UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA DE QUÍMICA
TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

CARLOS FERNANDO PINTO MACHADO E SILVA

AVALIAÇÃO DO USO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM GASÓLEO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE CARGA DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

RIO DE JANEIRO

2016

CARLOS FERNANDO PINTO MACHADO E SILVA

AVALIAÇÃO DO USO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM GASÓLEO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE CARGA DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Ciências (D.Sc).

Orientadores

Luiz Antonio d'Avila
Amaro Gomes Barreto Jr
Marco Antonio Gaya Figueiredo

RIO DE JANEIRO
2016

Aprovada por

_____

Prof. Luiz Antonio d'Avila, D.Sc – Orientador

_____

Prof. Amaro Gomes Barreto Jr, D.Sc. – Orientador

_____

Prof. Marco Antonio Gaya Figueiredo, D.Sc. – Orientador

_____

Prof. Eduardo Fallabela Souza Aguiar, D.Sc.

_____

Prof. Luiz Fernando Leite, D.Sc.

_____

Prof. Marco Antonio Farah, D. Sc.

_____

Carlos René Klotz Rabello, D.Sc.

_____

Érika Batista Silveira, D.Sc.

Silva, Carlos Fernando Pinto Machado e

Adsorção de compostos nitrogenados em gasóleo e

Remoção de nitrogênio de frações pesadas de petróleo

Carlos Fernando Pinto Machado e Silva

2016.

f.:145

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)
Universidade Federal do Rio de Janeiro,
Escolade Química,
Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores:
Luiz Antonio d'Avila
Amaro Gomes Barreto Jr
Marco Antonio Gaya Figueiredo

Universidade Federal do Rio de Janeiro.
Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e irmãos por todo o apoio ao longo dos anos.

Ao professor Daniel Weingart Barreto. Tudo começou com uma conversa em 2010 na EQ, quando ele disse: "Procure estudar algo que ninguém está estudando...

Ao professor Marcos Gaya, pela amizade e oportunidade.

Ao tio Ferreira ("in memorian") por ter incentivado em mim gosto pela Química desde cedo, que era também o pai da primeira pessoa que fez doutorado que eu conheci.

Ao Wallace (UERJ) e ao Marlon (UFRJ) que foram gigantes ao me ajudar na obtenção e discussão dos dados.

As bibliotecárias Márcia Prol e Cláudia Maciel, pela ajuda na obtenção de artigos.

Ao estagiário Guilherme Rocha (REDUC) pela ajuda na elaboração dos gráficos.

Ao eng. William Souza (CENPES) pela ajuda na formatação dos índices.

A PETROBRAS pela liberação concedida.

A Deus, por sempre me iluminar nos momentos difíceis.

NOMENCLATURA

LISTA DE SÍMBOLOS

C_b =concentração do adsorvato na fase "bulk" ($mg.L^{-1}$)

C_e = concentração do adsorvato em r = R_0 ($mg.L^{-1}$)

C_p = Concentração na fase líquida intra-particular (ppm)

C_o= concentração inicial de adsorvato na fase fluida ($mg.L^{-1}$)

q = concentração da fase adsorvida (em $g.g^{-1}$ ou $mol.g^{-1}$)

q_e = Concentração média na fase sólida ($mg.g^{-1}$)

R = Raio da coluna de adsorção

L = Altura do leito de adsorção

r = Raio da partícula de adsorvente (cm)

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO **18**

1.1. Motivações **18**

1.2. Estrutura geral da tese **22**

1.3. Objetivos gerais **23**

1.4. Objetivos específicos **23**

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **24**

2.1. O Esquema de Refino **24**

2.2 O Processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado **25**

2.2.1 Descrição geral 25

2.2.2 A área quente 29

2.2.3 A área fria 29

2.2.4 : A unidade de FCC em escala de bancada 30

2.3 As novas tendências tecnológicas no refino de petróleo **32**

2.4 A qualidade dos petróleos ultra-pesados **33**

2.5 Os compostos nitrogenados presentes nas frações de gasóleo **34**

2.6 A especiação dos compostos nitrogenados presentes no gasóleo **35**

2.7 A relevância da remoção dos compostos nitrogenados **36**

2.8 As técnicas de remoção dos compostos nitrogenados **38**

2.9 O hidrotratamento de gasóleos **38**

2.10 As alternativas para a remoção de heteroátomos e metais **39**

2.11. Três métodos para aumentar o rendimento nas unidades de FCC **41**

2.12 A adsorção como alternativa **42**

2.13 Exemplos de materiais adsorventes utilizados na indústria **47**

2.14 O uso de cargas reais e cargas sintéticas **49**

2.15 Aspectos relacionados à termodinâmica de adsorção **51**

2.16 A adsorção descrita em isotermas **53**

2.16.1 Descrição geral do fenômeno de adsorção 53

2.16.2 O modelo de Langmuir 54

2.17 A descrição de um leito de adsorção **55**

2.17.1 O leito fixo 55

2.17.2 As curvas de ruptura 55

2.18 Conclusão da revisão bibliográfica **58**

CAPÍTULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL **59**

3.1 Seleção da matéria-prima **59**

3.2 Seleção dos materiais adsorventes **60**

3.2.1 Argila 60

3.2.2 Sílica 60

3.3 Procedimentos laboratoriais **61**

3.3.1 Secagem 61

3.3.2 Pesagem de gasóleo 61

3.3.3 Aquecimento e agitação 62

3.3.4 Análise textural 63

3.3.5 Determinação de enxofre e nitrogênio totais 63

3.3.6 Análise do teor de aromáticos 63

3.3.7 Análise de resíduo de Cabono Ramsbotton 64

3.3.8 Análises de TPD de amônia 64

3.3.9 Avaliação do desempenho das carga em unidades ACE 64

3.3.10 Testes de adsorção em leito fixo 65

3.3.11 Análise por espectrometria de massas de alta resolução 68

3.4 Método de programação linear **69**

3.5 Planejamento experimental **69**

3.5.1 Temperatura 70

3.5.2 Relação mássica material adsorvente/gasóleo 70

3.5.3 Seleção das condições operacionais 70

3.6 Tratamento dos dados **72**

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES **73**

4.1 Caracterização do gasóleo, dos materiais adsorventes e do catalisador **73**

4.2 As curvas cinéticas de adsorção **83**

4.3 A remoção de compostos aromáticos e nitrogênio básico **87**

4.4 As isotermas de troca **91**

4.5 O modelo de Langmuir aplicado ao sistema em estudo **96**

4.6 As curvas de ruptura para os gasóleos tratados com sílica e argila **97**

4.7 Análises de enxofre total e resíduo de carbono Ramsbotton **103**

4.9 Análises de espectrometria de massas com alta resolução **106**

4.10 Análises dos testes em bancada nas unidades ACE **117**

4.11 A simulação com o programa "Aspen PIMS" **126**

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES **128**

CAPÍTULO 6. RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS **131**

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS **132**

ANEXO A: Artigo em publicação no “Canadian Journal of Chemical Engineer”

ANEXO B: Dados experimentais das curvas de equilíbrio, cinéticas e rupturas

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de esquema de refino (Programa de visitas PETROBRAS/REDUC) 25
Figura 2: Esquema de unidade de FCC (Programa de visitas PETROBRAS/REDUC) 26
Figura 3: Fluxo de catalisadores em unidade de FCC (INDIO DO BRASIL *et al*, 2011) 28
Figura 4: Diagrama de blocos do processo de FCC (INDIO DO BRASIL *et al*, 2011) 30
Figura 5: Unidade de FCC em escala de bancada ACE (www.kaysertech.com) 31
Figura 6: Exemplos de compostos nitrogenados básicos e não básicos (ALMARRI, 2009) ... 34
Figura 7: Remoção de enxofre e nitrogênio expressa em µ mol de S ou N por grama de adsorvente (Silva *et al*, 2014) 45
Figura 8 : Figura 7: Remoção de enxofre e nitrogênio expressa em µ mol de S ou N por m^2 de adsorvente (Silva et al, 2014) 46
Figura 9: Exemplo de estrutura química de uma argila (PAIVA *et al*, 2008) 48
Figura 10: Os três tipos fundamentais de silanóis existentes na sílica (SOUZA, 2014) 49
Figura 11: Os tipos de isotermas de adsorção existentes (McCABE *et al*, 1985) 53
Figura 12: Curva típica de adsorção (PERUZZO, 2013) 56
Figura 13: ZTM estreita (a) e ZTM mais ampla (b) (KLEINUBING, 2006) 58
Figura 14 : Banhos de aquecimento com silicone utilizado na tese (SOUZA, 2014). 62
Figura 15 : Leito de adsorção (SOUZA, 2014) 66
Figura 16: Malha de controle de temperatura do leito de adsorção 67
Figura 17 : Isoterma de adsorção de nitrogênio para a argila 76
Figura 18 : Isoterma de adsorção de nitrogênio para a sílica 77
Figura 19 : Variação do volume do poro em função do diâmetro para a argila 78
Figura 20 : Variação do volume do poro em função do diâmetro para a sílica 79
Figura 21 : Perfil de TPD de NH3 para a argila 80
Figura 22 : Perfil de TPD de NH3 para a sílica 81
Figura 23 : Cinética de adsorção do nitrogênio total da argila 83
Figura 24: de adsorção do nitrogênio total da sílica 84
Figura 25 : Cinética de adsorção do nitrogênio total em argila e sílica 85
Figura 26 : Variação do teor de hidrocarbonetos nas curvas cinéticas 87
Figura 27 : Teor de aromáticos no gasóleo puro e nas amostras tradadas 88
Figura 28 : Teor de nitrogênio básico no gasóleo puro e nas amostras tratadas 89
Figura 29 : Isotermas de troca para a argila tipo Tonsil CO-N 91
Figura 30 : Isotermas de troca para a sílica tipo LPV 91

Figura 31 : Isotermas de troca para a sílica e argila reunidas 92
Figura 32 : Isotermas de troca da massa retida pela área superficial de material adsorvente .. 93
Figura 33 : Valor médio para as isotermas de troca da argila à 100°C 95
Figura 34 : Valor médio para as isotermas de troca da sílica à 100°C 95
Figura 35 : Curvas de ruptura para a argila obtida nas temperaturas de 80 e 150°C..... 97
Figura 36 : Curvas de ruptura para a sílica obtida nas temperaturas de 80 e 150°C 98
Figura 37: Teor de enxofre total no gasóleo puro e nas amostras tratadas..... 103
Figura 38 : As análises de Resíduo de Carbono Ramsbottom (RCR)..... 104
Figura 39 : Amostras efluentes das curvas de ruptura da argila..... 105
Figura 40: Estruturas sugeridas dos compostos com 1 e 2 átomos de nitrogênio 108
Figura 41 : Resultados das amostras de argila a 80°C..... 109
Figura 42: Resultados das amostras de argila a 150°C..... 110
Figura 43: Resultados das amostras de sílica a 80°C 111
Figura 44: Resultados das amostras de sílica a 150°C..... 112
Figura 45: Resultados das amostras de argila a 80°C (dois átomos)..... 113
Figura 46 : Resultados das amostras de argila a 150°C (dois átomos)..... 114
Figura 47: Resultados das amostras de argila a 80°C (dois átomos)..... 115
Figura 48: Resultados das amostras de sílica a 150°C (dois átomos)..... 116
Figura 49: Rendimento de nafta craqueada 118
Figura 50 : Rendimento de GLP..... 119
Figura 51 : Rendimento de gás combustível 120
Figura 52 : Rendimento dos produtos de fundo 121
Figura 53 : Rendimento de LCO 122

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Metas para a emissão em regeneradores de unidades de FCC (WORLD REFINERY PROCESSING REVIEW, FOURTH QUARTER 2013) 27
Tabela 2: Propriedades típicas de gasóleos atmosféricos, gasóleo de coque e LCO (ALMARRI, 2009). 33
Tabela 3: Composição química e propriedades texturais (SILVA *et al*, 2014) 45
Tabela 4: Diferenças entre a fisissorção e quimissorção (RUTHVEN,1984) 52
Tabela 5 :Composição da carga da unidade de destilação 59
Tabela 6 : Condições operacionais das curvas de ruptura 68
Tabela 7 : Matriz de experimentos para as isotermas de equilíbrio 71
Tabela 8 : Matriz de experimentos para os ensaios de cinética 72
Tabela 9 : Caracterização do gasóleo 74
Tabela 10 : Caracterização dos adsorventes 75
Tabela 11 : Composição química elementar dos adsorventes 82
Tabela 12 : Parâmetros de Langmuir calculados 96
Tabela 13 : Teor de poli aromáticos obtidos das curvas de ruptura da argila 100
Tabela 14 : Teor poli aromáticos obtidos das curvas de ruptura da sílica 100
Tabela 18 : Viscosidade, teor de compostos aromáticos e nitrogênio básico 105
Tabela 19 : Razão C/Co para as curvas de ruptura da argila e sílica 106
Tabela 20: Caracterização do catalisador de FCC utilizado na unidade ACE 117
Tabela 21 : Variação percentual na produção de nafta craqueada 118
Tabela 22 : Variação percentual na produção de GLP 119
Tabela 23 : Variação percentual na produção de gás combustível 120
Tabela 24 : Variação percentual na produção de produtos de fundo 121
Tabela 25 : Variação percentual na produção de LCO 122
Tabela 26 : Rendimentos para taxa de formação de coque igual a 6 124
Tabela 27 : Rendimentos para relação catalisador/óleo igual a 5 125
Tabela 28 : Variação volumétrica estimada após o tratamento 126
Tabela 29 : Variação no lucro bruto estimado após o tratamento 127

RESUMO

SILVA, Carlos Fernando Pinto Machado e. **AVALIAÇÃO DO USO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM GASÓLEO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE CARGA DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO,** Rio de Janeiro, 2016. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016).

O objetivo desse trabalho foi estudar o uso de materiais adsorventes comerciais para a remoção de compostos nitrogenados em um gasóleo de vácuo obtido de uma unidade industrial de destilação atmosférica. Utilizaram-se dois tipos de materiais adsorventes: uma argila desenvolvida especificamente para a remoção de compostos nitrogenados em frações médias de hidrocarbonetos (querosene e diesel) e uma sílica utilizada em diversos segmentos industriais. Foram obtidas curvas cinéticas e de equilíbrio termodinâmico em três níveis de temperatura, 80°C, 100°C e 120°C. A variação da concentração de compostos nitrogenados e aromáticos foi monitorada ao longo dos experimentos de adsorção cinéticos e de equilíbrio termodinâmico. Utilizando uma relação mássica adsorvente/gasóleo de 0,75 a argila remove 70 % do nitrogênio básico enquanto que a sílica remove 80 % desses compostos, que são os compostos prejudiciais ao craqueamento catalítico. Para essa mesma relação mássica adsorvente/gasóleo, a sílica remove ainda 14,2% dos hidrocarbonetos aromáticos, enquanto que a argila remove 4,1% desses compostos. O presente estudo mostra que é possível tratar uma carga viscosa de hidrocarboneto através de um processo de adsorção para a remoção de compostos nitrogenados, sem que seja necessária a diluição da carga. Submetidos à uma unidade de leito fluidizado ACE, que simula em escala laboratorial uma unidade de craqueamento catalítico (FCC), o gasóleo tratado com a sílica produziu mais 16,5 % de GLP e mais 8,6 % de gasolina enquanto que o gasóleo tratado com a argila produziu mais 10,1% de GLP e mais 4,4 % de gasolina, em relação ao gasóleo não tratado, em base mássica. As estruturas dos principais compostos nitrogenados básicos do gasóleo foram identificadas através da técnica de espectrometria de massas de alta resolução. Verificou-se que o aumento da temperatura promove uma maior remoção desses compostos para a argila, mas não para a sílica.

