

ESTUDO DAS CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO DE ADSORÇÃO DE NITROGENADOS EM DIESEL PESADO, UTILIZANDO SÍLICA COMERCIAL.

W. C. de SOUZA¹, L.V. BAIA¹, M. A. G. de FIGUEIREDO², A. L. H. COSTA², S.S.X. CHIARO³,
R.J.F. de SOUZA³

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica

² Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Departamento de Operação e Processos Industriais

³ PETROBRAS, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello
E-mail para contato: wallace.souza@uerj.br

RESUMO – A presença de compostos nitrogenados em frações média e pesada de petróleo apresenta um forte efeito inibidor durante a etapa de Hidrotratamento (HDT), tornando mais severas suas condições de operação e aumentando os custos do processo. Devido ao petróleo brasileiro apresentar alta quantidade de compostos nitrogenados, processos alternativos ao HDT vem sendo estudados com o objetivo de auxiliar na remoção destes contaminantes, dos quais pode-se cita: a adsorção, a extração com solventes e líquidos iônicos e oxidação. No presente trabalho optou-se por estudar as condições de equilíbrio de adsorção de nitrogenados em diesel com um teor de 0,12% m/m de nitrogênio e 0,60% m/m de enxofre, utilizando uma amostra de sílica. Adicionalmente, também foi monitorada a remoção dos compostos sulfurados. Os experimentos foram conduzidos em banho agitado para geração dos dados de equilíbrio. Três condições de teste foram utilizadas e as temperaturas estudadas foram: 40; 80 e 100°C. As isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas foram ajustadas pelo modelo de Langmuir. Do ponto de vista comparativo, o adsorvente utilizado apresentou maior afinidade na remoção dos compostos nitrogenados em relação aos sulfurados.

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos houve um aumento na rigorosidade da legislação ambiental em relação teor de enxofre em gasolina e diesel (Stanislaus *et al.*, 2010), visando mitigar a emissão de SO_x por veículos automotivos, pois este gás é responsável pela formação da chuva ácida que é diretamente prejudicial à saúde humana, particularmente em relação ao trato respiratório. A partir de meados do século XX, alguns países limitaram o teor de enxofre em diesel abaixo de 50 mg/kg (Stanislaus *et al.*, 2010). No Brasil, em janeiro de 2014 o diesel passou a ser comercializado em dois níveis: 10 mg/kg nas grandes metrópoles e 500 mg/kg de enxofre no restante do país (PETROBRAS).

O processo utilizado para remoção dos compostos sulfurados em diesel é o Hidrotratamento (HDT), que além da remoção de enxofre, é responsável pela remoção de outros compostos

indesejáveis, tais como nitrogenados, oxigenados e metais, e pela saturação de olefinas e aromáticos, o que diminui a densidade da amostra, proporcionando uma melhoria na qualidade de ignição (Souza, 2012; Meyers, 2004).

O HDT opera em condições severas de temperatura e pressões parciais de hidrogênios (Meyers, 2004). Além disso, o óleo nacional, extraído da bacia de campos, apresenta um alto teor de compostos nitrogenados (Barbosa *et al.*, 2004), e estes tornam mais severas as condições de HDT. A presença de compostos nitrogenados em amostras de destilados médios inibe a remoção de enxofre durante o HDT e os compostos nitrogenados estão presentes na forma não básica (pirrol, indol e carbazol) e na forma básica (quinolina, piridina e acridina), o que acarreta na desativação dos catalisadores de HDT, pois adsorvem fortemente ao sítio do catalisador (Laredo *et al.*, 2013).

Processos alternativos podem ser utilizados antes do HDT, com o objetivo principal de remover os compostos nitrogenados, de modo a diminuir a severidade e os custos do processo, ou pós-HDT com o objetivo de remover os compostos sulfurados refratários, mais difíceis de serem removidos (Stanislaus *et al.*, 2010). A adsorção é um dos processos que podem ser utilizados, pois opera em condições brandas e existem diversos estudos empregando os mais variados adsorventes na remoção de enxofre e nitrogênio. Dentre esses podem ser citados: carvões (Alhamed e Bamufleh, 2009; Almarri *et al.*, 2009), zeólitas (Bhandari *et al.*, 2006), aluminas (Almarri *et al.*, 2009), argilas (Figueiredo *et al.*, 2004), sílica-alumina, sílicas (Koriakin *et al.*, 2010).

