

## SINTESE, CARACTERIZAÇÃO DE MCM-41 E AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA CINÉTICA DE ADSORÇÃO DE MERCAPTANS PRESENTES EM GASOLINAS.

**José Edílson Neves<sup>1</sup>, Débora Ramos Silva<sup>2</sup> Odelsia Leonor de Alsina Sánchez<sup>3</sup>, Maria Wilma Nunes Cordeiro Carvalho<sup>3</sup>, Marcus Vinicius Lia Fook<sup>4</sup>.**

- 1 – Aluno de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande - Rua Pedro Brasil, 392, Jardim Paulistano, CEP 58103-355 – Campina Grande – PB  
e-mail: [jencg@uol.com.br](mailto:jencg@uol.com.br)
- 2 – Aluna de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Campina Grande – R. João XXIII, 915, Jardim Paulistano – CEP 58105-523 – Campina Grande – PB  
e-mail: [deborarsilva@yahoo.com.br](mailto:deborarsilva@yahoo.com.br)
- 3 – Professores Orientadores, Departamento de Engenharia Química – DEQ - Universidade Federal de Campina Grande – Avenida Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – CEP 58101-014 – Campina Grande – PB  
e-mail: [odelsia@deq.ufpb.br](mailto:odelsia@deq.ufpb.br), [wilma@deq.ufpb.br](mailto:wilma@deq.ufpb.br)
- 4 – Professor do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMA - Universidade Federal de Campina Grande – Avenida Aprígio Veloso, 882 – Bodocongó – CEP 58101-014 – Campina Grande – PB  
e-mail: [vinicius@posgrad.iq.unesp.br](mailto:vinicius@posgrad.iq.unesp.br)

**Resumo** - A presença de compostos de enxofre tanto nas cargas de petróleo bruto quanto em algumas frações obtidas nos processamentos e o crescente rigor nas legislações ambientais têm exigido a busca de novas tecnologias para redução do teor de enxofre nos combustíveis obtidos nos processos de refino. As tecnologias convencionais (hidrotratamentos) utilizadas atualmente para este fim envolvem custos altos, instalações complexas e uso de catalisadores sofisticados. As projeções nacionais e internacionais para a concentração de enxofre nos combustíveis automotivos apontam para um nível muito baixo, próximo de zero, a curto, médio e longo prazo dependendo do local. Recentemente, propostas têm aparecido visando à remoção adicional de enxofre na gasolina por intermédio de processos de adsorção. Neste trabalho foi sintetizada uma peneira molecular mesoporosa do tipo MCM-41, realizada sua caracterização através das técnicas de Difração de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura e B.E.T. Após estas etapas o MCM-41 foi testado como adsorvente em um combustível sintético (ciclohexeno/propanotiol). O ciclohexeno simulou os compostos de carbono de uma gasolina leve, enquanto o propanotiol buscou representar as mercaptans presentes na gasolina. Os resultados indicaram a presença da fase MCM-41 que quando usado no processo de adsorção se mostrou preliminarmente favorável para a redução de mercaptans de gasolinas.

**Palavras-chave:** MCM-41, desulfurização, adsorção, combustíveis automotivos, mercaptans

**Área do Conhecimento:** II - Engenharias

### Introdução

Atualmente em função de exigências da sociedade por produtos que estejam dentro das especificações e de boa qualidade, as refinarias têm buscado ininterruptamente novas tecnologias bem como um avanço nas tecnologias existentes [1]. A gasolina, o diesel e os combustíveis não automotivos representam de 75 a 85% dos produtos de uma refinaria. Um dos grandes problemas associado aos combustíveis é a presença de enxofre nas correntes de refino.

Quando sofre combustão o enxofre pode gerar SOx que em contato com H<sub>2</sub>O forma o ácido sulfúrico altamente prejudicial as partes metálicas dos equipamentos, além de que quando presente na atmosfera o SOx polui e pode provocar a chuva ácida [2]. Outro fato relevante é que os catalisadores automotivos, projetados para oxidação de hidrocarbonetos, oxidação de monóxido de carbono e redução de óxidos de nitrogênio, são “envenenados” na presença de enxofre [3,4] contribuindo dessa forma para o aumento da poluição ambiental. Em face destes