Palavras-chaves: Remoção de nitrogênio, gasóleo, óleo pesado, pré-tratamento da carga de carga de FCC

ABSTRACT

SILVA, Carlos Fernando Pinto Machado e. **AVALIAÇÃO DO USO DE MATERIAIS ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS EM GASÓLEO COMO PRÉ-TRATAMENTO DE CARGA DE UNIDADES DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUIDO,** Rio de Janeiro, 2016. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016).

This study was designed to investigate the use of commercial adsorbent materials for the removal of nitrogen compounds from vacuum gas oil obtained from an industrial atmospheric distillation unit. Two types of adsorbents were tested: a clay developed specifically for the removal of nitrogen compounds from middle distillates (jet fuel and diesel) a silica used in a variety of industries. Kinetic and thermodynamic equilibrium experiments were conducted at three temperatures: 80°C, 100°C and 120°C. The variation in the concentration of nitrogen and aromatic compounds was monitored throughout the kinetic adsorption and thermodynamic equilibrium experiments. When an adsorbent/gas oil mass ratio of 0,75 was used, the clay removed 70 % of the basic nitrogen compounds from the gasoil, while the silica removed 80% of the same compounds, which are the ones that hamper the catalytic cracking. For the same adsorbent/gasoil mass ratio, silica also removed 14,2% of the aromatic compounds, while the clay only removed 4,1%. This study shows that it is possible to treat a viscous hydrocarbon feed using an adsorption process to remove nitrogen compounds without the need to dilute the feed. Using a fluidized bed advanced cracking evaluation (ACE) unit, which simulates a fluid catalytic cracking unit on a benchscale, the gas oil treated with silica produced 16,5 % more LPG and 8,6 % more gasoline, while the gas oil treated with clay produced 10,1 % more LPG and 4,4 % more gasoline than the untreated gas oil, in weight basis. The main structures of the basic nitrogen compounds of the gasoil were indentified by the technique of high resolution mass spectrometry. It was found that the rise of temperature promotes a greater removal in these compounds for the clay, but not for the silica.

Key words: nitrogen removal, gasoil, heavy fuel, pre-treatment of FCC feed charge

Dedico essa tese à memória de meu pai, Luiz Carlos Machado e Silva (20/06/1945-18/04/2016), falecido na madrugada do dia da defesa dessa tese:

O show não pode parar

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

1.1. Motivações

Espera-se que nos próximos 25 anos a demanda global por petróleo e derivados aumente 28% e a demanda por gás natural aumente 44%, caso as políticas energéticas atuais permaneçam inalteradas. Os Estados Unidos atualmente lideram a importação, mas a maior parte da nova demanda virá de países em desenvolvimento, tais como a China e Índia (ROSS, 2015).

As fontes de petróleo são cada vez mais escassas, sendo cada vez mais difícil encontrar reservas de óleos leves, com baixo teor de enxofre e baixa acidez. As reservas de óleos pesados, cujos depósitos ultrapassam os seis trilhões de barris, apresentam características bastante adversas, tais como altas concentrações de promotores de coque (Resíduo de Carbono Ramsbotton e asfaltenos), altas concentrações de enxofre, nitrogênio, acidez e dificuldade de transporte devido a sua alta viscosidade. Adicionalmente a esse fato, grande parte das refinarias no mundo não está preparada para processar essas cargas pesadas (CARRILLO et al, 2013).

Os petróleos pesados e ultra-pesados são mais baratos que os petróleos de referência ("Brent" e WTI-"West Texas Intermediate"). Seu processamento torna-se economicamente atraente na medida em que se consiga extrair frações leves (GLP, nafta e diesel) desse tipo de carga, através de processos já existentes ou de tecnologias combinadas. Os processos de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC) e Coqueamento Retardado (UCR) são os principais processos de refino utilizados na obtenção de frações leves através da quebra de macromoléculas catalítica ou termicamente, respectivamente, de frações pesadas obtidas através da destilação atmosférica e a vácuo de petróleos pesados. O processo industrial de Hidrotratamento (HDT) é utilizado para a estabilização e remoção de enxofre/nitrogênio das frações obtidas a partir das unidades de FCC e UCR.

Os gases exaustos dos veículos automotivos contribuem em grande parte com a poluição atmosférica através da emissão de NO_x e SO_x. Isso tem levado governos de diversos países (BRUNET *et al*, 2005) a adotar novas regulações que têm como objetivo uma drástica redução das emissões de enxofre através da imposição de concentrações muito baixas desse elemento nos combustíveis: 50 ppm ou menos a partir de 2005 ; 10 ppm ou menos a partir de 2009. No Brasil, o diesel com 10 ppm de enxofre, conhecido como diesel S-10, está disponível mas principais regiões metropolitanas desde janeiro de 2013 (MANUAL TÉCNICO DIESEL S-10, 2014).

O HDT é o principal tipo de de processo utilizado em refinarias do mundo inteiro para a produção de combustíveis como gasolina, querosene e diesel com baixíssimo teor de enxofre (ULSD, do inglês "Ultra low sulfur diesel"). As reações de remoção de enxofre com hidrogênio (HDS), que são necessárias para a obtenção do ULSD, são dificultadas pela presença de moléculas refratárias de enxofre, tais como o dibenzotiofeno e moléculas similares (di-metil-di-benzotiofeno), que são altamente refratárias e requerem condições operacionais de alta severidade (alta pressão parcial de hidrogênio e alta temperatura) para que seja possível ocorrer a quebra das ligações entre os átomos de carbono e enxofre. A atividade dos catalisadores utilizada nas reações de HDS deve ser aumentada em algumas ordens de grandeza para que a infraestrutura convencional de uma unidade de HDT possa ser empregada na produção de ULSD sem que haja a necessidade de uma "revamp" (modernização de uma unidade industrial já existente). A necessidade de grandes volumes de hidrogênio para as reações de HDS aumenta a "pegada de carbono" (ou "carbon footprint" do termo original em inglês) das refinarias.

Há uma necessidade urgente de eficiência energética, redução de custos e processos de HDS mais "ecológicos", com uma menor pegada de carbono, para a produção de ULSD. Várias alternativas para um processo de dessulfurização têm sido propostas nos últimos anos. Assim sendo, a pesquisa e desenvolvimento de novos processos para a remoção de enxofre têm sido focadas não apenas em melhorias no processo de hidrotratamento, mas também no desenvolvimento de métodos alternativos, tais como a extração com solventes, a dessulfurização oxidativa, a biodessulfurização e a adsorção seletiva (TOTEVA *et al*, 2009). A adsorção é particularmente atraente devido a sua simplicidade e por não haver a necessidade do uso de hidrogênio, o que apresenta um elevado custo operacional para as refinarias. Diversos materiais têm sido utilizados como adsorventes em pesquisas que têm como objetivo a remoção de compostos sulfurados ou nitrogenados em correntes de hidrocarbonetos, tais como peneiras moleculares, zeólitas, e carvão ativo (SANTOS *et al*, 2012). Grande parte dos estudos de adsorção tem como objetivo o desenvolvimento de novos materiais adsorventes. A regeneração desses adsorventes tem sido feita por eluição com solventes ou por tratamento térmico. No entanto, os resultados publicados na literatura técnica especializada ainda são incipientes e rudimentares, tendo sido apresentados praticamente somente na forma de esboços e resultados preliminares (DAS GUPTA *et al*, 2013).

O número de artigos publicados em periódicos especializados sobre a remoção de compostos nitrogenados em hidrocarbonetos é significativamente menor que a quantidade de artigos

publicados sobre a remoção de enxofre, embora existam diversos exemplos na literatura técnica especializada nos últimos anos. Vários desses artigos utilizam o processo de adsorção para a remoção dos compostos nitrogenados (SHALABY *et al*, 2009; ALMARRI *et al*, 2013; AHMED *et al* 2016).

É importante mencionar que os petróleos brasileiros originários da "Bacia de Campos" e em especial aqueles do campo de Marlim, que é o principal campo produtor de petróleo no Brasil, apresentam teores relativamente elevados de compostos nitrogenados, com aproximadamente 0,45% em massa (BARBOSA *et al*, 2004) contra 0,08% do petróleo Árabe-Leve, que é um tipo de petróleo de referência comercializado em larga escala no mundo inteiro, sobretudo para a produção de óleos básicos lubrificantes. Os compostos nitrogenados do óleo cru após a etapa de destilação, acabam por se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo, tais como o gasóleo de vácuo.

A relação entre a necessidade de remoção dos compostos nitrogenados com hidrogênio (HDN) e a remoção de compostos sulfurados em unidades de HDT, é que os compostos nitrogenados são inibidores das reações de HDS. A remoção das espécies nitrogenadas e em especial as espécies nitrogenadas básicas a montante do processo de HDS pode ser uma alternativa para a obtenção de uma reação de HDS profunda, necessária para a obtenção de um combustível com baixíssimo teor de enxofre (MURTI *et al*, 2003).

A HDN de gasóleos irá se tornar cada vez mais crítica nos próximos anos e portanto, o estudo sobre a remoção de compostos nitrogenados é um tópico relevante (KIM *et al*, 2014).

Além de serem prejudiciais às reações de HDS, os compostos nitrogenados desativam os catalisadores das unidades de FCC, pois os mesmos são fortemente adsorvidos nos catalisadores utilizados nessas unidades (PARKASH, 2003), reduzindo assim o número de reações possíveis. O problema está principalmente associado aos compostos nitrogenados básicos, pois esses compostos neutralizam os sítios ácidos dos catalisadores, provocando uma desativação temporária dos mesmos (SADEGHBEIGI, 2012) o que resulta em um aumento na formação de coque e na produção de gás combustível e de óleo clarificado (HCO) em detrimento da produção de nafta craqueada, que é o produto de maior interesse comercial (SHISHKOVA *et al*, 2011).

Os compostos poliaromáticos presentes no gasóleo também são prejudicais ao processo de FCC, já que podem compactar-se formando resíduos de carbono, sendo os principais contribuintes para a formação de coque na superfície dos catalisadores, contribuindo também para sua desativação

(McKETTA, 1992), além de gerar uma emissão significativamente maior de CO_2 na etapa de regeneração (queima) dos catalisadores. O craqueamento catalítico dos compostos poliaromáticos resume-se basicamente na quebra de suas cadeias laterais, resultando em uma formação excessiva de gás combustível. O coque formado na superfície provoca uma redução da porosidade dos catalisadores, provocando uma limitação difusional e impedindo o acesso de moléculas de hidrocarbonetos aos sítios ativos dos catalisadores (RANA *et al*, 2007).

O uso de adsorventes como etapas de pré ou pós-tratamento de cargas para unidades de FCC, HCC (hidrocraqueamento catalítico) e HDT, tem sido o foco de diversos estudos nos últimos anos, tanto em universidades quanto em centros de pesquisas ligados a indústrias do ramo de energia. Diversas patentes foram publicadas recentemente sobre esse assunto. Uma patente em particular teve como objetivo o pré-tratamento de cargas para unidades de FCC (ABELMAN, FRAYNE & SCHWAB, 2010) através do uso de solventes de modo a possibilitar a remoção dos compostos asfaltênicos, seguido por uma etapa de adsorção em colunas recheadas com adsorventes comerciais de alumina, sílica ou carvão ativado. A patente clama ter conseguido uma remoção em até 70 % de nitrogênio total.

Todos esses fatos evidenciam que a técnica de adsorção seletiva de enxofre e nitrogênio em diferentes correntes de processo constitui um campo de pesquisa promissor para a produção de combustíveis mais limpos e que essa técnica poderá auxiliar no cumprimento das legislações ambientais atuais e futuras.

O foco da presente tese foi avaliar a viabilidade da remoção de compostos nitrogenados em amostras de gasóleo de vácuo em escala de bancada, através do uso de materiais adsorventes que estão disponíveis comercialmente.

1.2. Estrutura geral da tese

O capítulo "Revisão Bibliográfica" apresenta uma contextualização do problema estudado. Esse capítulo se inicia com um esquema de refino genérico e uma introdução sobre o funcionamento geral de uma unidade de FCC. Em seguida, foi explicada a necessidade de remoção dos compostos nitrogenados. São apresentadas as técnicas possíveis para a remoção dos compostos nitrogenados nas cargas de FCC, notadamente o HDT de gasóleos, que é o método mais utilizado. Há uma descrição dos métodos alternativos para o tratamento de hidrocarbonetos e uma apresentação sucinta dos métodos possíveis para aumentar a produção de GLP e nafta craqueada em unidades de FCC. É apresentada uma justificativa para a escolha da adsorção como alternativa ao processo de HDT de gasóleo. São apresentados motivos prós e contras do uso de cargas reais e sintéticas em pesquisas envolvendo frações de hidrocarbonetos. A revisão é concluída através de uma descrição dos aspectos relacionados à termodinâmica de adsorção.

O capítulo "Metodologia Experimental" apresenta uma descrição dos métodos analíticos e laboratoriais que foram utilizados.

O capítulo "Resultados e Discussões" apresenta os resultados obtidos através dos ensaios tipo banho finito e leito fixo, assim como uma discussão detalhada sobre os fenômenos observados e as diferenças que existem entre a adsorção dos compostos nitrogenados pela sílica e pela argila.

Por fim, o capítulo "Recomendações" apresenta uma série de sugestões para futuros trabalhos, que podem dar prosseguimento aos assuntos abordados na presente tese.

1.3. Objetivos gerais

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a remoção de compostos nitrogenados presentes em uma amostra de gasóleo de vácuo obtida de uma unidade industrial de destilação através do uso de materiais adsorventes disponíveis comercialmente, visando a uma melhora no desempenho da carga tratada em unidades de FCC através da remoção desses compostos. Diferentemente da maior parte dos artigos, teses e patentes publicadas até hoje sobre adsorção de compostos sulfurados e/ou nitrogenados que utilizam cargas leves ou médias, tais como gasolina, óleo diesel ou ainda promovem a redução da viscosidade através do uso de solventes (ABELMAN, FRAYNE & SCHWAB, 2010), o presente trabalho teve como objetivo estudar em escala de bancada o processo de remoção de compostos nitrogenados de um óleo pesado. Para exemplificar isso, tem-se que a viscosidade do gasóleo de vácuo estudado era igual a 97,2 cSt a 40°C, enquanto que a viscosidade do óleo diesel S-50, que é o diesel distribuído nas principais regiões metropolitanas do Brasil, oscila na faixa de 2,0 a 5,0 cSt nessa mesma temperatura (MANUAL TÉCNICO DIESEL S-10, 2014).

