

UMA REVISÃO SOBRE A DESSULFURIZAÇÃO DA GASOLINA AUTOMOTIVA: ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA

Fátima Dayanne de Lima Pereira ¹

Geovana Oliveira Porto Souza ²

Danielly Vieira de Lucena Rocha Souto ³

Clarice de Oliveira Rocha ⁴

INTRODUÇÃO

A gasolina é um dos combustíveis mais importantes originária do refino do petróleo. É composta por uma mistura de hidrocarbonetos com variação de cadeias de quatro a doze átomos de carbono e possui ponto de ebulição entre 30° e 225°C. Além deste composto químico, a gasolina também possui, em pequenas quantidades, enxofre, oxigênio, metais e nitrogênio (TAKESHITA, 2006).

A gasolina é obtida a partir dos processos de refinação do petróleo e as principais etapas para esta produção são: a destilação, em que o petróleo é aquecido a 350-400°C e levado para uma torre de fracionamento onde é separado, por meio da condensação, em várias frações, uma delas a gasolina; o craqueamento, realizado pela quebra das cadeias moleculares para obtenção de hidrocarbonetos com baixo ponto de ebulição, podendo ser executado por meio dos processos térmico ou catalítico; o primeiro utiliza temperatura e pressão elevadas, o segundo utiliza catalisadores e possibilita o uso de menores pressões. O hidrocraqueamento é outro processo para quebra das moléculas, feito com hidrogênio e catalisador. Outros processos como a alquilação, polimerização e isomerização também podem ser realizados (CRUZ, 2003).

Devido aos impactos causados pelo teor de enxofre presente na gasolina, tais como poluição ambiental e o envenenamento dos catalisadores nos processos catalíticos, rigorosas

¹ Discente do Curso Técnico de Petróleo e Gás do Instituto Federal da Paraíba – IFPB, fatima.dayanne@academico.ifpb.edu.br;

² Discente do Curso Técnico de Sistemas de Energia Renovável do Instituto Federal da Paraíba - IFPB, geovana.oliveira@estudante.ifpb.edu.br;

³ Professora, Doutora, Curso Técnico de Petróleo e Gás do Instituto Federal da Paraíba – IFPB, danielly.lucena@ifpb.edu.br;

⁴ Professora, Doutora, Curso Técnico de Petróleo e Gás do Instituto Federal da Paraíba – IFPB, clarice.rocha@ifpb.edu.br;

Projeto de Pesquisa em execução (PIBIC-EM), as discentes são bolsistas pelo CNPq e pelo IFPB.

regulamentações foram e são implantadas para reduzi-lo dos combustíveis automotivos (SHU *et al.*, 2014). O processo tradicional para realizar esta remoção é a hidrodessulfurização catalítica (HDS), em que o enxofre é convertido em sulfeto de hidrogênio por meio de catalisadores, alta pressão e temperatura, porém os altos investimentos, custos operacionais e a perda significativa do número de octanas são fatores negativos deste processo (SCHMITT, 2017). Portanto, novos métodos foram desenvolvidos e estão sendo explorados para realizar a dessulfurização da gasolina de forma mais eficiente, tais como adsorção, oxidação, extração e separação de membranas (ZHANG, 2013).

METODOLOGIA

A busca pelo estado da técnica de produto ou de processos que se pretende desenvolver é de grande importância, pois essa etapa evita conflitos, gastos desnecessários com investimentos, como em processos com eficiência baixa, etc.

Dada à relevância da busca de anterioridade, este trabalho utilizou esta pesquisa científica objetivando verificar o estado da dessulfurização em combustíveis, mais focado em gasolina e/ou em alguma mistura modelo. Foi realizada uma varredura em bases nacionais e internacionais. A prospecção foi realizada através do título do trabalho “Estudo prospectivo para acompanhamento da dessulfurização da gasolina automotiva”, bem como das palavras-chave: gasolina, enxofre, dessulfurização, tratamentos, processos, remoção e/ou atenuação.