Lee *et al.* (2003) desenvolveram a tecnologia SK “hidrodesulfurization” para o pré-tratamento de destilados médios de petróleo, para produção de diesel com baixo teor de enxofre, através da remoção de uma pequena quantidade de compostos nitrogenados presentes nestas frações. Posteriormente, esta fração é enviada à Hidrodessulfurização (HDS), que apresenta uma significativa melhoria, para produção de diesel com baixo teor de enxofre (Lee *et al.*, 2003). Ma *et al.* (2002) mostraram uma tecnologia que combina adsorção e hidrodessulfurização para produção de diesel com baixo teor de enxofre, ULSD (“Ultra Low Sulfur Diesel”). Nesse processo, a adsorção é utilizada para remoção dos compostos sulfurados, obtendo uma corrente com baixo teor de enxofre. Em estudo realizado por Chiaro *et al.* (2011), foi verificada uma diminuição na severidade do HDT de uma amostra de carga de diesel que foi pré-tratada utilizando uma amostra de argila da família Tonsil. Os resultados obtidos mostraram que a amostra de diesel tratada contendo 50% do teor original de nitrogênio, alcançou o mesmo nível de hidrotratamento do que a carga, em uma temperatura 20°C inferior (Chiaro *et al.*, 2011), e este resultado foi similar ao observado por Lee *et al.* (2003), ao hidrodessulfurizar amostras de frações médias sem tratamento e uma pré-tratada por adsorção.

No presente trabalho optou-se por estudar a adsorção de nitrogenados em sílica a partir de uma carga de diesel pesado oriundo de uma refinaria brasileira. Adicionalmente, também foi monitorada a remoção dos compostos sulfurados.

2. MATERIAIS E MÉTODO

As propriedades do diesel utilizado nos testes de adsorção se encontram na Tabela 1.

Tabela 1 - Dados da amostra de diesel estudada.

Massa Específica (kg/L)	0,902
Enxofre Total (%) /ASTM D5453-12	0,6
Nitrogênio Total (%) / ASTM D4629-12	0,12
Nitrogênio Básico (mg/kg) / UOP-290	627
Teor de Saturados (% v/v) /GCXGC	68,57
Teor de Aromáticos (% v/v) /GCXGC	31,43
Viscosidade (mm ² /s)	40°C 15,45
	80°C 4,7
	100°C 3,16

2.1. Caracterização do Adsorvente

A área superficial, o volume de poros e o diâmetro de poros foram obtidos a partir da isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a 77K, utilizando o equipamento ASAP 2020. A composição química dos adsorventes foi analisada pelo método dos Parâmetros Fundamentais (FP), utilizando um espectrômetro de Fluorescência de raio-X por Energia Dispersiva (FRX-EDX-720 Shimadzu).

2.2. Testes de Isoterma

Os testes de isoterma de adsorção foram conduzidos em um banho Dubnoff microprocessado QUIMIS modelo Q-226M, e frequência de agitação de 2,5 HZ. A relação volume de diesel: massa de adsorvente utilizada variou entre 1:25 (10 mL:8g) e 10:1 (10 mL:1g). O adsorvente foi pré-tratado a 150°C por uma hora e, posteriormente foi posto em um dessecador por 30 minutos. Cinco isotermas foram realizadas, sendo três nas temperaturas de 40, 80 e 100°C e o tempo de equilíbrio utilizado foi 360 minutos. Este tempo de equilíbrio foi utilizado, pois Zhang et al. (2010) verificaram em seus experimentos de adsorção com combustível modelo, que a máxima quantidade adsorvida ocorre em 45 minutos e Almarri et al.(2009) verificaram que 4 horas de teste foi suficiente para se obter o equilíbrio de adsorção.