1.4. Objetivos específicos

Realização de ensaios tipo banho finito e leito fixo para avaliar a remoção dos compostos nitrogenados do gasóleo. Realização de análises laboratoriais com as amostras tratadas com os adsorventes e com o gasóleo puro, de modo a verificar a influência da adsorção no tratamento do gasóleo. Caracterização detalhada dos materiais adsorventes e do gasóleo utilizados. Realização de análise de espectrometria de massas por alta resolução de modo a identificar as estruturas das moléculas dos compostos nitrogenados básicos presentes na corrente de gasóleo de vácuo e nas amostras tratadas com adsorventes em leitos fixos a diferentes temperaturas. Realização de testes em unidade de leito fluidizado ACE, que são unidades usadas em avaliações de novos tipos de catalisadores de FCC em escala de bancada, e que podem indicar uma tendência de ganhos em reatores em escala industrial (BOLLAS *et al*, 2010). Na presente tese, utilizou-se a unidade ACE a fim de estimar os ganhos de rendimento de GLP e nafta craqueada de amostras obtidas através do tratamento com os materiais adsorventes selecionados e utilizados em um sistema tipo leito fixo, em comparação com uma amostra de gasóleo puro.

A tese não teve como objetivo avaliar o efeito da temperatura na remoção dos compostos nitrogenados.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. O Esquema de Refino

O objetivo de uma refinaria é produzir derivados para um mercado consumidor com qualidade e em quantidades necessárias a partir de um determinado "hardware", que são as diversas unidades de processo que formam uma refinaria, e de uma carga de petróleo que não é necessariamente constante, podendo mudar ao longo dos anos.

Existem vários esquemas de refinos possíveis. Se levarmos em conta a quantidade, os diversos tipos de operações unitárias, as interconexões existentes entre os processos, o "hardware" dessas unidades de processo e ainda o tipo de petróleo processado, tem-se que difícilmente será encontrado no mundo duas refinarias projetadas e operando exatamente iguais, produzindo derivados com as mesmas características. A figura 1 ilustra um exemplo de esquema de refino, onde as unidades de processo estão descritas em caixas e as interações entre os processos é mostrada através de linhas coloridas.

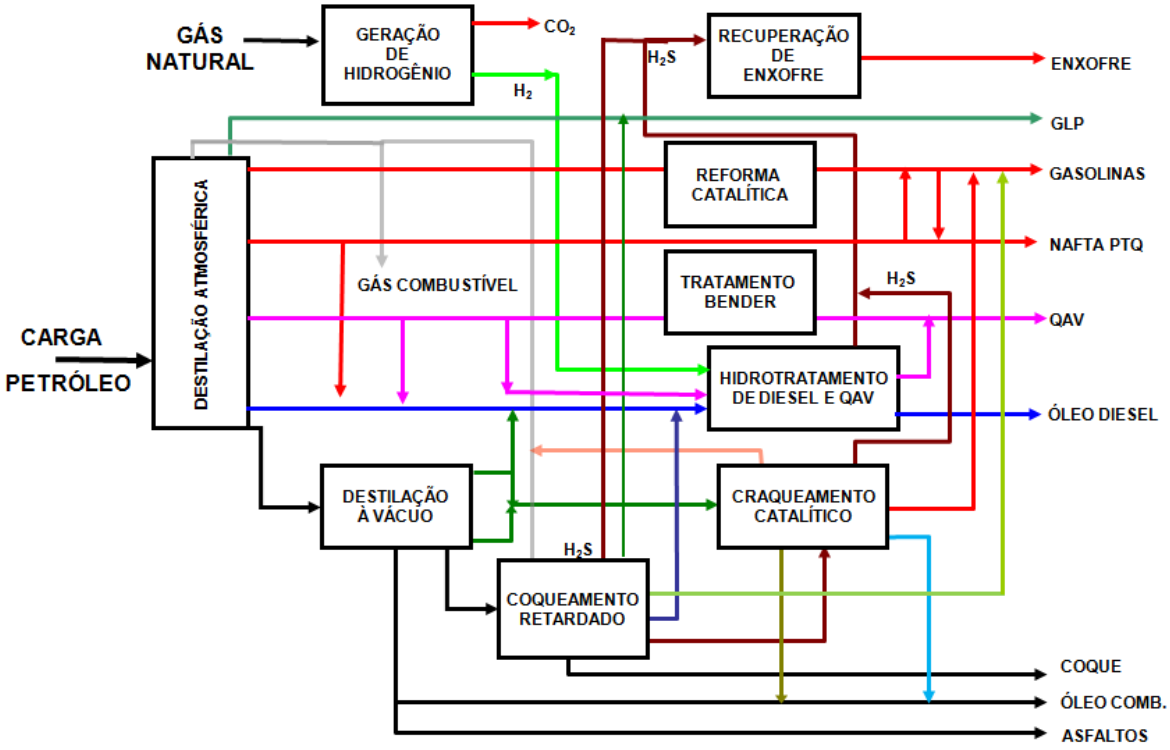

Figura 1: Exemplo de esquema de refino (Programa de visitas PETROBRAS/REDUC)

2.2 O Processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado

2.2.1 Descrição geral

O processo mais utilizado no mundo inteiro para a produção de nafta craqueada e GLP é o craqueamento catalítico fluido. Esse processo tem como objetivo converter uma carga pesada (gasóleo) obtido de uma unidade de destilação a vácuo em produtos mais leves (GLP e nafta craqueada), que apresentam um maior valor agregado e uma maior demanda no mercado consumidor. A figura 2 ilustra esquematicamente os principais produtos obtidos em uma unidade de craqueamento catalítico em leito fluidizado.

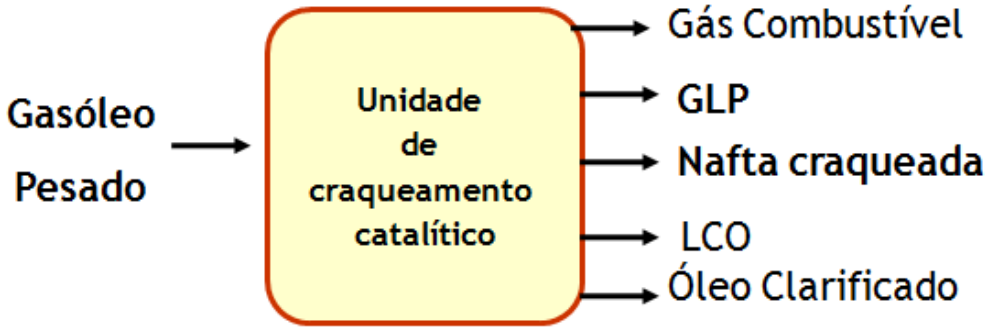

Figura 2: Esquema de unidade de FCC (Programa de visitas PETROBRAS/REDUC)

O GLP e a nafta craqueada são os principais produtos, já que possuem um alto valor agregado. O gás combustível e o óleo clarificado são subprodutos, com baixa demanda e baixo valor agregado. O LCO ("light cycle oil") torna-se um produto desejável na medida em que ele consiga ser incorporado no "pool" de diesel da refinaria, o que nem sempre é possível devido as suas características (densidade, teor de enxofre, faixa de destilação etc), que pode variar nas unidades de FCC em função do tipo de petróleo processado, da qualidade do fracionamento etc. É possível alterar as condições operacionais de uma unidade de FCC de modo a maximizar a produção de LCO (OCCELLI, 2010).

Ao longo dos anos, o processo de FCC evoluiu de modo a atender as novas tendências do refino. Concebido inicialmente para o processamento de gasóleos, o processo de craqueamento catalítico se adaptou para o processamento de cargas mais pesadas, tais como o resíduo atmosférico.

A formação de coque no processo de FCC é significativa. O coque formado desativa temporariamente os sítios ativos dos catalisadores através de envenenamento, obstrução dos poros ou ambos os mecanismos, que podem ocorrer simultâneamente, resultando em uma importante perda de atividade. De modo a recuperar sua atividade, o catalisador de FCC deve continuamente circular entre o "riser" (reator de FCC) e o regenerador. No regenerador ocorre a etapa de regeneração e o coque é queimado a altas temperaturas, sendo convertido a CO, CO_2, H_2O, SO_x e NO_x (CERQUEIRA *et al*, 2008). Aproximadamente de 15 a 25 % das emissões totais de CO_2 em uma refinaria são atribuídas a queima no regenerador do coque depositado nos catalisadores de FCC, o que obriga os refinadores a encontrar modos para cortar as emissões de gases de efeito estufa nos regeneradores. Deve ser notado que em uma unidade típica de FCC perde-se cerca de

5% da massa de carbono presente em sua carga na forma de coque, que é depositado e convertido a CO e CO_2 no regenerador. Os outros 95 % da massa de carbono da carga são convertidos para a obtenção de combustíveis líquidos (WORLD REFINERY PROCESSING REVIEW, FOURTH QUARTER 2013). Portanto, além de fornecer produtos leves e de alto valor agregado (GLP e gasolina), as unidades de FCC devem cumprir as legislações ambientais específicas de cada país, que são cada vez mais restritivas. A tabela 1 mostra os limites máximos de emissão de NO_x, SO_x, CO e material particulado para regeneradores de unidades de FCC nos Estados Unidos e Europa

Tabela 1: Metas para a emissão em regeneradores de unidades de FCC (WORLD REFINERY PROCESSING REVIEW, FOURTH QUARTER 2013)

Tipo de emissão	Estados Unidos	Europa
NO_x	20 ppm vol.	40 µg/m^3
SO_x	25 ppm vol.	125 µg/m^3
CO	500 ppm vol.	N.A.
Material particulado	12 µg/m^{3*}	20 µgm^3

*Valor aprovado pela agência de proteção ambiental dos Estados Unidos, a EPA ("Environmental Protection Agency") a partir de 2020.

As unidades de FCC convencionais são termicamente balanceadas, já que o calor produzido através da combustão do coque é usado de diversos modos, tais como:

1. No aquecimento da carga até a temperatura de alimentação.
2. Nas reações endotérmicas de craqueamento catalítico.
3. No aquecimento do ar de combustão, do coque e do catalisador gasto até a temperatura de operação do regenerador.
4. No suprimento do calor perdido no reator e/ou no regenerador.

Devido à natureza cíclica do processo, o catalisador pode quebrar-se e formar partículas, o que irá resultar em emissões de material particulado. Isso é indesejável, pois há regulações específicas para esse tipo de emissão, tal qual ocorre com as emissões de NO_x, SO_x (tabela 1). Para lidar com a perda de catalisadores por atrito e manter a atividade catalítica é necessária uma adição frequente de catalisadores de reposição, também conhecidos como catalisadores de "make-up", que são catalisadores virgens, ou seja, que não foram utilizados previamente. De modo geral, quanto maior o nível de contaminantes na carga, maior a necessidade de adição de catalisadores de reposição. A

adição de catalisadores tem como objetivo manter a atividade do inventário A quantidade média de catalisador de FCC consumida diariamente é de 1.400 toneladas para um número aproximado de 350 unidades de FCC em todo o mundo, o que faz com que o processo de FCC seja o mercado mais importante de catalisadores no mundo.

Como consequência, o catalisador que efetivamente participa das reações de craqueamento apresenta uma distribuição de idade composta de uma mistura de catalisadores novos (baixo teor de contaminantes, alta atividade) e velhos (alto teor de contaminantes, baixa atividade). Essa mistura de catalisadores novos e velhos é chamada de catalisadores de equilíbrio.

A circulação de catalisadores em uma unidade de FCC pode ser resumida segundo a figura 3.

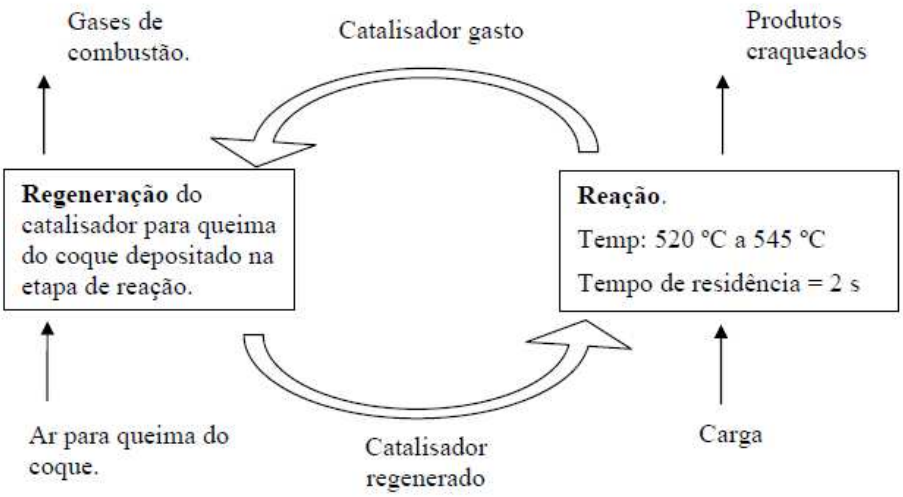

Figura 3: Fluxo de catalisadores em unidade de FCC (INDIO DO BRASIL *et al*, 2011)

De modo simplificado, o processo de FCC pode ser dividido em duas grandes áreas, a área quente e área fria.

2.2.2 A área quente

A área quente de uma unidade de FCC se divide em:

- Seção de reação ou conversão: Local onde ocorrem as reações de craqueamento catalítico, sendo composta por equipamentos de reação e a etapa de regeneração dos catalisadores.
- Seção de gases de combustão: Essa seção tem como objetivo a recuperação da energia dos gases e adequar sua qualidade à legislação vigente, antes de serem descartados para a atmosfera.
- Seção de fracionamento: É o local onde ocorre o fracionamento dos produtos de reação em três cortes: vapor de topo (nafta craqueada, GLP e gás combustível), LCO e OCL (óleo clarificado). O OCL é uma fração pesada resultante do processo de FCC e que é utilizada na produção de óleo combustível, que é um produto de baixo valor agregado.

2.2.3 A área fria

A área fria é composta por uma seção de compressão e recuperação de gases. É chamada de área fria, pois trabalha com temperaturas menores que a área de conversão.
A figura 4 ilustra um diagrama de blocos simplificado do processo de FCC.
As reações de craqueamento catalítico ocorrem no "riser" e a regeneração dos catalisadores ocorre no regenerador, ambas na área quente.
O tratamento dos gases separados na seção de fracionamento da área quente ocorre na área fria.