aspectos as legislações ambientais tornam-se mais rigorosas exigindo combustíveis mais limpos, isentos de agentes poluidores. Pesquisadores de todo o mundo tem despertado para a necessidade de encontrar novas tecnologias para a desulfurização de combustíveis. Os hidrotreatamentos que representam os processos tradicionais na remoção de enxofre apresentam algumas características de certa forma desfavoráveis: grandes investimentos em instalações, utilização de altas pressões, uso de catalisadores sofisticados a base de Cobalto e Molibidênio e necessidade de hidrogênio no processo [5,6]. A hidrodesulfurização convencional (HDS) não consegue reduzir 100% do enxofre dos combustíveis sem comprometer outras características necessárias aos combustíveis como: percentual de oxigênio, pressão de vapor, percentual de benzeno, percentual de aromáticos, ponto de bolha, octanagem da gasolina, número de cetanos do diesel etc [7,8,9,10]; . Dentre os processos não convencionais de desulfurização, encontra-se a adsorção [11]. Esse processo vem sendo pesquisado devido a sua simplicidade de instalação e princípio. Baseia-se na captura seletiva de compostos organossulfurados como mercaptans, tiofenos e benzotiofenos. Neste trabalho utilizou-se como adsorbente a peneira mesoporosa MCM-41 e como adsorbato a gasolina sintética constituída por uma mistura de ciclohexeno e propanotiol.

## Materiais e Métodos

A síntese do MCM-41 é uma adaptação do método desenvolvido por CAI (1999), onde os reagentes usados foram: O TEOS como fonte de silício, CTABr como surfatante, Hidróxido de Amônio (25% em peso ) e água destilada com teor diferente do método de origem(1/3 do teor de água do método original). A mistura reacional foi preparada na capela, adicionando-se o 462 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  e 2,0 gramas de CTABr à 99 mL de água destilada, sob agitação de 500 RPM à temperatura ambiente. Após a homogeneização da solução, 9,7 mL do TEOS foi vagarosamente adicionado, sob agitação, fornecendo após cerca de 1 minuto um sólido branco em suspensão. Após 2 horas, o produto obtido foi filtrado, lavado bastante com água destilada, secado em estufa (100°C) por 4 horas e depois calcinado em ar sob condições estáticas a 550 °C por 4 horas sendo o aquecimento realizado num gradiente de 5°C/min.

A mistura reacional teve a seguinte composição molar: 175  $\text{H}_2\text{O}$ : 69  $\text{NH}_4\text{OH}$ : 0,125 CTABr: 1 TEOS.

Para caracterização do material obtido foram usadas as técnicas de Difração de Raios-X a baixos ângulos, Adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$  e Microscopia Eletrônica de Varredura. O combustível usado para os testes experimentais de adsorção foi uma gasolina sintética composta por ciclohexeno e propanotiol como fonte de enxofre. Para avaliação cinética utilizou-se um sistema de banho finito, em erlenmeyer de 125 ml com tampa de teflon contendo 0,5 grama de MCM-41 e 50 mL da solução com 1000 ppm de enxofre. O sistema foi agitado por seis horas, sendo retiradas amostras em tempos pré-determinados para análise da concentração de enxofre na solução resultante em Espectômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva.

## Resultados e Discussões

O material obtido na síntese apresentou padrão de difração de Raios-X compatível com o apresentado na literatura [12, 13,14] para a fase MCM-41 conforme ilustrado nas figuras 1, 2 e 3.

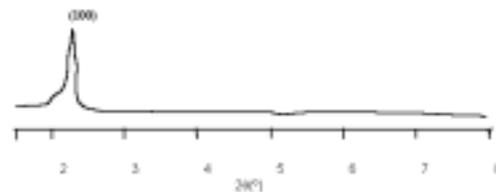


Figura 1- Difratograma padrão de raios-X do MCM-41.

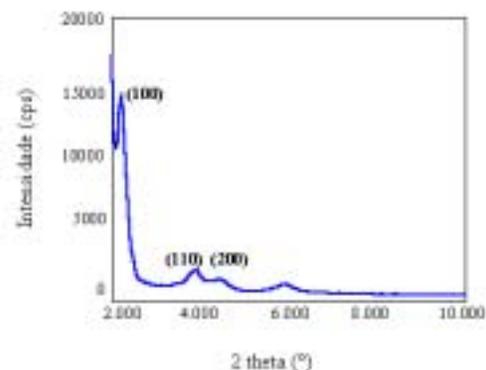
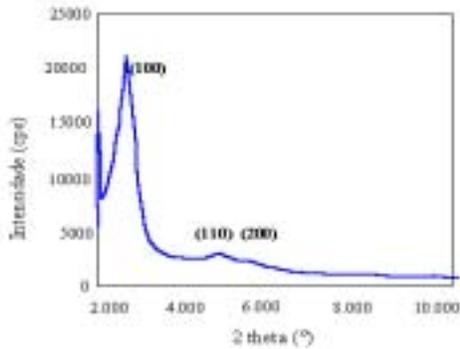


Figura 2- Difratograma do MCM-41 não calcinado.



