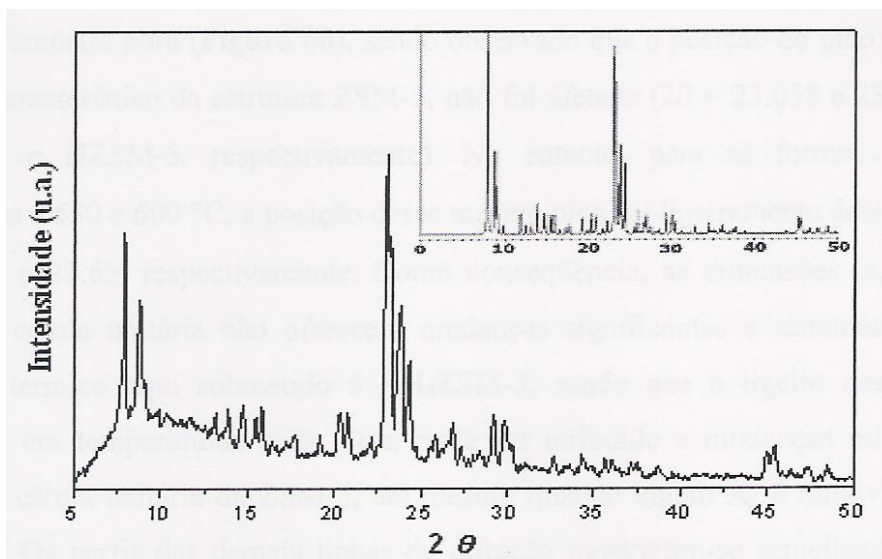


Ilustração 2. DRX da zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ utilizada na tese da Prof.ª Dr.ª Ivoneide. Destaque para o DRX simulado (IZA) de TPA/ZSM-5 no canto superior.

A **ilustração 3** mostra o padrão de raios-X para a zeólita calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$.

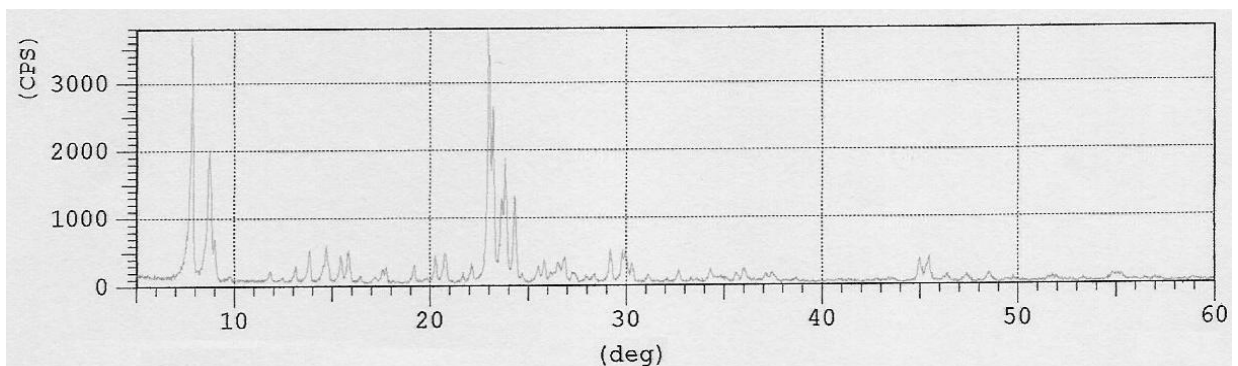


Ilustração 3. DRX da amostra de zeólita ZSM-5 da Petrobrás calcinada a $550\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$

O tratamento térmico a 550 °C não alterou de forma significativa a estrutura da zeólita, a não ser por ligeiros deslocamentos referentes a mudanças mínimas na célula unitária da zeólita e por remoções de espécies orgânicas e inorgânicas incorporadas dentro dos espaços estruturais.