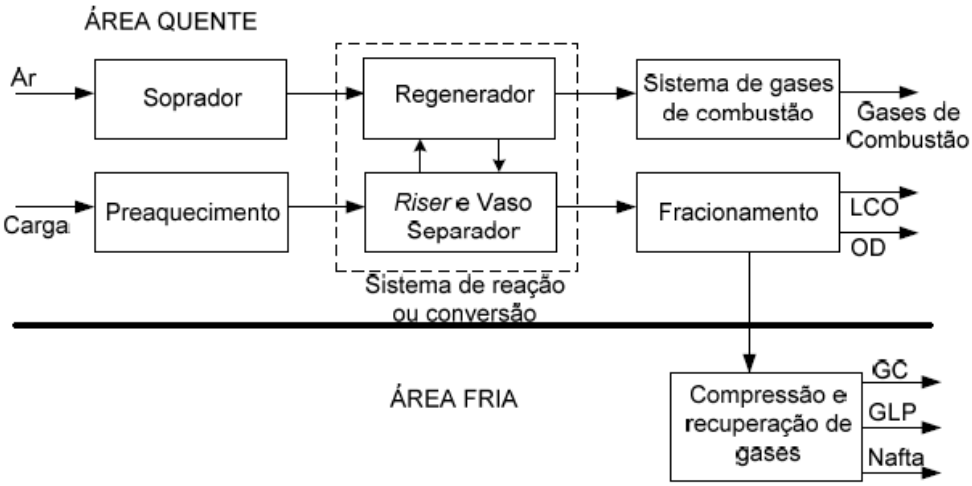

Figura 4: Diagrama de blocos do processo de FCC (INDIO DO BRASIL *et al*, 2011)

2.2.4 : A unidade de FCC em escala de bancada

Pesquisadores do mundo inteiro da área de FCC têm utilizado há décadas reatores pequenos com leitos fixos em escala de bancada para estudar as reações de craqueamento catalítico. Esses reatores são usados para avaliar as diferentes performances de catalisadores de craqueamento e também para prover informações sobre o efeito das variáveis operacionais e da qualidade de diferentes tipos de cargas (CIAPETA *et al*, 1967).

O primeiro tipo de unidade em escala de bancada a ser utilizado foi o MAT (“Microactivity Test Unit”) cujo uso é descrito pela norma ASTM D-3907.

Mais recentemente, unidades em escala de bancada em leito fluidizado têm sido utilizadas para fornecer o mesmo tipo de informações das unidades MAT. Essas unidades são conhecidas como ACE ("Advanced Cracking Evaluation"), licensiadas pelo "Kayser Technology Institute". Elas possuem melhores características de transferência de massa e calor e tem substituido gradualmente as unidades MAT desde 1997. A figura 5 ilustra uma unidade ACE.

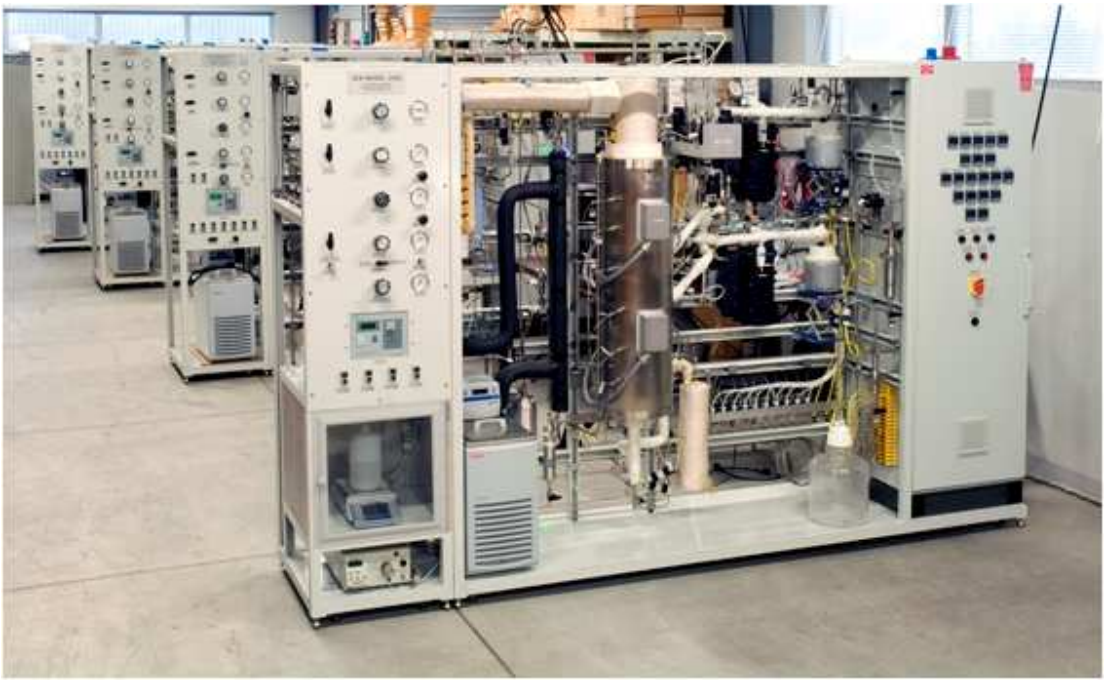

Figura 5: Unidade de FCC em escala de bancada ACE (www.kaysertech.com)

No reator ACE, uma corrente vaporizada de gasóleo é forçada a fluir através de um leito fluidizado de catalisadores, sendo craqueada em frações leves. A taxa de conversão nos diversos produtos de craqueamento, incluindo o coque e outras correntes de hidrocarbonetos (GLP, LCO e produtos de fundo) são usadas para comparar a performance de diferentes tipos de catalisadores ou cargas (VIEIRA, 2014).

Há ainda outros tipos de reatores em escala de bancada que podem ser utilizados para avaliar o desempenho de catalisadores ou cargas de unidades de FCC, tais como o reator de pulso, reator de pulso micro-balanceado, simulador de "riser" e o reator de transporte contínuo. Uma revisão mais completa sobre os diferentes tipos de reatores pode ser encontrada na literatura técnica especializada (SEDRAN, 1994).

Independente da escolha por unidades de FCC em escala de bancada em leito fixo (MAT) ou em leito fluidizado (ACE), os resultados obtidos tem que ser semelhantes, pois expressam o mesmo fenômeno, que é o craqueamento catalítico de hidrocarbonetos. Por exemplo, FOGASSY *et al* (2010) realizaram um estudo comparativo para avaliar o impacto do co-processamento de bio-óleos obtidos a partir de bio-massas ligno-celulósicas em um reator de FCC de leito fixo em escala de bancada. Para realizar essa comparação, utilizou-se uma amostra de gasóleo de vácuo pura e

outra amostra contendo 20% (em massa) de bio-óleo misturado com gasóleo de vácuo. Os autores observaram uma nítida tendência de aumento de formação de coque com o co-processamento do bio-óleo, assim como uma maior produção de gás combustível. A produção de gasolina, LCO e produtos de fundo foram similares as obtidas com a carga pura de gasóleo de vácuo. Observou-se também a presença de fenol entre os produtos do co-processamento.

GRAÇA *et al* (2011) utilizaram uma unidade de leito fluidizado em escala de bancada (ACE) para avaliar o impacto da presença de um bio-óleo derivado de bio-massa, misturados na carga de uma unidade de FCC. Os autores observaram uma acentuada queda na conversão catalítica, o que foi atribuído ao aumento no teor de carbono depositado nos poros dos catalisadore zeolíticos devido ao processamento do bio-óleo utilizado (guiacol). Foi constatado um aumento na produção de gás combustível e do teor de fenol na gasolina.

Esses dois exemplos mostram que, independente do tipo de unidade de craqueamento catalítico de bancada utilizada, seja uma unidade de leito fixo (MAT) ou em leito fluidizado (ACE), os resultados são semelhantes para um mesmo tipo de carga.

2.3 As novas tendências tecnológicas no refino de petróleo

O parque de refino no mundo inteiro não está completamente adequado para o processamento de óleos pesados e ultra-pesados, o que vem impulsionando um novo grupo de tecnologias inovadoras para lidar com esse tipo de problema. As novas tecnologias de refino estão focadas no aprimoramento das propriedades dos óleos crus, o que resulta em um aumento no grau API, redução da viscosidade, redução no teor de compostos de enxofre, nitrogênio e metais (CASTAÑEDA *et al*, 2014). Informações detalhadas sobre as novas tecnologias desenvolvidas pela indústria para a conversão de frações pesadas de petróleo em produtos com um maior valor agregado são difíceis de serem obtidas na literatura técnica, pois a maior parte dessas pesquisas ainda se encontra em fase de desenvolvimento ou estão sendo testadas em diferentes níveis (bancada, planta piloto ou semi-comercial). Além disso, as companhias responsáveis por essas pesquisas mantêm as informações obtidas a partir desses estudos em segredo. Portanto, é difícil inferir alguma conclusão sobre a aplicabilidade industrial dessas tecnologias emergentes e suas vantagens/desvantagens, assim como estabelecer uma comparação entre elas. Não há uma regra geral do que possa vir a se tornar uma solução para todas as refinarias. Há muitos fatores que

devem ser levados em conta, tais como os preços do óleo cru, dos derivados, as tendências de mercado, necessidades locais, propriedades físicas e químicas do óleo pesado e do seu resíduo, configuração da refinaria, entre outros. Cada refinaria deverá definir o seu próprio esquema de refino para o processamento de óleos pesados. No entanto, o processo de FCC continuará a ser uma tecnologia dominante no mundo inteiro para o processamento de gasóleos pesados.

2.4 A qualidade dos petróleos ultra-pesados

As novas tendências tecnológicas para o processamento de petróleo estão relacionadas ao fato de que, de modo geral, os petróleos descobertos no mundo inteiro são cada vez mais pesados, com maiores teores de enxofre e nitrogênio. Paralelo a isso, há um aumento na demanda global por óleo diesel, em especial no mundo em desenvolvimento (MOTAGHI *et al*, 2011). Portanto, será extremante importante a incorporação de correntes pesadas, tais como o LCO e o gasóleo médio de coque (GOMK), que é um produto obtido das unidades de coqueamento retardado, na composição do óleo diesel.

O LCO e o GOMK contêm muito mais compostos de nitrogênio, enxofre e aromáticos que os gasóleos atmosféricos, conforme pode ser conferido na tabela 2.

Tabela 2: Propriedades típicas de gasóleos atmosféricos, gasóleo de coque e LCO (ALMARRI, 2009).

Propriedades da carga	Gasóleo atmosférico	Gasóleo de coque	Óleo leve de reciclo
Densidade	0,846	0,876	0,941
Enxofre (ppm)	13.100	17.600	22.400
Nitrogênio (ppm)	70	1.100	940
Aromáticos (% massico)	27	40	78
Faixa de ebulição (^oC)	257-358	240-370	236-374

A tabela 2 mostra que, quanto mais pesada é uma corrente, em geral maior será o teor de compostos de enxofre, nitrogênio e maior a faixa de destilação.

2.5 Os compostos nitrogenados presentes nas frações de gasóleo

A composição dos gasóleos depende amplamente da origem do óleo cru e das condições operacionais dos processos de refino aos quais esses óleos crus são submetidos.

Os compostos nitrogenados encontrados nos gasóleos estão em geral divididos em dois grupos: Compostos contendo anéis com cinco átomos ou compostos não básicos, tais como o indol e o carbazol, e compostos contendo anéis com seis átomos ou compostos básicos, tais como a piridina, quinolina, acridina e benzoquinolina. Todos esses compostos podem existir contendo cadeias laterais do tipo alquil e podem estar conectados a outros anéis. A estrutura química de alguns desses compostos nitrogenados básicos e não básicos presentes nos diversos tipos de gasóleos (tabela 2) são apresentadas na figura 6.

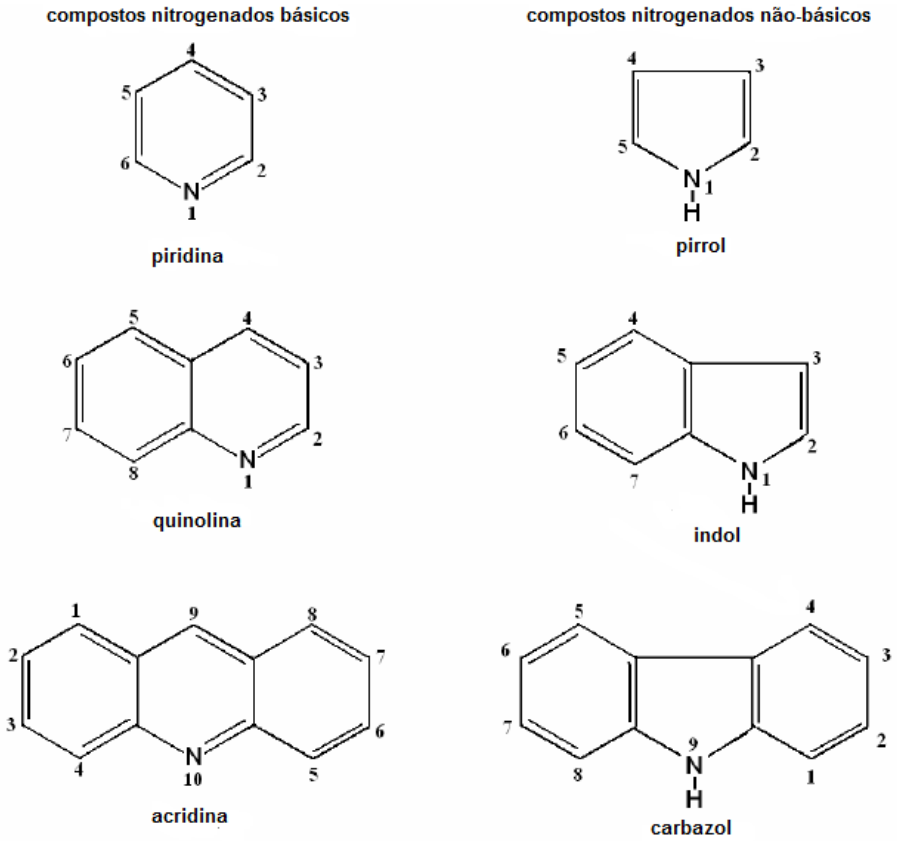

Figura 6: Exemplos de compostos nitrogenados básicos e não básicos (ALMARRI, 2009)

O par de elétrons livres nos compostos nitrogenados básicos não está compartilhado com os outros átomos no anel aromático. Esse par de elétrons livres é o responsável pela basicidade de Lewis dos compostos nitrogenados. No caso dos compostos nitrogenados não básicos, o par de elétrons livres do átomo de nitrogênio está deslocalizado e contribui para a aromaticidade do sistema de elétrons π. Nesses sistemas, o átomo de nitrogênio está conectado a um átomo de hidrogênio.

2.6 A especiação dos compostos nitrogenados presentes no gasóleo

A necessidade de processar óleos pesados como matéria-prima para a obtenção de óleo diesel e de outras frações mais leves de petróleo vem crescendo nos últimos anos (item 2.4).

A petroleômica é a busca por um conhecimento detalhado dos óleos pesados do petróleo (ISLAM *et al*, 2012) através do uso da técnica de espectrometria de massas de alta resolução por ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS). Essa técnica tem contribuído com muito sucesso na identificação dos complexos compostos orgânicos e inorgânicos presentes no petróleo e nos seus derivados (TESSAROLO, 2015). Com ela tem sido possível a identificação simultânea de diversos tipos de compostos presentes no petróleo, separando-os de acordo com sua classe de heteroátomos (nitrogênio, oxigênio ou enxofre) e o número de ligações duplas equivalentes (DBE). O DBE representa o número de ligações duplas e anéis em uma dada fórmula molecular e pode ser calculado pela fórmula elementar $C_cH_hN_nO_oS_s$:

$$DBE = c - h/2 + n/2 + 1 \qquad (1)$$

O cálculo do DBE é importante, pois permite a elucidação das estruturas químicas a partir da fórmula elementar. Por exemplo, o anel benzênico possui um DBE igual a 4. Compostos como o naftaleno e o antraceno possuem um DBE igual a 7 e 10, respectivamente. Isso significa que a adição de um anel aromático aumenta o valor do DBE em 3. Portanto, se existem séries de compostos com fórmulas elementares diferentes entre si por um valor igual a 3, é possível predizer que esses compostos possuem anéis aromáticos (ISLAM *et al*, 2012).