**Figura 3- Difratoograma do MCM-41 calcinado.**

De forma bastante clara pode-se observar os planos (100), (110) e (200) característicos de um material organizado. Por outro lado a comparação entre os difratogramas das amostras calcinadas e não calcinadas sugere um aumento no grau de organização da amostra calcinada já que existe um aumento para a intensidade dos picos de Raios-X para esta última. As micrografias das amostras de MCM-41 calcinada e não calcinadas podem ser vistas nas figuras 4 e 5.



**Figura 4- Micrografia do MCM-41 não calcinado(3500x).**



**Figura 5- Micrografia do MCM-41 calcinado(3500x).**

O aparecimento de regiões não preenchidas pelo material na amostra calcinada confirma o efeito da calcinação, responsável pela saída do surfatante

cuja função é a formação dos canais da estrutura do MCM-41. Nas figuras 6 e 7 são apresentados os mapeamentos do elemento silício, principal constituinte da fase MCM-41.



**Figura 6- Mapeamento de Silício para a amostra não calcinada**



**Figura 7- Mapeamento de Silício para a amostra não calcinada**

A análise da micrografia do material não calcinado mostra pequenas regiões com alta concentração de silício (áreas brancas) possivelmente caracterizando regiões de fase amorfa ou com baixa organização. Por outro lado, a micrografia da amostra calcinada apresenta uma distribuição mais regular do silício com o desaparecimento de regiões com alta concentração desse elemento caracterizando assim um material mais organizado. Este fato já havia sido identificado também pela técnica de difração de Raios-X. Os resultados obtidos mostram que o MCM-41 fornece uma isoterma do tipo II, típica de materiais mesoporosos (figura 6) conforme a classificação de B.E.T.

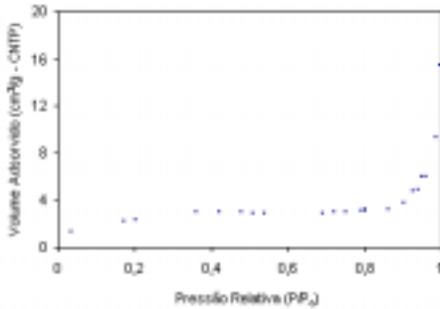


Figura 8- Curva de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o MCM-41 não calcinado.

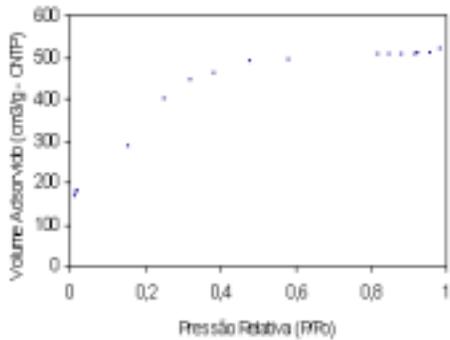


Figura 9- Curva de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o MCM-41 calcinado.

A tabela abaixo resume a caracterização por adsorção/dessorção de Nitrogênio.

Característica	MCM-41 não calcinado	MCM-41 calcinado
Área superficial em P/Po 0,09750563 (m <sup>2</sup> /g)	7,4329	966,79
Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	8,0291	1065,48
Área superficial LANGMUIR (m <sup>2</sup> /g)	11,0373	1259,05
Área de Mesoporo (m <sup>2</sup> /g)	0,2846	963,5127
Área superficial de poros BJH-Adsorção (15-3000 Å <sup>2</sup> ) (m <sup>2</sup> /g)	4,5757	1340,03
Área superficial de poros BJH-Desorção (15-3000 Å <sup>2</sup> ) (m <sup>2</sup> /g)	6,6164	1491,98
Volume de poros < 3747 Å de diâmetro em P/Po 0,994883062 (cm <sup>3</sup> /g)	0,023925	0,820598
Volume de Mesoporo (cm <sup>3</sup> /g)	0,00341	0,6840
Volume poroso BJH-Adsorção (15-3000 Å <sup>3</sup> ) (cm <sup>3</sup> /g)	0,022092	0,7760
Volume poroso BJH-Desorção (15-3000 Å <sup>3</sup> ) (cm <sup>3</sup> /g)	0,023102	0,95137
Diâmetro de poro BET Å <sup>o</sup>	105,9922	30,90
Diâmetro de poro BJH-Adsorção Å <sup>o</sup>	193,1245	23,16
Diâmetro de poro BJH-Desorção Å <sup>o</sup>	139,6568	25,50

Tabela 1- Dados texturais do MCM-41

Conforme esperado e em consonância com a literatura, o material sintetizado apresentou áreas superficiais acima de 1000 m<sup>2</sup>/g, alto volume poroso (acima de 0,7 cm<sup>3</sup>/g) e diâmetro de poro acima de 20 Å<sup>o</sup>. Comparativamente, a amostra calcinada tem maiores áreas superficiais e volumes porosos, fato previsível devido à presença do surfactante na amostra não calcinada.