Após a impregnação do suporte para obtenção do sistema $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$ com 5% de Nb_2O_5 ($\text{Nb(5)NH}_5\text{ZSM-5}$) as amostras antes (**Ilustração 4**) e depois da calcinação (**Ilustração 5**) têm seus difratogramas exibidos a seguir:

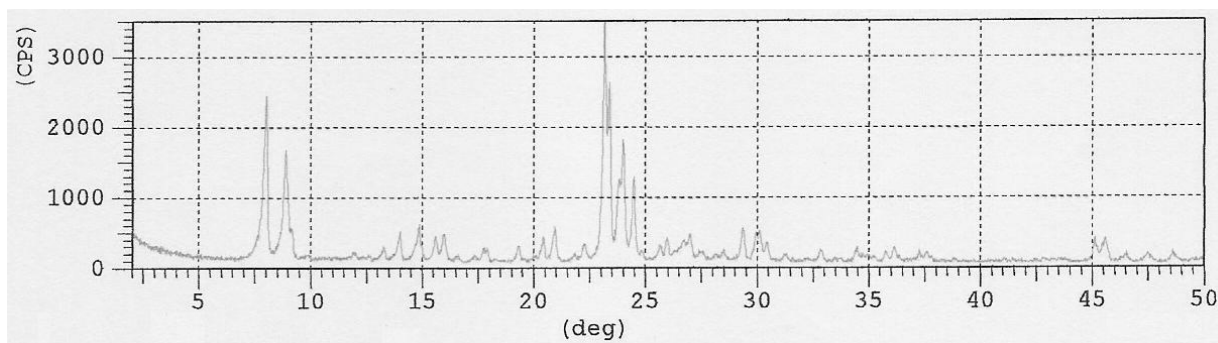


Ilustração 4. Padrão de difração de raios-X da zeólita $\text{Nb(5)NH}_4\text{ZSM-5}$

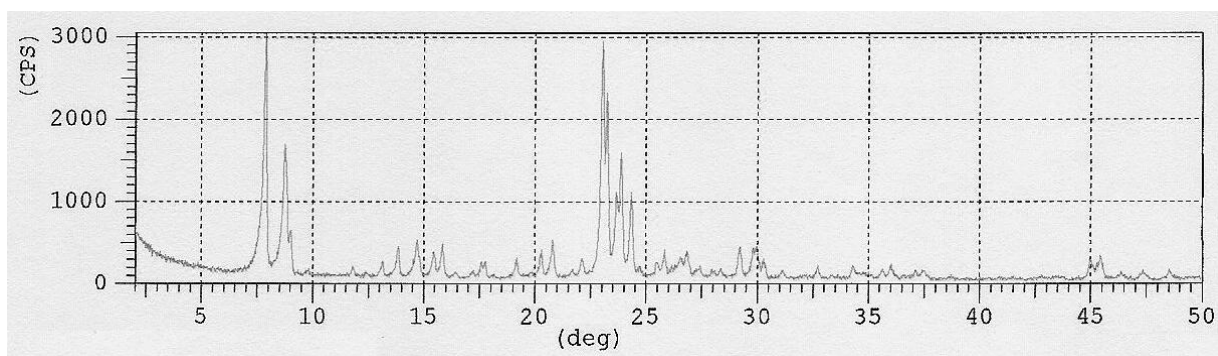


Ilustração 5. Difratograma da amostra do adsorvente Nb(5)HZSM-5 calcinada a 550°C

Analisando os difratogramas, pode-se notar que não houve mudança qualitativa na estrutura cristalina do suporte após a impregnação com Nb_2O_5 . Na região de $2\theta = 22.5 - 25.0^\circ$, como mostrado nos difratogramas anteriores e no padrão oferecido pela IZA, os três picos mais intensos foram quase coincidentes, indicando que a presença do pentóxido de nióbio não alterou a estrutura zeolítica. Entretanto, há mudança na intensidade dos dois picos na região de $2\theta = 7.5 - 10.0^\circ$ e as mudanças mínimas nos perfis das linhas de difração evidenciam a

presença do complexo amoniacal de nióbio. Tanto que após a calcinação do adsorvente os picos em $2\theta = 7.5 - 10.0^\circ$ tiveram sua intensidade aumentada.

Em relação ao efeito da calcinação sobre o estado cristalino do oxido metálico, nota-se que, em contraste com os resultados obtidos por Ivoneide Barros (**Ilustração 6**) e estudos realizados pelo Grupo de Pesquisa do Laboratório de Catálise da Universidade de Brasília (**Ilustração 7**), não houve formação significativa de uma fase cristalina $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ provavelmente pelo tempo de calcinação. Como mostrado na ilustração 7, a partir de temperaturas de calcinação de $550^\circ C$ por 4h ou mais, nota-se a formação de reflexões em $2\theta \approx 22.6, 28.5$ e 46.2° relacionadas ao $Nb_2O_5 \cdot nH_2O_5$ puro ativado e, como mostrado na ilustração 6, são denominadas como fases cristalinas do Nb_2O_5 e de um possível cluster do óxido metálico para as concentrações acima de 5% de Nb_2O_5 .