A técnica de espectrometria de massas por ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS) oferece a maior resolução disponível, com uma maior acurácia, e vem

permitido a identificação de compostos refratários do petróleo a nível molecular, o que não era fácil através do uso de técnicas tradicionais, tais como a cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS). Essa técnica é mais eficiente na identificação de moléculas polares e se baseia na ionização em "eletrospray" (ESI) através da geração de íons positivos obtidos pela protonação de compostos básicos ou pela desprotonação de compostos ácidos. Como muitos dos heteroátomos ($N_nO_oS_s$) presentes no petróleo são altamente polares, a ESI é especialmente eficaz na geração de seus íons na fase gasosa. Embora o óleo cru e seus derivados possuam tipicamente 90% de hidrocarbonetos (C_cH_h), as moléculas que contêm os heteroátomos $N_nO_oS_s$ são tipicamente as mais problemáticas no que diz respeito a poluição, desativação de catalisadores, formação de depósitos durante a produção/processamento, corrosão e formação de emulsões. A petroleômica está rapidamente se tomando a ferramenta mais compreensiva para a caracterização do óleo cru e seus derivados (MARSHAL *et al*, 2008), em especial na caracterização das moléculas que possuem heteroátomos.

2.7 A relevância da remoção dos compostos nitrogenados

A remoção de compostos nitrogenados tem sido o foco de vários estudos (CHOI *et al*, 2004), pois é conhecido o fato que a presença desses compostos dificulta diversos processos subsequentes à destilação atmosférica, tais como a reforma catalítica, craqueamento catalítico fluido, hidrotratamento e hidrocraqueamento. Em todos esses processos, os catalisadores são sensíveis à presença de compostos nitrogenados. Por exemplo, nas unidades de FCC, os compostos de nitrogênio básico são adsorvidos nos sítios ácidos ativos e reduzem a atividade de craqueamento dos catalisadores. Para contornar esse efeito, pode-se aumentar a taxa de circulação de catalisadores. No entanto, quanto maior a circulação de catalisador, maior será a razão catalisador/óleo, o que irá favorecer a produção de gás combustível e coque à custa da produção de nafta craqueada. Uma das conseqüências desse aumento na taxa de circulação de catalisadores é um aumento nas emissões de SO_x nas unidades de FCC (CHOUDHARY, 2007), o que está sujeito à legislações ambientais específicas, conforme os valores apresentados na tabela 1.

A presença de compostos nitrogenados também afeta a estabilidade dos combustíveis e dificulta uma hidrogenação profunda, o que é necessário para a produção do diesel com baixíssimo teor de enxofre em unidades de HDT, pois os compostos nitrogenados e sulfurados competem entre si na

adsorção nos sítios ativos dos catalisadores de HDT. Especificamente, tem-se que as reações de hidrodesnitrogenação (HDN) são reações de hidrotratamento mais difíceis e mais lentas do que as reações de hidrodessulfurização (HDS). Portanto, como os compostos nitrogenados permanecem nos sítios ativos por um tempo maior que os compostos de enxofre, esses últimos tem dificuldades em ter acesso aos sítios ativos dos catalisadores (MADUREIRA, 2012).

Os compostos nitrogenados não básicos, tais como o carbazol, também se adsorvem nos sítios ativos, inibindo as reações de HDS profunda das espécies refratárias de enxofre. Desse modo, a hidrogenação profunda de gasóleos é fortemente inibida pela presença de compostos nitrogenados como um todo, sejam eles básicos ou não básicos (SANO *et al*, 2004a).

Resumindo, a remoção dos compostos nitrogenados aromáticos é relevante, pois:

- Reduzem acentuadamente a atividade dos catalisadores de craqueamento, reforma, isomerização e hidrocraqueamento;
- Prejudicam a qualidade dos produtos, tais como os combustíveis e óleos lubrificantes. Afetam principalmente a estabilidade, pois alguns compostos nitrogenados podem atuar como iniciadores de reações de polimerização, o que leva à formação de gomas. Outras propriedades, tais como cor e odor, também são prejudicadas;
- Os compostos aromáticos nitrogenados, em especial os policíclicos, são altamente carcinogênicos (SIMÕES, 2008).

2.8 As técnicas de remoção dos compostos nitrogenados

Diversas técnicas podem ser utilizadas para reduzir o teor de compostos nitrogenados em cargas de unidades de FCC com altos teores de nitrogênio, tais como:

1. Hidrotratamento de carga: técnica mais utilizada. Esse processo requer altas pressões e temperaturas. O hidrotratamento da carga elimina heteroátomos como o nitrogênio, oxigênio e enxofre, evitando uma posterior HDS para o tratamento da nafta craqueada. Contudo, é um processo intensivo no consumo de energia, o que pode tornar essa opção pouco interessante sob um ponto de vista econômico.
2. Adsorção: uso de materiais sólidos para capturar os compostos nitrogenados.
3. Extração líquido/líquido: uso de solventes imiscíveis para a extração compostos nitrogenados
4. Neutralização: uso de aditivos ácidos para neutralizar os compostos nitrogenados básicos.

2.9 O hidrotratamento de gasóleos

O HDT de gasóleos que são utilizados como cargas de unidades de FCC constitui a rota clássica para a remoção dos compostos nitrogenados presentes nessa corrente. O HDT utilizado com o propósito de realizar um pré-tratamento de cargas das unidades de FCC pode proporcionar um aumento na produção de óleo diesel nessas unidades, dependendo da natureza do catalisador de HDT escolhido e das condições operacionais (WORLD REFINERY PROCESSING REVIEW, THIRD QUARTER 2013). Como o nitrogênio prejudica a atividade dos catalisadores de HDT, esses catalisadores devem possuir uma alta atividade de HDN. O pré-tratamento de cargas de unidades de FCC através de hidrotratamento reduz também as frações aromáticas e proporciona uma dessulfurização do LCO, que é a corrente oriunda do FCC e que pode ser utilizada como diesel, e da própria gasolina obtida na unidade de FCC. Desse modo, quando uma carga de FCC é pré-tratada, as seguintes reações ocorrem:

- Hidrodessulfurização (HDS)
- Hidrodesnitrogenação (HDN)
- Hidrodesmetalização (HDM)
- Hidrodesaromatização (HDA)
- Hidrodesoxigenação (HDO)

Através da redução do teor de aromáticos na carga, há um aumento no teor de moléculas naftênicas e parafínicas, que sofrem craqueamento mais facilmente que as moléculas aromáticas. Nas unidades de FCC, a carga hidrotratada resulta em uma redução na formação de coque, o que proporciona uma menor temperatura de operação no regenerador e uma maior conversão global. No entanto, o HDT das cargas de FCC pode aumentar a saturação das olefinas, reduzindo a octanagem da gasolina produzida (WORLD REFINERY PROCESSING REVIEW, FOURTH QUARTER 2013).

2.10 As alternativas para a remoção de heteroátomos e metais

Diversas patentes foram publicadas apresentando métodos alternativos para a remoção de compostos de enxofre e de nitrogênio. Essa linha de pesquisa é antiga e continua nos dias atuais, o que mostra que esse tema de pesquisa ainda é relevante. A seguir, tem-se alguns exemplos:

Em 1982, foi publicada uma patente nos Estados Unidos que tinha como objetivo a redução do teor de metais, enxofre e nitrogênio de óleos residuais de petróleo. Esse processo era baseado no contato de uma mistura de hidrocarbonetos e solventes doadores de elétrons (tetralina, antraceno, fenantreno, pireno etc) com adsorventes porosos contendo partículas de magnésio. Os adsorventes porosos utilizados foram minérios como a bauxita, magnésio, ferro e alumínio em estado bruto, que após serem triturados e peneirados puderam ser utilizados nos experimentos de adsorção, ao serem colocados em um reator de leito fixo. A faixa de temperatura estudada ficou entre 250°C a 650°C e a pressão ficou na faixa de 7 bar a 200 bar. O processo descrito por essa patente reivindica ter conseguido um abatimento de 68,0% no teor de enxofre e de aproximadamente 10,0% no teor de nitrogênio total (MOBIL OIL CORPORATION, 1982).

Anos depois, outra patente foi publicada (GENERAL ELETRIC COMPANY GLOBAL RESEARCH, 2010) apresentando uma estratégia semelhante a patente de 1982, mas utilizando ácidos de Lewis no lugar dos solventes doadores de elétrons. Esse trabalho foi desenvolvido tendo como objetivo a remoção das impurezas presentes no óleo, tais como o enxofre, níquel e vanádio. Com a adição de ácido de Lewis, duas fases são formadas: Uma camada sobrenadante de óleo purificado e uma camada inferior composta pelos complexos dissolvidos no solvente aprótico.

Os autores dessa patente descobriram que compostos como $AlCl_3$ e $FeCl_3$, que atuam como ácidos de Lewis, proporcionam excelentes resultados na formação de complexos com as impurezas

presentes nas correntes de hidrocarbonetos, tais como os compostos organo-sulfurados. Com a metodologia desenvolvida, conseguiu-se uma remoção de enxofre na faixa de 35,0 a 90,0 %. A remoção de Vanádio e Níquel foi ainda maior, ficando na faixa de 99,5%.

Ao invés do uso de ácidos de Lewis, seria possível utilizar um adsorvente que funcionasse de maneira análoga. A acidez de Lewis e Bronsted é comum nas superfícies de Al_2O_3 e TiO_2. Os sítios ácidos de Lewis são centros insaturados capazes de receber pares de elétrons, enquanto que os sítios ácidos de Bronsted são doadores de prótons. Óxidos de metais mistos também geram acidez superficial em seus membros individuais devido a um aumento na polaridade superficial dos grupamentos hidroxilas (OH). Estudos indicaram que a capacidade de remoção de compostos de enxofre foi reduzida quando os sítios ácidos de Bronsted foram envenenados por moléculas que apresentam um caráter básico (NAIR *et al*, 2013).

Outros tipos de ácidos podem ser utilizados no tratamento de hidrocarbonetos no lugar do ácido de Lewis, tais como o ácido sulfúrico. CAEIRO *et al* (2007) trataram gasóleos para a remoção de enxofre e nitrogênio em três etapas: (i) Adição de H_2SO_4 (95%) (ii) Agitação vigorosa durante 1 hora (iii) Decantação à 130°C por 12 horas. Após a etapa de tratamento, cerca de 70 % da carga (fase menos densa) foi recuperada e utilizada como carga em testes em escala de bancada de craqueamento catalítico. A borra formada pela adição do ácido sulfúrico foi descartada. A elevada perda de massa no processo (aproximadamente 25 %) e a difícil separação de fases (gasóleo tratado e borra) constituem um grande desafio para o uso desse processo em escala industrial.

Na primeira década dos anos 2000, mais patentes continuaram a ser publicadas. Uma em especial (GRACE, 2004) tinha como objetivo a remoção de compostos de nitrogênio e enxofre presentes em correntes de processo derivadas de petróleo, em particular de correntes contendo hidrocarbonetos na faixa do C_{10} à C_{25} formadas previamente em uma unidade de FCC ou pela destilação do petróleo. Foi estudado o tratamento de correntes na faixa de destilação entre 125 ^{o}C à 560°C com um adsorvente constituído por uma sílica modificada apresentando uma alta acidez, sendo essa sílica obtida através de um tratamento ácido. A corrente de hidrocarbonetos foi tratada com a sílica em um leito fixo, com temperaturas variando na faixa de 20 a 100°C e pressões na faixa de 1 a 15 bar. Posteriormente, a carga tratada foi utilizada em um processo de hidrodessulfurização (HDS) convencional. A sílica removeu os compostos nitrogenados em grande parte, permitindo que as reações de remoção de enxofre ocorressem de modo mais eficaz.

Concluindo, os métodos alternativos para a remoção de heteroátomos (enxofre e nitrogênio) em frações de petróleo se baseiam, de modo geral, no uso de solventes para a diluição das correntes de hidrocarboneto que se querem tratar ou no uso de adsorventes modificados. O uso de solventes possui uma inconveniência, que é a necessidade de separação das fases (solventes e hidrocarbonetos tratados).

2.11. Três métodos para aumentar o rendimento nas unidades de FCC

Existem pelo menos três maneiras de aumentar a produção e/ou a recuperação de gasolina e GLP em uma unidade de craqueamento catalítico:

- Uso de catalisadores modificados.
- Mudanças de interno de torres na área fria (torres de fracionamento).
- Pré-tratamento de carga.

O uso de catalisadores modificados tem sido amplamente estudado (BUCHANAN *et al*, 1996), com diversos resultados promissores na literatura (LIU *et al*, 2004). Essa linha de pesquisa tem como fundamento o uso de aditivos catalíticos.

A modificação de internos de torres também tem sido estudada há anos (CLARK *et al*, 2003). Essa linha de pesquisa é bastante promissora, pois promete aumentar a capacidade de produção (BARLETTA *et al*, 2004) de diversos produtos originários do craqueamento catalítico. Isso pode ser conseguido através de pequenas modificações no "hardware" das unidades de processo (NYE *et al*, 1999), através de "revamps" em unidades já existentes (PENNA *et al*, 2012) ou ainda através da realização de novos projetos conceituais (PENNA *et al*, 2010).

O pré-tratamento de cargas de unidades de FCC é uma linha de pesquisa com poucas patentes (ABELMAN, FRAYNE & SCHWAB, 2010) e artigos publicados (SILVA *et al*, 2016). O processo de pré-tratamento de cargas de unidades de FCC se justifica na medida em que se consiga a remoção dos compostos nitrogenados básicos, que são notórios venenos para os catalisadores dessas unidades (item 2.7). Através da remoção desses compostos, espera-se uma melhora no desempenho dos catalisadores de FCC.

2.12 A adsorção como alternativa

A adsorção é um fenômeno onde ocorre a formação de uma camada de gás, líquido ou sólido na superfície de um sólido ou menos freqüentemente, em um líquido. A adsorção é um tópico importante para o entendimento das reações que ocorrem em superfícies, tais como corrosão e a catálise heterogênea (OXFORD, 1997).

A habilidade de um sólido poroso em adsorver volumes grandes de vapor foi reconhecida no século 18, mas a aplicação prática dessa propriedade em separações em larga escala e purificações de correntes de processos industriais são eventos relativamente recentes (RUTHVEN, 1984). Contudo, para que um processo de adsorção se torne viável em escala industrial, é necessária a disponibilidade de um adsorvente em grandes quantidades a um preço competitivo.

O processo de adsorção depende de vários fatores, tais como: natureza do adsorvente, que é o material que efetivamente irá realizar o processo de adsorção; o adsorbato, que são os compostos que se desejam remover e das condições operacionais. As características do adsorvente incluem: área superficial, tamanho do poro, densidade real e aparente, presença de grupamentos funcionais na superfície e a hidrofobicidade do material. Por outro lado, quanto à natureza do adsorbato, o fenômeno de adsorção irá depender da polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e acidez/basicidade. As condições operacionais que influenciam o processo de adsorção incluem, além da temperatura, o pH e a natureza do solvente. Outro fator importante é a presença de espécies diferentes do adsorbato, que podem provocar competição por sítios de adsorção (COONEY, 1999; McKAY, 1996).