Outras duas condições de equilíbrio foram utilizadas, pois Silva Junior (2007) verificou nos testes com carga modelo, que ao realizar um teste de adsorção em banho agitado nas temperaturas de 40 e 70°C, houve uma maior remoção de quinolina à 70°C. Posteriormente, um novo teste foi realizado, em que o sistema foi aquecido até 70°C e depois resfriado até 40°C e a capacidade de remoção foi maior que a observada quando aplicada apenas uma das temperaturas, 40 ou 70°C. O autor relacionou esta maior remoção ao fato de a 70°C ocorrer o acesso do adsorbato ao sítio de adsorção, devido a redução da tensão superficial do líquido e ao retornar a 40°C as condições termodinâmicas de adsorção serem favorecidas.

As condições testadas no presente trabalho foram: segunda condição (40°C/40 minutos - 70°C/40 minutos – banho agitado desligado no período da noite e 40°C/7 horas) e terceira condição (100°C/6 horas - banho agitado desligado no período da noite e 40°C/6 horas).

2.3. Tratamento dos dados

A quantidade de contaminante em equilíbrio na fase sólida, q_e (mg/g), foi calculada conforme a equação 1.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_a} \quad (1)$$

onde C_0 a concentração inicial de adsorvato na fase fluida, C_e a concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio, V o volume da fase fluida e m a massa de adsorvente. Os dados de equilíbrio de adsorção de nitrogênio foram ajustados pelo modelo de Langmuir.

Isoterma de Langmuir: O modelo de isoterma de adsorção de Langmuir é do tipo I, segundo a classificação IUPAC (sigla em inglês para *International Union of Pure and Applied Chemistry*), e o seu objetivo original era descrever a adsorção em monocamada, através da quimissorção. Este modelo considera que todos os sítios de adsorção são homogêneos e, a entalpia de adsorção é igual, independente da espécie adsorvida e que não há interação entre as moléculas vizinhas adsorvidas. Na equação 2, é apresentada a isoterma de Langmuir para um sistema de equilíbrio de adsorção entre a fase fluida e o adsorvente.

$$q_e = q_s \left(\frac{kC_e}{1 + kC_e} \right) \quad (2)$$

neste modelo, q_e e C_e são os dados de equilíbrio de adsorção do adsorvato na fase sólida e líquida respectivamente, e o parâmetro q_s está ligado à quantidade de moléculas adsorvidas nos sítios de adsorção para a formação da monocamada e k é a constante de equilíbrio termodinâmica

3. RESULTADOS

3.1. Caracterização dos Adsorventes

Os dados de caracterização textural mostraram que a amostra de sílica utilizada é mesoporosa, apresentando diâmetro médio de poro de 4,7 nm. A sua área superficial é de 665 m²/g, apresentando tamanho intermediário se comparada com as amostras de sílica utilizadas por Koriakin *et al.* (2010), em seu estudo de adsorção, onde as sílicas apresentavam área superficial entre 500-820 m²/g. Outra característica importante da amostra de sílica utilizada é o seu elevado volume de poros de 0,73 cm³/g.

A composição química da sílica apresenta predominantemente óxido de silício com menos de 1% de impurezas resultantes do processo de obtenção. Adicionalmente, são apresentados na Figura 1, dados termogravimétricos da sílica usada.

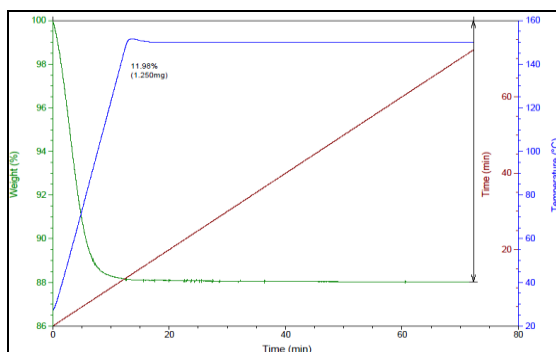


Figura 1 – Curva termogravimétrica da amostra de sílica.