A busca de anterioridade foi realizada utilizando as palavras-chaves: dessulfurização; gasolina; meio ambiente; tratamentos, em bases como Periódicos Capes, Scielo, Scopus e Science Direct.

Após as pesquisas nas bases de artigos científicos/acadêmicos, a etapa seguinte contemplou quais os artigos com maior eficiência na remoção de enxofre na gasolina (mistura modelo), qual melhor processo/tratamento. Essa pesquisa foi realizada no período de 2010 a 2020, e foram apresentados os artigos mais relevantes durante esses anos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a busca de anterioridades nas bases de dados citadas foram analisados os seguintes trabalhos:

Santos (2012) estudou o processo de dessulfurização oxidativa (ODS) usando catalisadores baseados em heteropoliácidos em fase homogênea e heterogênea para a conversão do dibenzotiofeno (DBT) em dibenzotiofeno sulfona (DBTS), foram utilizados peróxido de hidrogênio como oxidante, isoctano como gasolina sintética e dibenzotiofeno como composto sulfurado. Os catalisadores utilizados foram $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_6PMo_9V_3O_{40}$, $AlPMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $AlPW_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}/SiO_2$ e MoO_3 . Os resultados mostraram que os sais de heteropoliácidos $AlPMo_{12}O_{40}$ e $H_3PMo_{12}O_{40}$ foram os que se mostraram mais eficientes no processo de conversão de DBT para DBTS, atingindo 75,9% e 100%, respectivamente.

Ge *et al.* (2011) estudaram a dessulfurização profunda da gasolina por meio da oxidação catalítica. Utilizaram um catalisador anfifílico montado em emulsões líquidas iônicas hidrofóbicas para a oxidação dos compostos de enxofre sob condições de reação ambiente. Os resultados mostraram que a dessulfurização oxidativa catalítica é uma reação de pseudo-primeira ordem e o nível de enxofre da gasolina foi reduzido de 1236 ppm para 65 ppm após o processo, com uma taxa de remoção do enxofre de 99,1%.

Rezvani *et al.* (2018) abordaram sobre uma síntese e caracterização de um novo nanocompósito como um catalisador heterogêneo eficiente para dessulfuração oxidativa de gasolina, para avaliar a atividade catalítica foi realizado uma mistura de ácido acético aquoso e solução de peróxido de hidrogênio, e o catalisador sintetizado foi caracterizado usando várias técnicas. Os resultados indicaram que o catalisador heterogêneo preparado foi considerado reutilizável por cinco execuções sem uma diminuição perceptível em sua atividade, além disso foi eficiente para remoção de enxofre pois a taxa de remoção chegou a 97%.

Shu *et al.* (2013) estudaram o metaborato de sódio ($NaBO_2$) eletroduzido com voltagem de pulso utilizando um eletrodo de filme fino com diamante boro (BDD) sob condições suaves para a dessulfurização da gasolina. Estudos mostraram que os principais processos envolvidos foram a clivagem da ligação C-S e a hidrogenação da dupla ligação C-C e reciclagem B foi realizada ao mesmo tempo em que a dessulfurização. Os resultados apresentaram uma taxa de remoção do enxofre de 95% para a gasolina modelo e mais de 97% para a gasolina real e que o processo de dessulfurização da gasolina via metaborato de sódio com eletrodo de filme fino BDD é viável.

Shu *et al.* (2014) apresentaram a dessulfurização da gasolina realizada por um processo integrado de extração com líquido iônico (IL) e dessulfurização redutora com por boroidreto

de sódio (NaBH_4). Os resultados indicaram que as estruturas originais das ILs se mantiveram iguais após a regeneração e que as reações de dessulfurização dos compostos da gasolina modelo e da gasolina original podiam ser tratadas como reações de pseudo-primeira ordem. A eficiência desse processo foi de 97% para gasolina modelo e mais de 93% para a gasolina real.