A despeito do limitado uso comercial de processos de tratamento que não utilizam hidrogênio, uma quantidade significativa de artigos e patentes têm sido publicadas nos últimos anos sobre a remoção de enxofre, nitrogênio e compostos poli aromáticos em hidrocarbonteos através de processos de adsorção (SANO *et al*, 2003).

Muitos refinadores no mundo inteiro já realizaram grandes investimentos em tecnologias de HDT de modo a conseguir obter produtos que consigam atender as especificações atuais e futuras. No entanto, uma combinação de tecnologias de tratamento que não utilize hidrogênio poderá ainda ser útil para aplicações de nichos de mercados (WORLD REFINERY PROCESSING REVIEW, FOURTH QUARTER 2013).

É notório o fato que a presença de compostos nitrogenados dificulta as reações de remoção de enxofre para a obtenção de gasolina e diesel com baixíssimo teor de enxofre (SANO *et al*, 2003) em unidades de HDT. Mesmo baixos teores de nitrogênio total presentes nas correntes de hidrocarbonetos dificultam as reações de HDT (CHOI *et al*, 2004). Por isso, a remoção de compostos nitrogenados em cargas como a gasolina e o diesel tem sido o alvo de estudos ao longo dos anos. O uso de uma etapa de pré-tratamento por adsorção para a remoção de compostos nitrogenados já é uma realidade na Coréia do Sul, onde foi desenvolvido o processo chamado de "SK HDS Pretreatment Process" (SONG, 2003).

A adsorção seletiva dos compostos de enxofre poderá se tornar no futuro uma opção economicamente viável e eficiente à nível industrial. O desafio é encontrar adsorventes adequados, com altas capacidades de remoção, seletividade e que apresentem uma boa regenerabilidade (FARAG, 2007). Uma maneira comum de descrever a remoção de compostos através do uso de adsorventes é expressar a quantidade de substância adsorvida por quantidade de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorbato (C_e) em equilíbrio (LETTERMAN, 1999; OSCIK *et al*, 1982).

A possibilidade de realizar um processo de adsorção a temperatura e pressão ambiente seria um avanço significativo na indústria de refino de petróleo (ACHMANN *et al*, 2010).

A maior parte dos adsorventes utilizados nas pesquisas para adsorção seletiva em processos industriais apresenta como característica básica uma elevada área específica (> que $100 m^2.g^{-1}$) e alta porosidade (ROUQUEROL *et al*, 2014). A estrutura porosa dos adsorventes é composta por poros de diferentes tamanhos e formas, o que permite a separação de moléculas com diferentes tamanhos. A porosidade dos adsorventes pode ser classificada em três grupos pela IUPAC ("International Union of Pure an Applied Chemistry"), conforme o tamanho do poro (DABROWSKI, 2001):

Microporoso - poros menores que 2 nm ;
Mesoporoso - poros entre 2 e 50 nm ;
Macroporoso - poros maiores que 50 nm.

Os adsorventes utilizados nos processos de adsorção são sólidos porosos cujas características superficiais e texturais influenciam diretamente o desempenho cinético e o equilíbrio de adsorção.

Um adsorvente com grande área superficial possui uma maior capacidade de adsorção, pois proporciona uma maior superfície de contato para as moléculas de adsorbato (SALES, 2015).

É possível ainda classificar os adsorventes em amorfos e cristalinos. Os adsorventes amorfos (sílica-gel, carvão ativo, alumina etc) apresentam uma distribuição de tamanho de poros não uniforme e em geral, na faixa de meso ou macroporos. Esses materiais encontram amplas aplicações em diversos tipos de processos devido a sua grande área específica, porém a especificidade da sua aplicação dependerá intrisicamente da natureza da interação sólido-adsorbato.

Como exemplo de adsorventes cristalinos, tem-se as zeólitas, que são aluminosilicatos porosos dispostos em estruturas cristalinas. Uma estrutura zeolítica consiste basicamente de moléculas de SiO_4 e AlO_4 agrupadas em diversos arranjos regulares, onde átomos de oxigênio são compartilhados de modo a formar poros com dimensões bem definidas. Nesses poros, algumas moléculas podem penetrar, ocorrendo então o processo de adsorção. Como a estrutura microporosa determinada pela estrutura cristalina é precisa e uniforme, não há distribuição de tamanhos de poros. É esse aspecto que distingue a zeólita de um adsorvente amorfo (RUTHVEN, 1984).

A sílica, alumina, zeólitas, redes organo metálicas, carvão ativo e as argilas constituem alguns dos principais exemplos de materiais adsorventes que têm sido reportados como capazes de remover espécies nitrogenadas da gasolina e do óleo diesel ao longo dos anos. Em especial, o carvão ativo é um material que tem sido amplamente utilizado nos últimos anos em estudos que tem como objetivo a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de correntes de hidrocarbonetos. SANO *et al* (2004 ref. b) realizaram pesquisas com um leito de carvão ativado em uma coluna de adsorção para a remoção de enxofre e nitrogênio como uma etapa no pré-tratamento de gasóleos de destilação atmosféricos no processamento dessa carga em uma unidade de HDT. O carvão ativado removeu 0,098 g de enxofre e 0,039 de nitrogênio por grama de adsorvente. O teor de enxofre e nitrogênio total foram reduzidos de 11.780 e 260 ppm para 193 e 11 ppm respectivamente, após a etapa de HDT, o que demonstrou que o carvão ativado pode ser utilizado com eficácia em uma etapa de pré-tratamento de gasóleos de destilação atmosférica a montante de uma unidade de HDT.

SILVA *et al* (2014) estudaram amostras comerciais de sílica-alumina em diferentes concentrações de SiO_2 e Al_2O_3 de modo a testar a influência da composição química desses materiais adsorventes

na remoção de compostos de enxofre e nitrogênio presentes em amostras de diesel. Para fins comparativos, amostras puras de SiO_2 e Al_2O_3 também foram estudadas. A composição química das amostras estudadas está apresentada na tabela 3. A remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio por grama e por área do adsorvente é apresentada na figura 7 e 8, respectivamente.

Tabela 3: Composição química e propriedades texturais (SILVA *et al*, 2014)

Amostra	Al_2O_3 (%)	SiO_2 (%)	Área específica ($m^2.g^{-1}$)	Volume de mesoporos ($cm^3.g^{-1}$)
Alumina	100	0	220	0,503
Siral 10	90	10	313	0,624
Siral 20	80	20	338	0,712
Siral 40	60	40	451	0,845
Sílica	0	100	547	0,749

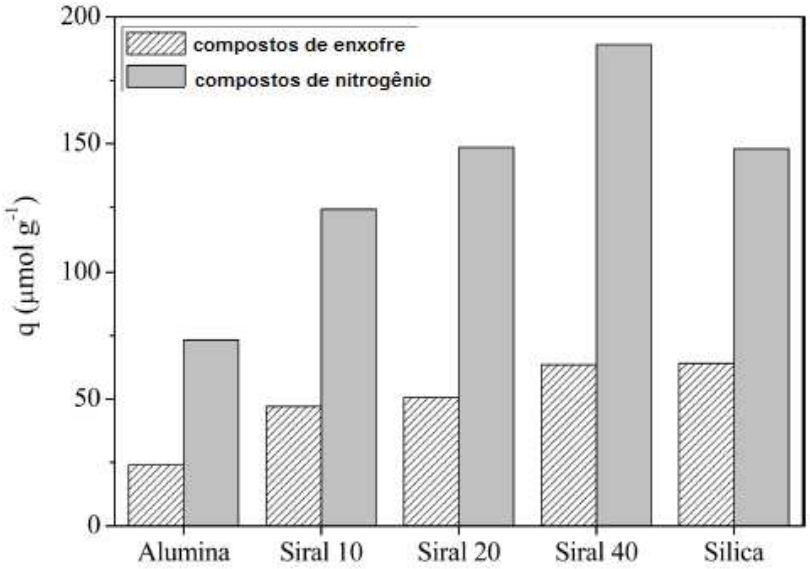

Figura 7: Remoção de enxofre e nitrogênio expressa em µ mol de S ou N por grama de adsorvente (Silva *et al*, 2014)

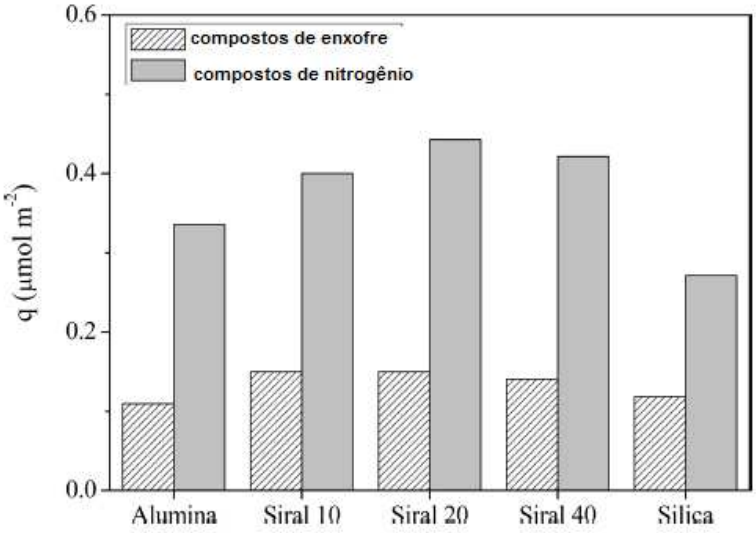

Figura 8 : Figura 7: Remoção de enxofre e nitrogênio expressa em μ mol de S ou N por m^2 de adsorvente (Silva et al, 2014)

Os autores concluíram que a capacidade de adsorção para os compostos de enxofre e nitrogênio não pode ser relacionada somente com a densidade de sítios ácidos, já que a sílica é um adsorvente com baixíssima acidez e mesmo assim apresentou uma capacidade significativa de adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio. Para as amostras estudadas, a adsorção dos compostos nitrogenados em geral foi maior para as amostras com maior área superficial.

Concluindo, a escolha certa de um material adsorvente comercial deve ser feita considerando sua capacidade de adsorção, seletividade, regenerabilidade, tempo de vida e preço (LAREDO *et al*, 2013). Além disso, a taxa de adsorção e a regeneração são importantes fatores no projeto de ciclos eficientes de adsorção (KORIAKIN *et al*, 2010). Há ainda a possibilidade do desenvolvimento de novos materiais adsorventes específicos para determinadas aplicações, os quais podem ser obtidos através da modificação de adsorventes comerciais (SANTOS *et al*, 2012).

A adsorção seletiva de enxofre, nitrogênio ou de compostos poliaromáticos, poderá se tornar um fator chave no desenvolvimento de processos de pré-tratamento que irão aumentar o desempenho dessas cargas tratadas em unidades de HDT, HCC ou FCC.

2.13 Exemplos de materiais adsorventes utilizados na indústria

Conforme explicação no item 2.12, diversos materiais podem ser utilizados como materiais adsorventes na indústria. Por exemplo, o uso de argilas no refino de petróleo não é uma novidade, pois diversos tipos de argilas são utilizados no tratamento Bender há décadas em refinarias no mundo inteiro para o "adoçamento" (remoção de compostos de enxofre tipo mercaptans e H_2S) do querosene de aviação. Nesse tratamento, a argila é utilizada como fase estacionária em um leito de percolação.

As argilas minerais são compostas de camadas de silicato hidratado formado essencialmente por polisilicatos em estruturas bidimensionais tetraédricas e octaédricas de átomos de oxigênio. Os átomos de coordenação (ou cátions) no centro do tetraedro são em sua maior parte átomos de Si, mas átomos de Al^{+3} e Fe^{+3} também podem estar presentes. Os cátions de coordenação octaédrica são normalmente Al^{+3}, Mg^{+2}, Fe^{+2} e Fe^{+3}. Há uma grande variedade de argilas, apresentando uma vasta gama de atuação, sendo as principais as caolinitas, terra Fuller e bentonita. A bentonita apresenta acidez e no passado foi utilizada nas reações de craqueamento catalítico para a produção de nafta craqueada, como agente descorante de querosene de aviação (QAV) e também na preparação de argilas organofílicas. Esse material é composto principalmente por esmectitas. A mais comum é a montmorilonita (ROUQUEROL *et al*, 2014).

A montmorilonita apresenta a fórmula química M_x $(Al_{4-X}$ $Mg_X)$ Si_8 O_{20} $(OH)_4$. Sua estrutura é constituída por duas folhas tetraédricas de sílica com uma folha central octaédrica de alumina unidas entre si por átomos de oxigênio presentes em ambas as folhas. A figura 9 apresenta um exemplo típico da estrutura de uma argila.

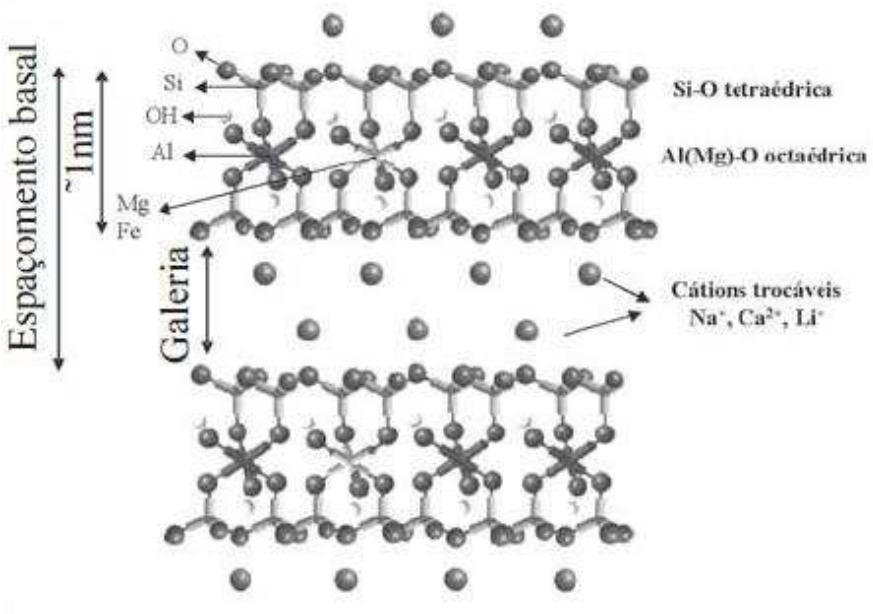

Figura 9: Exemplo de estrutura química de uma argila (PAIVA *et al*, 2008)

FIGUEIREDO *et al* (2005) verificaram que as argilas utilizadas para a remoção de compostos nitrogenados do diesel podem ser reaproveitadas através do deslocamento da carga adsorvida com o uso de gás inerte a altas temperaturas, por eluição utilizando solventes orgânicos ou ainda através de uma queima controlada com uma mistura de ar/gás inerte.