A cinética de adsorção pode ser observada na figura 8.

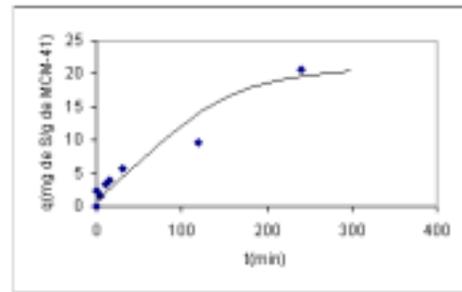


Figura 10- Curva Cinética Preliminar de Adsorção de Mercaptan.

Identifica-se pela curva de “uptake” a necessidade de amostragens em tempos maiores que 200 minutos para uma melhor definição da capacidade máxima de adsorção do material. Apesar deste fato, com os dados disponíveis, primariamente pode-se observar um q<sub>max</sub> acima de 15 miligramas de S/grama de adsorvente sendo esse resultado considerado bom quando comparado a dados obtidos através da adsorção com zeólitas (2-6 miligramas de S/grama de adsorvente [15,16] ).

### Conclusões

Após os ensaios de síntese, caracterizações e cinética preliminar, podemos concluir que:

A análise de Difração de raios-X confirmou que a amostra sintetizada em laboratório apresenta uma única fase cristalina corresponde à peneira mesoporosa MCM-41.

A calcinação melhorou o grau de organização do MCM-41, contribuindo para uma melhor distribuição do elemento silício.

A análise de adsorção/dessorção de nitrogênio mostra curvas típicas de materiais de poros grandes.

A baixa relação, massa de adsorvente/volume de solução tratada (0,5g/50mL) e a extrapolação primária do q<sub>max</sub> mostram um

grande potencial do MCM-41 para redução do teor de mercaptans presentes em gasolinas através do processo de adsorção.

### Agradecimentos

Ao Departamento de Engenharia Química do CCT/UFCG e à ANP – Agência Nacional do Petróleo pelo apoio financeiro à pesquisa.

### Referências Bibliográficas

- [1] Katzer JR, Ramage MP, Sapre AV. Chem Engineering and Processing 2000; 6:41.
- [2] Ushima, A. H. & Filho, R. V. – Formação e Emissão de Enxofre em Chamas, In: 3º Workshop de Combustão e Propulsão, Anais, Lorena – SP – Editado pela Faculdade de Engenharia Química – FTI, 28 a 30 de novembro , p. 129-144, 1989.
- [3] Energy And Environmental Analysis. Inc – 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.
- [4] Shipinsky, J. – Why was Toyota's Camry Less Affected by Sulfur than the others Cars in the CRC LEV – Sulfur Fleet Test?, Presented to the EPA Sulfur Workshop, May 12, 1998.
- [5] Topsøe H, Clausen BS, Msooth FE, Catalysis: science and technology, vol. 11; 1996. 310p.
- [6] Furimsky E, Msooth FE. Catal Today 1999;27:381.
- [7] Directive of the European Parliament and of the Council, Brussels COM (2001) 11.05.2001 241final.
- [8] Venner SF. Hydrocarbon Process 2000;5:51.
- [9] Hattiangade U, Spoor M, Pai SC. Petr Tech Quart 2000; 4:35.
- [10] Miller RB, Macris A, Gentry AR. Petr Tech Quart 2001; 2:69.
- [11] Irvine, R. Et al. – Consider Latest Low Cost Breakthrough For Low Sulfur Gasoline, LA, publication of the Hart Energy Group, p. 18-19, Summer 1999.
- [12] . S. Beck, J.C. Vartulli, W.J. Roth, M.E, Leonowicz, C.T. Kresge, K.D.Schmitt, C.T-W. Chu, D.H. Olson, et alli. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114 10834.
- [13] X. Chen, L. Huang. Q. Li, J. Phys. Chem. B 1997, 101 8460.
- [14] B. M. Lok et alli, Zeolites 1983, 3 282.
- [15] Barros A. L. M. – Uso de zeólitas Zn-Y como adsorventes para a remoção de enxofre da gasolina, dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, 2002.

[16] Macêdo, M. I. N. et al. Remoção de Enxofre na Gasolina Através do Processo de Adsorção Utilizando Adsorventes Zeolíticos NiY, 2003.