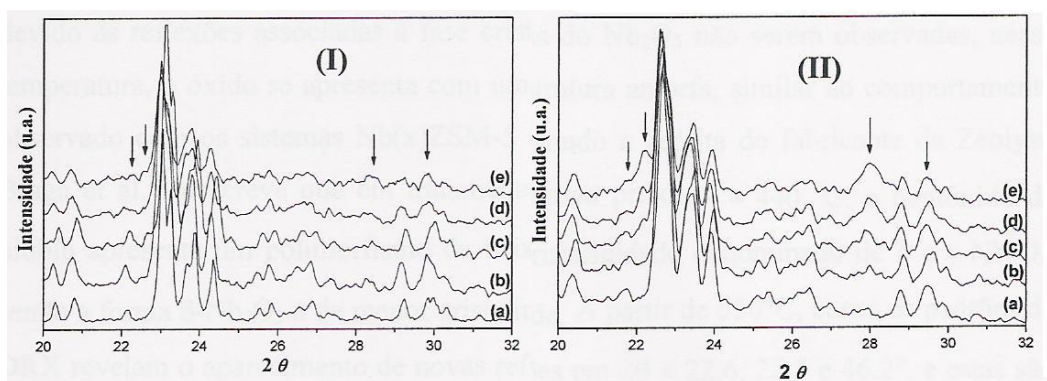


Ilustração 6. Padrão de difração de raios-X das zeólitas (a) HZSM-5, (b) Nb(2)HZSM-5, (c) Nb(5)HZSM-5, (d) Nb(15)HZSM-5, (e) Nb(25)HZSM-5 calcinadas em $550^\circ C$ (I) e $600^\circ C$ (II).³

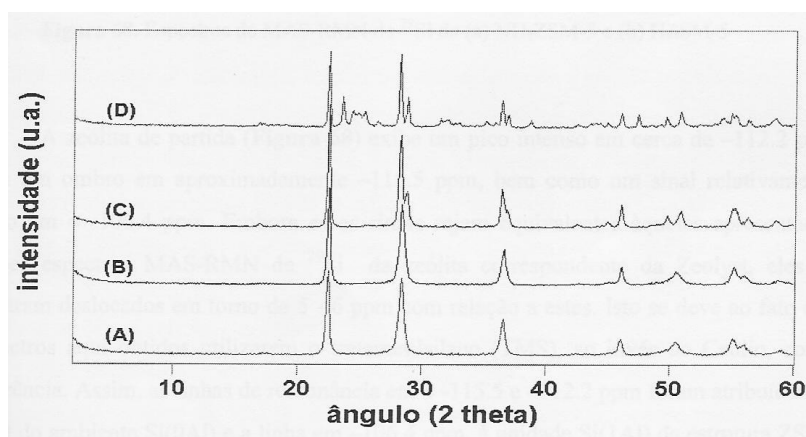


Ilustração 7. Padrão de DRX de $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$ em diferentes condições de calcinação: (a) $450^\circ C/6h$; (b) $500^\circ C/3h$; (c) $600^\circ C/3h$; (d) $800^\circ C/3h$.¹⁸

4.2 Testes Catalíticos de Dessulfurização

Os testes catalíticos de dessulfurização permitiram que se fosse observado o desempenho do adsorvente no contato direto com os compostos sulfurados que existem na solução modelo. As amostras obtidas foram analisadas pelo equipamento de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX), EDX-700, modelo RayNY, marca Shimadzu. O gráfico a seguir (**Gráfico 1**) demonstra a performance do adsorvente nos testes:

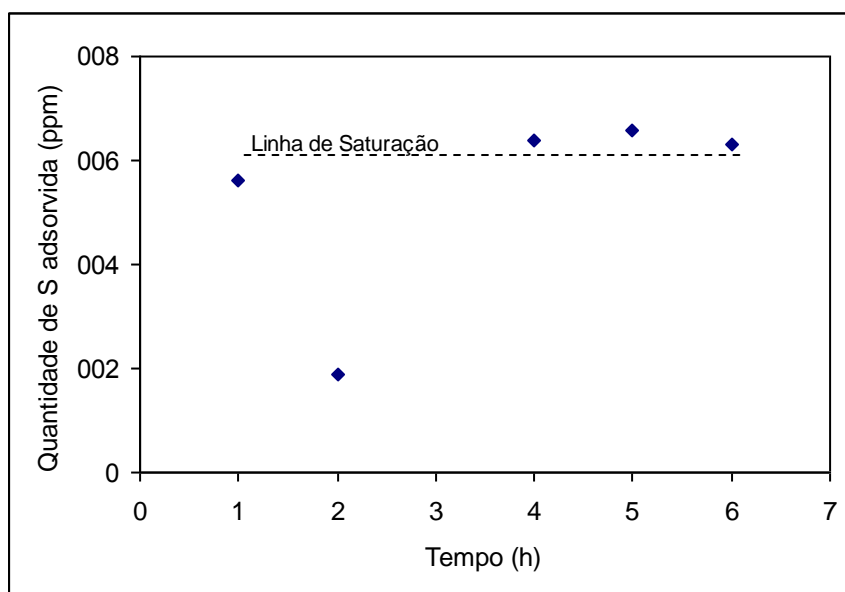


Gráfico 1. Adsorção de S pelo adsorvente Nb(5)HZSM-5 em função do tempo em horas.

Nota-se que o adsorvente tem seu tempo de saturação ou tempo de equilíbrio de adsorção próximo de 1 hora e a quantidade máxima de adsorção conquistada pelo adsorvente preparado foi de aproximadamente 600 ppm de enxofre. De acordo com os testes preliminares de dessulfurização executadas por Ivoneide Barros *et al* os níveis de remoção de enxofre são de 69,7 % como mostrados no gráfico (**Gráfico 2**) e tabela (**Tabela 2**) a seguir:

Tabela 2. Análise química das amostras por FRX das amostras tratadas a 450°C feitas por Ivoneide Barros *et al*.

Amostra	FRX de S (em massa)	
	Teor de S (ppm) no combustível	^a Remoção de S (%)
HZSM-5	578	52.1
Nb(5)HZSM5	366	69.7
Nb(13)HZSM5	450	62.7
Nb(19)HZSM-5	603	50.1

³cálculo a partir do teor de S em tiofeno no combustível sintético.

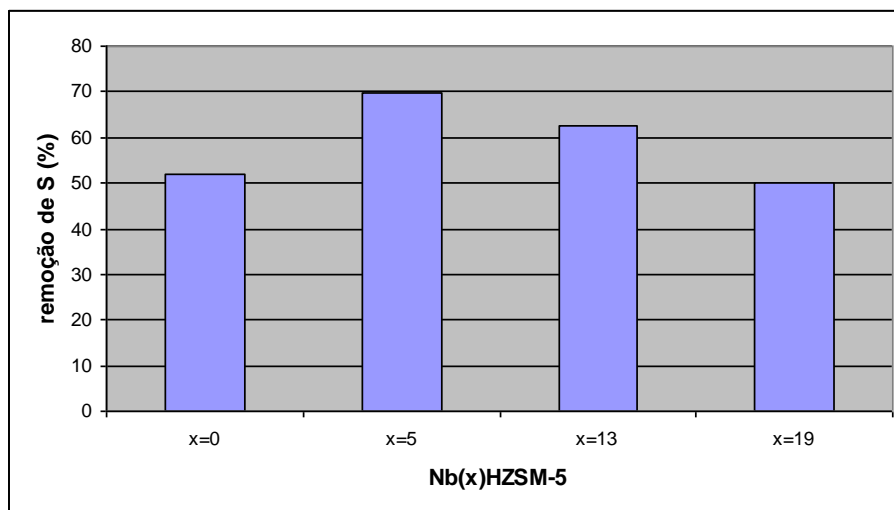


Gráfico 2. Gráfico da variação da quantidade de S (%) removida da zeólita Nb(x)HZSM-5 de Ivoneide Barros *et al.*

O gráfico a seguir (**Gráfico 3**) mostra os níveis de eficiência obtidos para o sistema Nb(5)HZSM-5 preparados neste trabalho.