A sílica é outro exemplo de material adsorvente utilizada em diversos setores industriais, tais como a indústria química, alimentícia, de tintas etc. As sílicas são materiais sintetizados a partir de duas rotas: A primeira é a polimerização do ácido silícico, onde tais reações são equivalentes ao processo de polimerização orgânica, formando uma rede de ligações de siloxano (Si/O/Si). A segunda alternativa, que é menos utilizada, é a coagulação da sílica em "sols" de tamanho uniforme a partir de forças de Van der Waals ou por ligações de cátions como coagulantes (YANG, 2003).

A primeira rota de produção envolve a hidrólise de uma solução de silicato de sódio com um ácido mineral e a direta remoção do sódio por uma resina de troca iônica. O ácido silícico liberado polimeriza e condensa, produzindo uma rede de SiO_2 tetra hidratado com partículas esféricas de diâmetro entre 2 e 20 nm. A área específica das sílicas comerciais varia entre 340 e 800 m^2g^{-1}. A secagem das partículas aglomeradas forma uma estrutura porosa, onde o tamanho original dos poros é determinado pelo tamanho original das partículas. As ligações formadas entre as partículas

adjacentes decorrem da eliminação de água presente no grupo hidroxila vizinho. As propriedades da sílica como tamanho, área superficial e volume de poro podem ser controladas através da variação da concentração de sílica, temperatura de síntese, pH e temperatura de ativação (RUTHVEN, 1984).

MORENO E RAJAGOPAL (2009) verificaram que a superfície interna e externa de amostras de sílica (SiO_2) forma com facilidade grupos silanóis (Si-OH) que são considerados sítios ácidos de Bronsted, sendo essa acidez normalmente fraca. Nessa superfície quase não há a formação de sítios ácidos de Lewis. Na figura 10 são apresentados os três tipos básicos de estruturas de grupo silanol que são formados durante o seu preparo.

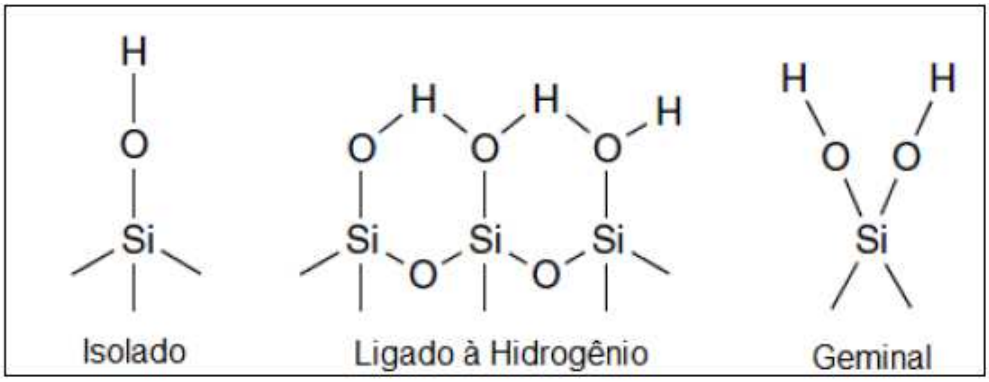

Figura 10: Os três tipos fundamentais de silanóis existentes na sílica (SOUZA, 2014)

2.14 O uso de cargas reais e cargas sintéticas

A literatura técnica especializada apresenta estudos baseados tanto no uso de cargas reais como no uso de cargas sintéticas para os diversos processos de refino realizados em escala laboratorial ou em plantas piloto. Alguns pesquisadores defendem o uso de cargas sintéticas. Outros preferem o uso de cargas reais. Não há um consenso sobre isso. As duas linhas de pesquisa coexistem há anos. De modo geral, observa-se que cargas sintéticas com composições definidas de compostos nitrogenados e/ou sulfurados são utilizadas quando se pretende estudar a natureza das interações físico-químicas, seja em reações de craqueamento catalítico, hidrotratamento ou adsorção. As cargas reais são utilizadas quando se deseja avaliar em escala de bancada ou em planta-piloto o desempenho de cargas e/ou catalisadores que serão utilizados em escala industrial. Há ainda a possibilidade de usar cargas reais "dopadas" com compostos modelo.

CORMA (1986) estudou a influência de compostos nitrogenados básicos (piridina, quinolina e dimetilpiridina) sobre os sítios ácidos de catalisadores de FCC no craqueamento catalítico de uma carga sintética de n-heptano. O autor verificou que a desativação é causada não apenas pela interação dos compostos nitrogenados com os sítios ativos onde ocorre a adsorção, mas também da interação desses compostos com os sítios vizinhos, que se tornaram inativos.

YANG (2005) defende a idéia que a pesquisa pura com cargas modelo não representa integralmente as interações que ocorrem entre os diferentes tipos de hidrocarbonetos presentes em uma carga real.

FU (1985) estudou o desempenho de catalisadores de FCC em escala de bancada através do uso de cargas reais "dopadas" com compostos nitrogenados e chegou às seguintes conclusões:

- O efeito dos compostos nitrogenados na conversão catalítica depende fortemente de sua estrutura molecular.
- Os compostos nitrogenados tipo piridínicos são os mais prejudiciais aos catalisadores.
- Os compostos nitrogenados com um ou dois anéis aumentam substancialmente o efeito inibidor.
- Os compostos heterocíclicos contendo nitrogênio são venenos mais potentes que os compostos puramente aromáticos.

DING (2006) utilizou gasóleos pesados derivados de petróleos canadenses bituminosos a fim de realizar um estudo comparativo em escala de bancada do desempenho de um catalisador zeolítico modificado com terras raras e catalisadores zeolíticos tradicionais. O autor observou um desempenho superior para os catalisadores modificados com terras raras e concluiu que esse tipo de catalisador deve ser a escolha preferencial para o craqueamento dos óleos estudados, de modo a obter uma maior produção de correntes com maior valor agregado.

Esses exemplos mostram que tanto o uso de cargas reais como de cargas sintéticas são válidos na obtenção de informações, pois ambas as linhas de pesquisa podem fornecer dados que irão proporcionar um esclarecimento sobre o entendimento da química envolvida na remoção dos compostos de enxofre e nitrogênio (CHOUDHARY *et al*, 2008).

2.15 Aspectos relacionados à termodinâmica de adsorção

As forças presentes na adsorção física dependem diretamente da natureza do adsorvente e do adsorvato, podendo ser classificadas em forças de dispersão-repulsão (van der Walls), que estão sempre presentes, forças eletrostáticas (polarização e dipolo) e forças de interação sorvato-sorvato (RUTHVEN, 1984).

Dependendo do grau de interação entre as fases, poderão ocorrer dois tipos de adsorção: A adsorção física ou fisissorção, e a adsorção química ou quimissorção.

A fisissorção é provocada por uma atração eletrostática ou por uma força de van der Waals (ICHIKAWA *et al*, 2012) que em geral são forças de intensidade fraca ou moderadas. É um fenômeno reversível. Também é conhecido como adsorção física. Sendo um processo exotérmico, a adsorção física ocorre com uma maior intensidade a temperaturas mais baixas e diminui com o aumento da temperatura.

Na adsorção química há uma interação química entre o sólido e a substância adsorvida de natureza muito mais forte que a fisissorção, ocorrendo uma liberação de calor semelhante aos valores liberados em uma reação química. A quimissorção normalmente necessita de certa energia de ativação e frequentemente é um processo irreversível. Por exemplo, a adsorção de N_2 gasoso em SiO_2 é uma fisissorção. A adsorção de O_2 em carvão ativo e a adsorção de H_2 em Ni metálico é quimissorção.

A tabela 4 (RUTHVEN,1984) apresenta as principais diferenças que existem em geral entre a fisissorção e a quimissorção. É importante ressaltar que uma mesma substância, em condições de baixas temperaturas pode sofrer inicialmente uma fisissorção sobre um sólido e com a elevação da temperatura, passar por um processo de quimissorção, após vencer a energia de ativação necessária.

Tabela 4: Diferenças entre a fisissorção e quimissorção (RUTHVEN,1984)

Fisissorção	**Quimissorção**
Baixo calor de adsorção	Alto calor de adsorção
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamada	Somente monocamada
Sem dissociação das espécies envolvidas	Ocorre uma dissociação das espécies envolvidas
Significativa somente em baixas temperaturas	Possível em uma grande faixa de temperaturas
Rápida, não ativada	Ativada, pode ser lenta
Reversível	Irreversível
Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização	Com transferência de elétrons e formação de ligações com a superfície

2.16 A adsorção descrita em isotermas

2.16.1 Descrição geral do fenômeno de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através de isotermas. Elas mostram a relação de equilíbrio que há entre as concentrações na fase líquida e a concentração na superfície do adsorvente em uma determinada temperatura. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto na fase líquida (SANHUEZA, 2000), o que pode ser resumido na figura 11.

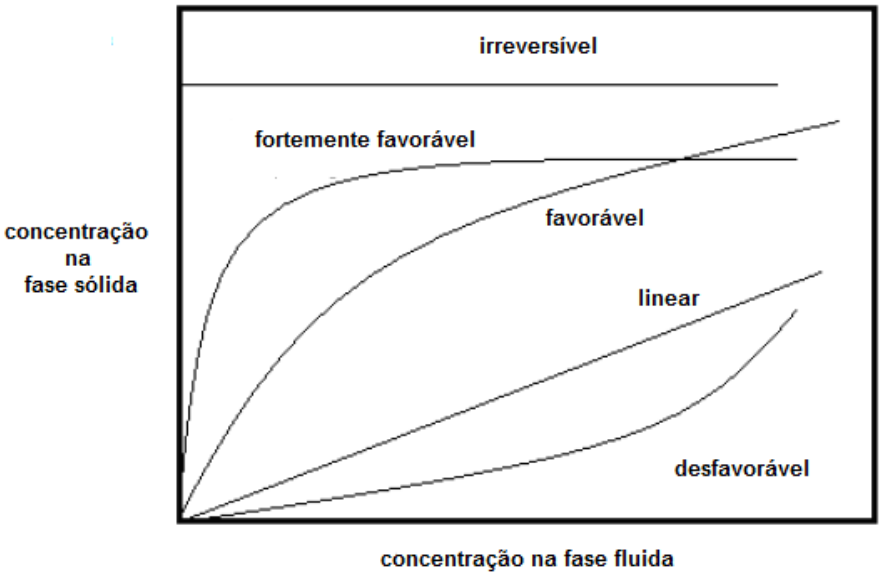

Figura 11: Os tipos de isotermas de adsorção existentes (McCABE *et al*, 1985)

Explica-se termodinamicamente o fenômeno da adsorção de um fluido sobre a superfície de um sólido através da energia livre de Gibbs (SCHMAL, 2011). A adsorção é um fenômeno espontâneo, apresentando uma variação da energia livre menor do que zero ($\Delta G < 0$). Por outro lado, a entropia final do sistema também diminui (ΔS), já que sua desordem é menor quando a molécula está adsorvida. Assim sendo, tem-se:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \qquad (2)$$

Como $\Delta G < 0$ e $\Delta S < 0$, a variação de entalpia de adsorção (ΔH) será negativa. Portanto, a adsorção é um fenômeno exotérmico.

2.16.2 O modelo de Langmuir

O modelo de Langmuir foi o primeiro modelo teórico quantitativo de adsorção, sendo proposto por Irving Langmuir em 1916. É o mais simples modelo teórico desenvolvido para estudos de adsorção em monocamada e o mais utilizado até os dias de hoje. As premissas básicas desse modelo são (RUTHVEN, 1984):

- A superfície do adsorvente contém um número definido de sítios para a adsorção.
- Cada sítio pode adsorver somente uma molécula.
- Todos os sítios são energeticamente equivalentes, isto é, possuem a mesma entalpia de adsorção.
- A adsorção independe da presença ou ausência de espécies adsorvidas em sua vizinhança.

No modelo de Langmuir (ARIS, 1975) o equilíbrio ocorre quando o número de moléculas que estão sendo adsorvidas nos sítios ativos do material adsorvente é igual ao número de moléculas sendo dessorvidas. Se N é o número de sítios ativos por unidade de área da superfície do adsorvente e uma fração θ desses sítios está ocupada, a taxa de adsorção r_a de uma determinada molécula da fase fluida deve ser proporcional ao produto da concentração dos sítios que ainda não estão ocupados, N (1- θ), pela concentração das moléculas que serão adsorvidas c.

Desse modo, é possível escrever:

$$r_a = k_a\, c\, N\, (1-\theta) \qquad (3)$$

Por outro lado, se a dessorção é um processo espontâneo, a taxa de dessorção r_d deve ser proporcional à concentração dos sítios que já estão ocupados, N_θ, ou:

$$r_d = k_d\, N_\theta \qquad (4)$$

Na situação de equilíbrio essas taxas são iguais. Assim sendo, tem-se:

$$\theta = \frac{q_m K_L}{1 + K_L} \qquad (5)$$

Onde: $K_L = k_a / k_d$.

O valor limite q_m ($mg.g^{-1}$) é a quantidade máxima de moléculas adsorvidas nos sítios de adsorção para a formação de uma monocamada e supostamente representa um número fixo de sítios na superfície do adsorvente. Deve ser considerado como uma constante independente da temperatura.

Langmuir é considerado como um simples, mas poderoso modelo de adsorção. Na prática, poucos sistemas são descritos por ele precisamente. Os desvios ocorrem devido às violações das suposições mencionadas anteriormente.
A forma mais comum de expressar a equação de Langmuir é através da equação 6.

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (6)$$

Onde C_e (mg.g^{-1} de solução) é a quantidade de adsorbato em equilíbrio na fase líquida, q_e (mg.g^{-1} de adsorvente) é a quantidade de adsorbato em equilíbrio na na fase sólida e K_L(g.mg^{-1}) é a constante de equilíbrio de adsorção.

2.17 A descrição de um leito de adsorção

Para estudar o fenômeno de adsorção devem-se utilizar materiais adsorventes cuidadosamente selecionados devido às suas características físico-químicas, dispostos em uma coluna, formando um leito fixo. O fluido que se quer estudar é bombeado de modo à percolar esse leito. Com isso, é possível obter uma curva de ruptura ("breakthrough"). Os principais termos utilizados para descrever o fenômeno de adsorção em leito fixo estão descritos nos próximos itens.

2.17.1 O leito fixo

Em geral, o adsorvente apresenta-se sob a forma de partículas ("pellets") que são empacotadas em um leito fixo dentro de uma coluna, por onde a fase fluida passa continuamente, até que não haja mais transferência de massa (BORBA, 2006).

2.17.2 As curvas de ruptura

A variação de concentração na saída de um leito fixo como resposta a um degrau positivo de concentração na entrada é conhecida como curva de ruptura ou curva de "breakthrough". A curva de "breakthrough" fornece informações relativas ao equilíbrio de adsorção entre o adsorbato

presente no adsorvente contido na coluna e aos fenômenos cinéticos que ocorrem na zona de transferência de massa.

A capacidade de adsorção de uma coluna pode ser estimada através de curvas de "breakthrough". O "breakpoint" ou ponto de ruptura é definido como o ponto em que uma quantidade específica de um determinado composto é detectada no efluente (LA GREGA *et al*, 1994).