A curva termogravimétrica da sílica (Figura 1), mostra um percentual de 12% de perda de massa até a temperatura de 150°C, e segundo Silva (2007), esta corresponde à matéria volátil fisissorvido nos sítios de adsorção, sendo predominantemente água e ocorrendo em menos de 20 minutos, o que mostra que o pré-tratamento à 150°C por uma hora é suficiente para remoção das impurezas.

3.2. Isoterma

Os gráficos de equilíbrio de adsorção de nitrogênio e enxofre são mostrados, nas Figura 2 e 3 respectivamente. Os dados de equilíbrio de adsorção de nitrogênio foram ajustados pelo modelo de Langmuir. Em relação aos resultados de enxofre, não foi possível ajustar as curvas por nenhum modelo de isoterma, pois os pontos de equilíbrio obtidos correspondem à faixa de concentração em que os sítios de adsorção se encontram saturados, sendo possível determinar apenas q_s . Os dados de equilíbrio na fase sólida são apresentados em mol/kg e na fase líquida, em mol/L.

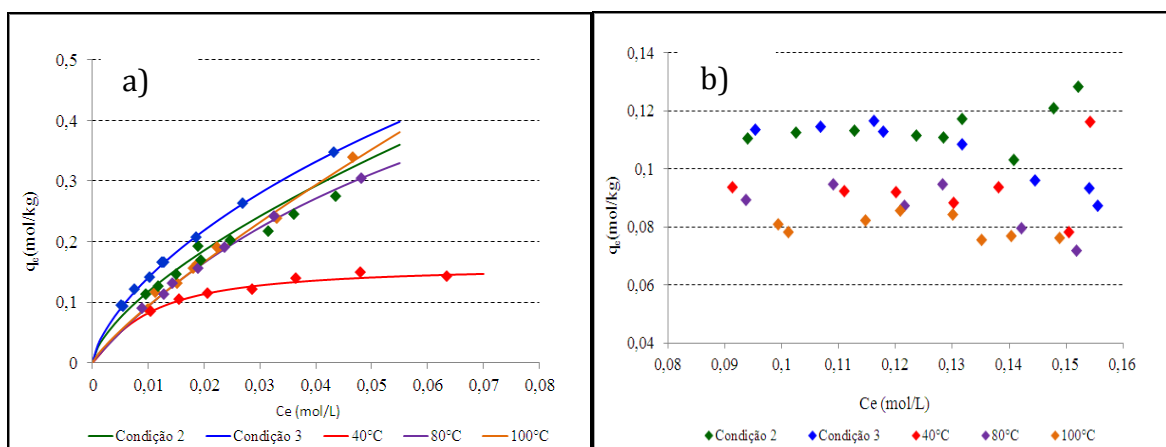


Figura 2 – Isotermas de adsorção de (a)nitrogênio e (b) enxofre. Condição 1, tempo de equilíbrio de 6 horas e temperaturas de 40, 80 e 100°C condição 2 (40/70/40°C) e condição 3(100/40°C).

O perfil da isoterma de adsorção de nitrogenados parece ser do tipo I, segundo a classificação utilizada para gases, apresentando uma forma côncava, relacionada ao recobrimento da monocamada. Entretanto, não foi possível alcançar experimentalmente concentrações maiores para confirmar esta conjectura.

Em relação às isotermas de adsorção de nitrogênio, observa-se na condição 1, em que foi utilizado um tempo de equilíbrio de 6 horas, a maior remoção de nitrogenados ocorreu nas maiores temperaturas, o que indica que o sorbato não está conseguindo acessar o sítio de adsorção, pois a adsorção é um fenômeno exotérmico, e a maior remoção deveria ocorrer a 40°C. Além disso, a amostra de diesel utilizada apresenta uma alta viscosidade e o aumento da temperatura reduziu sua viscosidade, facilitando a mobilidade do adsorbato. Quando realizado o acondicionamento do sistema em maiores temperaturas e posterior retorno à temperatura de 40°C para realização da isoterma, houve uma maior remoção de nitrogenados. Ao realizar um comparativo da condição 3, que houve a maior remoção de nitrogenados com a adsorção a 40°C sem acondicionamento do sistema, foi verificado um aumento na remoção de nitrogenados entre 55 e 158% entre os pontos experimentais da isoterma.