Abro *et al.* (2016) realizaram um estudo em duas etapas na dessulfurização da gasolina FCC: a primeira etapa foi realizada na dessulfurização oxidativa (ODS) usando como solvente e catalisador o imidazólio e o pirrolidônico à base de líquidos iônicos ácidos a base de Bronsted e peróxido de hidrogênio como oxidante. A segunda etapa foi realizada uma dessulfurização extrativa utilizando solventes orgânicos de furfural, álcool furfural e etilenoglicol. A remoção total de enxofre foi cerca de 95%.

Allafchian *et al.* (2017) abordaram sobre a dessulfurização de gasolina usando nanofibras eletrofiadas de acrilonitrila e nanopartículas de chumbo, o objetivo desse artigo foi investigar a aplicação de uma mistura de nanopartículas de acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno, poliacrilonitrila e chumbo para a remoção de enxofre na gasolina. A análise indicou que as áreas de superfície específicas das nanofibras carregadas com chumbo aumentaram com a adição do conteúdo de nanopartículas de chumbo. Os resultados da caracterização por microscopia eletrônica de varredura de emissão de campo mostraram que as nanopartículas de chumbo foram carregadas nas nanofibras de maneira uniforme, e essa maneira de remoção foi eficiente pois a taxa de dessulfurização atingiu a 93,31%.

Tang *et al.* (2020) realizaram uma alquilação olefínica de enxofre tiofênico (OATS) na gasolina FCC utilizando caprolactam-tetrabutilamônio brometo ácido quaternário de amônio iônico (ILs) como catalisadores. O melhor desempenho obtido foi do H_2SO_4 com alta resistência a ácidos. A diminuição da força ácida fez com que a atividade do IL se degradasse, então foi realizado o IL para restaurar a força ácida através da adição de novos grupos aniônicos, e mostrou uma atividade de dessulfurização com taxa de remoção de 91%.

Jiang *et al.* (2010) estudaram sobre a dessulfurização da gasolina com o tratamento FCC, realizada com atapulgita acoplada com dióxido de titânio. A taxa de remoção máxima do enxofre foi alcançada com o tratamento da gasolina FCC de 40 mL a 40 °C durante 1h com 5 g de TiO_2 -GATB ativada a 600°C durante 4 h. Após dois processos de dessulfurização, a fração de massa de enxofre diminuiu de 1100 $\mu\text{g/g}$ para 141 $\mu\text{g/g}$ e a taxa de remoção foi de 87,18%.

Nascimento *et al.* (2019) abordaram sobre uma aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente, com o objetivo de diminuir a poluição atmosférica e avaliar o preparo da fibra do coco impregnada com níquel para a sua capacidade adsorptiva frente a compostos sulfurosos como o tiofeno presente nos combustíveis. A cinética de adsorção se mostrou mais adequada com o modelo de pseudo-segunda ordem, pois teve a taxa de remoção de 71%.

Sales (2015) investigou a síntese de óxidos mistos tipo perovskita, sintetizados através do método dos precursores poliméricos, para o estudo da adsorção do benzotiofeno de uma mistura modelo de gasolina, com e sem a presença de tolueno, o adsorvente foi utilizado em sistema de leito fixo. 5 mg.L^{-1} foi a concentração que apresentou maior capacidade de adsorção e dentre os adsorventes sintetizados o SrNiO_3 foi o que apresentou maior remoção do sulfurado. Após uma regeneração, a capacidade de adsorção reduziu em 14,3%. Os resultados se mostraram promissores e o adsorvente SrNiO_3 removeu o sulfurado de benzotiofeno.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Diante das pesquisas realizadas nos artigos, os resultados mostraram que existem várias formas de realizar a remoção de enxofre na gasolina, a maioria delas apresentando uma maior eficiência, tais como com catalisadores baseados em heteropoliácidos, com oxidação catódica, com catalizador heterogêneo, entre outros, estes a taxa de remoção chegando de 97% a 100%, os outros métodos utilizados nas pesquisas como utilizando fibra de coco como adsorvente, com atapulgita acoplada com dióxido de titânio, com nanofibras eletrofiadas de acrilonitrila e nanopartículas de chumbo, dentre outros, também foram eficientes, porém tiveram uma taxa de remoção um pouco menor chegando de 71% a 93%.