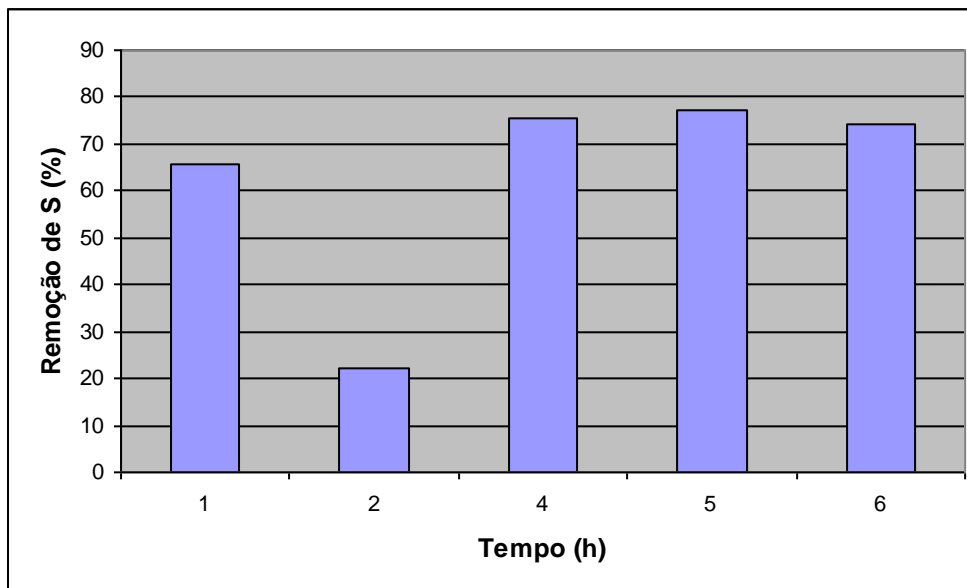


Gráfico 3. Níveis de eficiência na remoção de enxofre para o sistema adsorvente Nb(5)HZSM-5 nos testes de dessulfurização de 1,2,4,5 e 6 horas.

Tabela 3. Análise química das amostras por EDX após o contato com a solução padrão.

Amostra	Tempo de Reação	EDX de S (em massa)	
		Teor de S (ppm) no combustível	^a Remoção de S (%)
Nb(5)HZSM5	1 hora	290	65,9
Nb(5)HZSM5	2 horas	660	22,4
Nb(5)HZSM5	4 horas	210	75,3
Nb(5)HZSM5	5 horas	192	77,4
Nb(5)HZSM5	6 horas	220	74,1

^acálculo a partir do teor de S em tiofeno no combustível sintético.

Observando a **Tabela 3** e/ou o **Gráfico 3** nota-se que a reação de 2 horas difere muito das outras. Tal diferença foi causada por efeitos da matriz na análise em EDX. O volume coletado de amostra da reação de 2 horas foi muito maior que nas outras reações, dessa forma, a matriz dessa amostra provocou um aumento no sinal no canal de enxofre levando a uma quantidade acima do esperado. Embora este efeito tenha aparecido, com o **Gráfico 1** pode-se observar bem a linha de saturação do adsorvente.

Outros trabalhos como o de Celmy Barbosa *et al* demonstraram que a zeólita Y modificada com Ni e Zn através de troca iônica obteve uma capacidade máxima de adsorção de propanotiol de 7 à 9 mg de S/g de adsorvente, e de 1,4 mg de S/g de adsorvente para a adsorção de tiofeno. Entretanto, os estudos em relação ao sistema adsorvente Nb(5)HZSM-5 mostraram que a capacidade máxima de adsorção de tiofeno é de 41,7 mg de S/g de adsorvente. Muito superior ao alcançado com a zeólita Y trocada com Ni e Zn. Confirmando, portanto, o grande potencial desse adsorvente.

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os resultados obtidos nas análises de DRX mostram que a impregnação do pentóxido de nióbio não altera de forma significativa a estrutura da zeólita, a não ser por ligeiros deslocamentos referentes a mudanças mínimas na célula unitária da zeólita e por remoções de espécies orgânicas e inorgânicas incorporadas dentro dos espaços estruturais.