Koriakin et al. (2010) também observaram em seus estudos de adsorção utilizando um diesel contendo 271 ppm de nitrogênio, que houve uma maior remoção de nitrogenados a 45°C em relação a 15°C, em duas das três amostras de sílica mesoporosa modificada. Comportamento semelhante foi observado por Li. Moreira (2010) em seu estudo com amostras de destilado naftênico utilizando carvão como adsorvente, onde o aumento de temperatura favorecia o acesso ao sítio de adsorção pelo adsorbato. Estes estudos foram conduzidos nas temperaturas de 50, 100 e 150°C, e a maior remoção foi verificada a 150°C. Os autores relacionaram o ocorrido ao fato de o aumento de temperatura facilitar o acesso aos poros do adsorvente.

Os parâmetros da isoterma de equilíbrio de adsorção de Langmuir utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros da isoterma de equilíbrio de adsorção de Langmuir.

Modelos		100°C	80°C	40°C	40/70/40°C	100/40°C
Langmuir	q_s (mol/kg)	1,2	0,76	0,17	0,64	0,62
	k (L/mol)	8,3	14,0	93,5	19,44	29,24

Os resultados da literatura sobre dados de equilíbrio de adsorção de nitrogenados são a maior parte realizados com carga modelo, onde Souza (2013) ajustou seus dados de equilíbrio de adsorção pelo modelo de Sips utilizando uma argila e uma carga modelo contendo quinolina, como molécula representativa dos compostos nitrogenados. As constantes de adsorção obtida foram ($q_s = 2,212$ mol/kg ; $k = 5,876$ (kg/mol) $^{1/n}$; $1/n = 0,364$). Wen et al (2010) estudaram a remoção de nitrogenados e sulfurados em carga modelo em três temperaturas, e ajustou com os dados tendo sido ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich. O estudo de equilíbrio foi conduzido individualmente para cada composto e o adsorvente utilizado foi um carvão. Os parâmetros do modelo de Langmuir obtido na temperatura de 40°C, para a adsorção de carbazol ($q_s = 1,16$ mol/kg; $k = 0,021$ L/mg ou 3511,2 L/mol), quinolina ($q_s = 1,13$ mol/kg ; $k = 0,0074$ L/mg ou 355,8 L/mol) e indol ($q_s = 1,02$ mol/kg ; $k = 0,0018$

L/mg ou 210,8 L/mol). Os valores das constantes de adsorção obtidos por ambos os autores foram maiores que os obtidos no estudo com carga real, o que era esperado, pois nos estudos com carga real, os compostos nitrogenados competem com os sulfurados e aromáticos pelo sítio de adsorção.

Os resultados para o enxofre mostraram que a realização do acondicionamento do sistema com aumento de temperatura e o retorno à temperatura de 40°C favorece a remoção de enxofre, conforme já verificado para os resultados de nitrogênio. A quantidade de enxofre adsorvida na fase sólida, foi aproximadamente 3 vezes menor que a de nitrogenados, indicando uma maior afinidade dos compostos nitrogenados com os sítios de adsorção da sílica em relação ao sulfurados.

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos mostram que a realização do acondicionamento do sistema com elevação de temperatura e retorno a temperatura de 40°C para realização da isoterma, favorece a remoção dos contaminantes estudados. A explicação para o ocorrido está no fato da amostra de diesel utilizado ser muito viscoso, o que dificulta o acesso do adsorbato aos sítios de adsorção, logo com o aumento de temperatura, esta resistência diminui. Os dados obtidos mostram que a sílica utilizada apresentou maior afinidade pelos compostos nitrogenados em relação ao sulfurados.

Foi possível perceber que a adsorção pode ser uma alternativa promissora na remoção de nitrogenados, onde para proporção volume de diesel:massa de adsorvente de 1:25 (10 mL:8g) foi possível remover mais de 90% dos nitrogenados presente no diesel estudado. O entanto, para esta técnica ser utilizada, o adsorvente deve ser regenerável, logo, estudos de regeneração devem ser realizados para que a técnica possa ser utilizada industrialmente. Assim como, deve-se estudar uma aplicação da corrente rica em nitrogenados, sulfurados e aromáticos, visando valorar esta fração, gerada após a dessorção.