Apesar de se tratar de um trabalho de pesquisa ainda em andamento é possível apresentar seus resultados preliminares. Foram apresentadas algumas considerações sobre a remoção de enxofre na gasolina. E com elas verificou-se ao longo do trabalho que o melhor processo de remoção do enxofre na gasolina foi o de Santos, no ano de 2012, pois ele conseguiu atingir a taxa de remoção de 100%, porém utilizou catalisadores que oneram o processo. Já o trabalho de Nascimento *et al.*, no ano de 2019, utilizou o processo de adsorção com fibra de coco (adsorvente) um processo de baixo custo e conseguiram uma redução de enxofre na gasolina de 71%.

REFERÊNCIAS

- ABRO, R.; GAO, S.; CHEN, X.; YU, G.; ABDELTAWABB, A., A.; AL-DEYAB, S., S. **Oxidative Desulfurization of Gasoline by Ionic Liquids Coupled with Extraction by Organic Solvents**. Brazilian Chemical Society, p. 998-1006, 2016.
- ALLAFCHIAN, A.; GHOLAMIAN, M.; MOHAMMADI, J. **Gasoline desulfurization using electron spun acrylonitrile nanofibers and lead nanoparticles**. International journal of Environmental Science and Technology, p. 1489-1496, 2017.
- CRUZ, J.; F.; M. **Caracterização da gasolinas por espectroscopia ft – raman**. Tese de doutorado, p. 1 – 40, 2003.
- GE, J.; ZHOU, Y.; YANG, Y.; XUE, M. **Catalytic Oxidative Desulfurization of Gasoline Using Ionic Liquid Emulsion System**. Industrial and Engineering Chemistry Research, p. 13686-13692, 2011.
- JIANG, R.; WANG, Q.; ZONG, X.; LI, L.; SIM, Y. **Adsorptive desulfurization of FCC gasoline by modified attapulgite**. Shiyou Xuebao, Shiyou Jiagong/Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), p. 594-599, 2010.
- NASCIMENTO, J., L.; JÚNIOR., G., A., M.; PORTELA, R., R.; NETO, V., O., S.; BUARQUE, P., M., C.; OLIVEIRA, M., S.; MOURA, C., P. **Aplicação de processo adsorptivo para dessulfurização de combustíveis utilizando fibra de coco como adsorvente**. Revista Matéria, p. 1-12, 2019.
- REZVANI, M., A.; KHANDAN, S. **Synthesis and characterization of a new nanocomposite (FeW11V CTAB-MMT) as an efficient heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization of Gasoline**. Applied Organometallic Chemistry, p. 1-13, 2018.
- SANTOS, L., F. **Métodos para remoção de enxofre de (bio) combustíveis: Dessulfurização oxidativa de gasolina sintética e remoção de H₂S do biogás proveniente de suinocultura**. Tese de doutorado p. 1-82, 2012.
- SHU, C.; SUN, T.; JIA, J.; LOU, Z. **A novel desulfurization process of gasoline via sodium metaborate electroreduction with pulse voltage using a boron-doped diamond thin film electrode**. Fuel, p. 187-195, 2013.
- SHU, C.; SUN, T.; ZHANG, H.; JIA, J.; LOU, Z. **A novel process for gasoline desulfurization based on extraction with ionic liquids and reduction by sodium borohydride**. Fuel, p. 72-78, 2014.
- SALES, P., B., P. **Desenvolvimento de adsorventes para remoção de benzotiofeno**. p. 1-105, 2015.
- TANG, X.; WANG, Z.; LI, J.; LEI, X. **Melting-type acidic quaternary ammonium ionic liquids as catalysts for alkylation desulfurization of FCC gasoline**. Catalysis Communications, p. 105873, 2020.
- ZHANG, K.; LIU, Y.; TIAN, S.; ZHAO, E.; ZHANG, J.; LIU, C. **Preparation of bifunctional NiPb/ZnO-diatomite-ZSM-5 catalyst and its reactive adsorption desulfurization coupling aromatization performance in FCC gasoline upgrading process**. Fuel, p. 201-207, 2013.