Os testes catalíticos de dessulfurização foram executados com sucesso e foi obtida uma excelente performance do adsorvente no contato direto com a solução modelo. Em comparação com outros trabalhos, o sistema adsorvente Nb(5)HZSM-5 demonstrou uma capacidade adsorvitiva superior, abrindo caminho para pesquisas mais aprofundadas em relação ao modelo cinético e ao mecanismo de adsorção.

O processo de dessulfurização por adsorção é uma grande alternativa para os problemas enfrentados pela hidrodessulfurização, entretanto, pouco se conhece sobre como os compostos sulfurados, principalmente os derivados do tiofeno, interagem com os sítios ativos e o metal suportado nos poros do adsorvente. Dessa forma, visto que os adsorventes ZSM-5 impregnados com pentóxido de Nióbio mostraram-se muito promissores na adsorção de tiofeno, torna-se necessário um aprofundamento nas pesquisas para a elucidação dos mecanismos de adsorção e cinética de adsorção utilizando técnicas computacionais, instrumentais e, conseqüentemente, viabilizar a utilização dessa tecnologia para as indústrias.

REFERÊNCIAS

1. MALDONADO, A. J. H.; YANG, R. T., Desulfurization of liquid fuels by adsorption via π complexation with Cu(I)-Y zeolitas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 123-129, 2003.
2. _____, Desulfurization of commercial liquid fuels by selective adsorption via π -complexation with Cu(I)-Y zeolita. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 3103-3110, 2003.
3. BARROS, Ivoneide Carvalho Lopes. Estudo e aplicação dos sistemas ZSM-5 contendo nióbio. 2007. 168f. Dissertação (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília.
4. _____, *et al*, Influência da nióbia em catalisadores Nb(x)ZSM-5 e aplicação na adsorção de tiofeno. In: Congresso Argentino de Catálisis/ Congresso de Catálisis Del Mercosur, 15/4, 2007, Argentina.
5. SANTOS, F. K. G., *et al*, Processo de dessulfurização da gasolina: Estudo cinético utilizando MeAPOs como adsorvente. In: Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás, 3, 2005, Salvador.
6. CETESB (Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental) “Redução do Enxofre no Diesel”, São Paulo, 2000.
7. BARBOSA, Celmy Ma. B. de M., *et al*. Adsorção de tiofeno e propanotiol utilizando zeolitas Y trocadas com metais de transição. In: Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás, 3, 2005, Salvador.
8. VELU, S.; XIAOLIANG, Ma; SONG, C., Selective adsorption for removing sulfur from jet fuel over zeolita-based adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 5293-5304, 2003.
9. Conama aprova revisão de teor de enxofre permitido no diesel. *Correio Braziliense*, 30 outubro 2008. Disponível em:
<http://www.correio braziliense.com.br/html/sessao_18/2008/10/30/noticia_interna,id_sessao=18&id_noticia=44905/noticia_interna.shtml>. Acesso em: 1 novembro 2008.
10. MPF/SP recomenda que ANP regulamente fase P7 do diesel menos poluente. Notícias do Ministério Público Federal, São Paulo, 15 setembro 2008. Disponível em:
<<http://noticias.pgr.mpf.gov.br/noticias-do-site/meio-ambiente-e-patrimonio-cultural/mpf-recomenda-que-anp-regulamente-fase-p7-do-diesel-menos-poluente/>>. Acesso em: 1 novembro 2008.
11. GATES, B. C.; *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1992.
12. SHAFI, R. T.; HUTCHINGS, G. J.; *Catal. Today*, v. 59, p. 23, 2004.
13. JÚNIOR, I. M. V.; PAULINO, J. F.; AFONSO, J. C., *Quim. Nova*, Vol. XY, No. 00, 2008.
14. LÓPEZ, A. A., *et al*, *Chem. Soc., Faraday Trans.*, v. 88, p. 385, 1992.

15. BARROS, I. C.L., *et al*, Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 109, p. 485–493, 2008.
16. YANG, R. T.; MALDONADO, A. J. H.; YANG F. H.; *Science*, v. 79, p. 301, 2003.
17. TAKASHI, A.; YANG R. T., New sorbents for desulfurization by π -complexation: Thiophene/Benzene Adsorption. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 248, 2002.
18. KIM, D. J.; Chung, H. S., *Applied Clay Science*, v. 24, p. 69, 2003.