5. REFERÊNCIAS

- ALHAMED, Y.A.; BAMUFLEH, H.S. Sulfur removal from model diesel fuel using granular activated carbon from dates' stones activated by ZnCl₂. *Fuel.*, v. 88, p. 87–94, 2009.
- ALMARRI, M.; MA, X.; SONG, C. Selective Adsorption for Removal of Nitrogen Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams over Carbon- and Alumina-Based Adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.48, p.951–960, 2009.
- BARBOSA, F.A.; ANA CARLOTA BELIZARIO DOS SANTOS, A.C.B.; DA SILVA, M.I.P.; STUMBO, A.M. Resistance to poisoning by nitrogen compounds of NiMo/Al-MCM-41 hydrocracking catalysts. *Cat. Today*, v. 98, p.109–113, 2004.
- BHANDARI, V.M.; KO, C.H.; PARK, J.G.; HAN, S-S.; CHO, S-H.; KIM, J-N. Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites. *Chem. Eng. Science*, v.61 p.2599 – 2608, 2006.
- CHIARO, S. S. X.; SANTOS, B. M.; ZOTIN, J. L.; FIGUEIREDO, M.A. G.; SOUZA, W. C.; SOUZA, L. S.; Influência de remoção de nitrogenados por adsorção no HDT de óleo diesel. In: *16º Congresso Brasileiro de Catálise*, Campos do Jordão, 2011.

FIGUEIREDO M.A.G.; ZOTIN, F.Z.; SILVA JÚNIOR, P.F.; MEIRELLES, S.L.; CORRÊA, H.L.; PINTO, B.E.; RAMOS, R.M.S.; PINTO, R.R.; CHIARO, S.S.X.; Nitrogen compound removal for metropolitan diesel: procedures for adsorbent regeneration. *In: 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering/ 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering*, Rio de Janeiro, 2005

KORIAKIN A.; PONVEL K.M.; LEE C. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium –modified mesoporous silica. *Chem. Eng. Journal*, v 162, p. 649-655, 2010.

LAREDO, G.C.; VEGA-MERINO, P.M.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; CASTILLO, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production. *Fuel Proc. Tec.*, v.106 , p.21-32, 2013.

LEE, S.W.; RYU, J.W.; MIN, W. SK hydrodesulfurization (HDS) pretreatment technology for ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Cat. Surveys from Asia*, v. 7, p.271-279, 2003.

MA, X., SUN, L.; SONG, C.; A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications. *Cat. Today*, v. 77, p.107–116, 2002.

MEYERS R.A. *Handbook of petroleum refining*, McGraw Hill HandBooks, 2004, Third Edition, 1.3-1.4

PETROBRAS. *Evolução do teor de enxofre no óleo diesel entre 2009 à 2020*. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos/faq/>>. Acessado em: 12/11/2013.

SILVA, J. P. Estudo de adsorção de ácidos naftênicos a partir de correntes de hidrocarbonetos. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.

SILVA JUNIOR, P. F. Remoção de contaminantes nitrogenados e sulfurados de cargas modelo de óleo diesel: estudo do adsorvente. Dissertação de Mestrado. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2007.

SOUZA, J.F.S. Determinação experimental de isotermas de adsorção de contaminantes do diesel: Estudo com compostos modelo. Dissertação de Mestrado, Rio de Janeiro: UERJ, 2013.

STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production, Kuwait , 2010. *Cat. Today*, v. 153, n. 1-2, p. 1-68, 2010.

WEN J.; HAN X.; LIN H., ZHENG Y.; CHU W. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, Kinetics and Equilibrium. *Chem. Eng. J.*, v. 164, p. 29-36, 2010.

ZHANG, H.; LI, G.; JIA, Y.; AND LIU, H. Adsorptive Removal of Nitrogen-Containing Compounds from Fuel. *J. Chem. Eng.*, v. 55, p. 173–177, 2010.