A área entre a ordenada e a curva de breakthrough é proporcional à quantidade do adsorbato removida ao longo do tempo do experimento. A quantidade de adsorbato removida por grama de adsorvente é obtida dividindo-se a quantidade total de adsorbato removida pela massa total de adsorvente na coluna (SUBRAMANI, 2002; AKSU *et al*, 2007). A figura 12 ilustra a formação de uma curva de "Breakthrough" (PERUZZO, 2013).

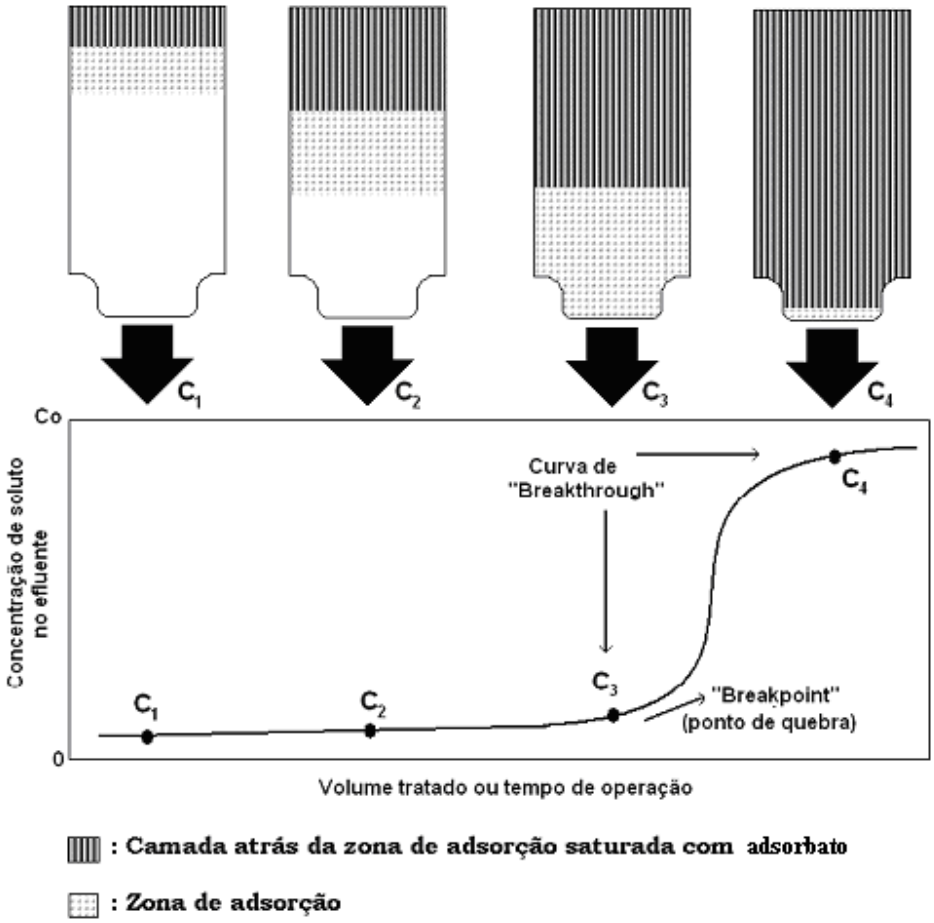

Figura 12: Curva típica de adsorção (PERUZZO, 2013)

Admitindo um escoamento descendente vertical, o adsorbato contido em uma determinada substância percola através de uma camada de adsorvente inicialmente limpo. A camada superior de adsorvente, em contato com o líquido que ingressa, remove o adsorbato quase em sua totalidade. Nesse instante, o efluente da coluna está completamente livre do adsorbato (ponto C_1). Em seguida, a parte superior do leito satura-se. A adsorção ocorre em uma zona à jusante da zona saturada com o adsorbato, que muda de concentração continuamente até se saturar. Em um dado instante de tempo, metade do leito é saturada com o adsorbato, porém a concentração do efluente C_2 na saída é praticamente zero. Finalmente, em C_3 a parte baixa da zona de adsorção alcança o fundo do leito e a concentração do adsorbato apresenta um valor não nulo pela primeira vez. Diz-se então que o "breakpoint" (ponto de ruptura) foi atingido. A concentração do adsorbato no líquido efluente aumenta rapidamente, pois a zona de adsorção passa através do fundo da coluna e em C_4 atinge praticamente o valor inicial C_0. No ponto C_4 a coluna está praticamente saturada com o adsorbato. A porção da curva entre C_3 e C_4 é denominada de curva de "Breakthrough". Pouca adsorção acontece com um fluxo posterior de líquido através da coluna, e para fins práticos, diz-se que o equilíbrio foi atingido.

A zona de adsorção ou de transferência de massa (ZTM) move-se de maneira homogênea e a velocidade constante se a vazão de alimentação de carga for constante. Nesse caso, quanto menor for o comprimento da ZTM, mais próximo da idealidade (ausência de fenômenos cinéticos) o sistema se encontra, indicando uma maior eficiência de remoção.

Se a zona de transferência de massa for estreita, a curva de "breakthrough" será pouco inclinada, tendendo a uma verticalidade, como pode ser observado na curva (a), enquanto que se a zona de transferência de massa for mais ampla, a curva de ruptura será mais alongada, como pode ser observado na curva (b). A figura 13 ilustra as curvas (a) e (b).

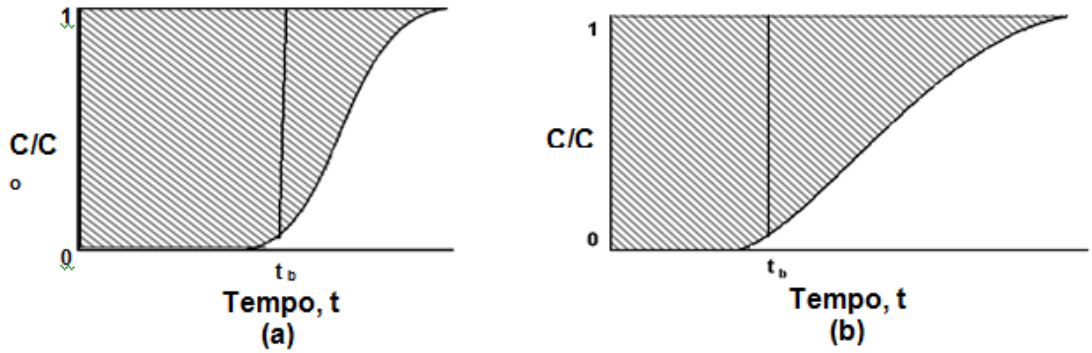

Figura 13: ZTM estreita (a) e ZTM mais ampla (b) (KLEINUBING, 2006)

2.18 Conclusão da revisão bibliográfica

A partir da análise das referências apresentadas nesse capítulo, é possível constatar que os compostos sulfurados, nitrogenados e poli aromáticos são prejudiciais a diversos processos de refino, tais como a reforma, craqueamento, hidrocraqueamento e o hidrotratamento catalítico. A remoção desses compostos através do hidrotratamento é a tecnologia dominante atualmente e deverá continuar sendo no futuro. No entanto, há nichos para a utilização de tecnologias alternativas, tais como a adsorção, que tem como vantagem ser um processo não intensivo no uso de energia ao contrário do hidrotratamento, que requer um alto consumo energético para a geração de hidrogênio.

O pré-tratamento de cargas de unidades de craqueamento catalítico através do uso de adsorventes é um tópico pouco explorado até os dias atuais, embora seja uma área de pesquisa relevante, já que essas unidades produzem correntes de hidrocarbonetos de alto valor agregado (notadamente o GLP e a nafta craqueada). A remoção de compostos nitrogenados básicos e de moléculas poli aromáticas além de melhorar o rendimento da unidade de craqueamento catalítico poderá proporcionar uma redução na taxa de formação de coque na superfície dos catalisadores dessa unidade, o que é bastante positivo, pois esses catalisadores são queimados na etapa de regeneração, gerando uma emissão de CO, CO_2 e material particulado, o que está sujeito a restrições devido as legislações ambientais em vigor em vários países no mundo.

CAPÍTULO 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 Seleção da matéria-prima

Para a realização dos estudos da presente tese utilizou-se um gasóleo de vácuo obtido de uma unidade industrial de destilação (carga real), pois essa é a principal carga de uma unidade de FCC (CERQUEIRA et al, 2008).

Decidiu-se não realizar qualquer tipo de estudo envolvendo gasóleos oriundos de unidades de coqueamento retardado (GOPK), pois essas cargas são notadamente instáveis, podendo escurecer e polimerizar ao longo do tempo, mesmo quando são armazenadas por poucas horas.

A amostra de gasóleo de vácuo utilizada no presente trabalho foi retirada na unidade de destilação U-1210 da Refinaria Duque de Caxias (REDUC) no dia 8 de agosto de 2013 por volta das 15:00 horas. A unidade encontrava-se com uma operação estável nesse dia. A composição da carga da U-1210 no dia que a amostra utilizada nessa tese foi retirada encontra-se na tabela 5. Observe que há uma predominância do petróleo Cabiúna (72,0%), que é um petróleo de referência da Bacia de Campos (RJ).

Tabela 5 :Composição da carga da unidade de destilação

Petróleo	(% volumétrico)
Barracuda P-43	10,9
Cabiúnas	72,0
Caratinga P-48	9,3
Espadarte Rio das Ostras	0,5
Roncador FPSO	7,3

3.2 Seleção dos materiais adsorventes

Optou-se em utilizar uma argila e uma sílica, pois esses são materiais adsorventes produzidos em larga escala e disponíveis comercialmente. Outro motivo pelo qual a argila e a sílica foram selecionadas refere-se a seus diâmetros de poros. Ambos os materiais são considerados mesoporosos, pois possuem um diâmetro de poro na faixa de 20-200 Angstroms, que é justamente a faixa esperada das moléculas que possuem o nitrogênio ou o enxofre como heteroátomos (BU *et al*, 2011).

3.2.1 Argila

A argila escolhida para o presente trabalho foi a "Tonsil CO-N", adquirida da empresa "Sud Chemie", que foi comprada pela empresa "Clariant". Essa argila foi utilizada em diversos estudos laboratoriais realizados no Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica da Universidade do Estado do Rio de Janeiro (LETPP/UERJ) e apresentou um desempenho adequado para a remoção de compostos nitrogenados no óleo diesel (CHIARO *et al*, 2011). A argila foi desenvolvida especificamente para a remoção de compostos nitrogenados presentes em frações leves ou médias de hidrocarbonetos.

3.2.2 Sílica

Um dos motivos que levaram à escolha da sílica como um dos materiais adsorventes é que ela já havia apresentado um bom desempenho em estudos realizados em escala de bancada para a remoção de compostos polares de nitrogênio presentes em destilados médios, como uma etapa de pré-tratamento ao processo de HDT (MIN *et al*, 1999).

A sílica selecionada é um material a base em silício e que não foi desenvolvida especificamente para o tratamento de hidrocarbonetos, sendo atualmente utilizada em diversas aplicações industriais, tais como a filtração de cerveja e tintas, e que pode ser adquirida por diversos fornecedores no mercado. Amostras similares de sílica foram testadas previamente e apresentaram um excelente desempenho em estudos com cargas ultra-viscosas realizados na Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ (SOUZA *et al*, 2011), onde tinha-se como objetivo avaliar a

remoção de compostos de nitrogênio e enxofre em amostras de um óleo marítimo comercial MF-280 (óleo com viscosidade igual a 280 cSt à 50 ^{o}C). Nesses experimentos, a amostra de MF-280 foi diluída em iso-octano para melhorar a fluidez e facilitar a transferência de massa para o adsorvente (sílica). A sílica utilizada nesse estudo preliminar foi fornecida pelo mesmo fabricante, a empresa "PQ Corporation", cuja página na "internet" é **http://www.pqcorp.com,** sendo do mesmo tipo e marca (LPV) da sílica utilizada na presente tese, embora sejam de lotes diferentes.

3.3 Procedimentos laboratoriais

Todos os experimentos realizados seguiram uma metodologia que é constituída de diversas etapas, descritas nos ítens subsequentes.

3.3.1 Secagem

Os materiais adsorventes selecionados para os ensaios de adsorção foram submetidos a uma secagem em estufa a 150ºC durante 1 hora antes de cada experimento realizado. Após essa etapa, os materiais adsorventes eram colocados em uma placa de Petri em um dessecador contendo sílica gel azul (esse tipo de sílica se torna roxa na presença de umidade). Em seguida, o dessecador era submetido a uma pressão absoluta de 40 mm Hg durante 30 minutos. Por fim, a amostra de material adsorvente era pesada em uma balança analítica.

3.3.2 Pesagem de gasóleo

O gasóleo utilizado em cada experimento foi pesado em balança analítica, sendo em seguida, adicionado o material adsorvente que havia sido previamente seco conforme o item anterior. A mistura gasóleo + adsorvente era mantida no interior do erlenmeyer com uma tampa esmerilhada recoberta com teflon.

3.3.3 Aquecimento e agitação

Os experimentos de adsorção foram realizados em sistemas submetidos a temperaturas e velocidades de agitação constantes, o que constitui um exemplo de "banho finito" ou "banho de agitação". A temperatura foi controlada através de um banho de silicone. Os erlenmeyers contendo as amostras de gasóleo e os materiais adsorventes ficavam totalmente imersos no banho de silicone, evitando assim a formação de gradientes de temperaturas. Utilizou-se uma frequência de agitação constante de 150 RPM (ou 2,58 Hz). Estudos prévios (JUNIOR, 2007) indicaram que essa é a velocidade de agitação ideal para estudos de adsorção envolvendo hidrocarbonetos, já que velocidades maiores não aumentam a taxa de remoção de compostos nitrogenados e sulfurados. Caso a velocidade aumente muito além desse limite estabelecido, há a possibilidade do material adsorvente ser projetado nas paredes do erlenmeyer, prejudicando a transferência de massa. Para velocidades menores, pode haver uma dificuldade na etapa de transferência de massa do filme externo à superfície da partícula de adsorvente, pois é necessário que o regime seja turbulento e não laminar de modo a maximizar a transferência de massa. A figura 15 ilustra o aparato utilizado para a realização dos "banhos de agitação".

Figura 14 : Banhos de aquecimento com silicone utilizado na tese (SOUZA, 2014).

3.3.4 Análise textural

Essa análise foi realizada no equipamento ASAP 2020 da Micrometrics, sendo determinada a área específica, o tamanho e volume do poro a partir da isoterma de adsorção/dessorção de N_2 a 77 K. Esse equipamento apresenta 5% de erro. As amostras foram tratadas a 350°C e 5 mm Hg por 60 minutos para a remoção de impurezas presentes na superfície (SILVA, 2012).
Posteriormente, a temperatura foi elevada para 350°C e o sistema foi mantido nessa condição por aproximadamente 14 h. Após o sólido ser tratado, as isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram determinadas a -196°C. A área específica foi obtida a partir do método BET e o volume e o diâmetro de poros pelo método BJH. As análises foram realizadas no laboratório LETPP/UERJ.

3.3.5 Determinação de enxofre e nitrogênio totais

Utilizou-se um analisador MULTI EA 5000 da Analytikjena para a determinação de enxofre e nitrogênio total presentes na carga original e nas amostras geradas de acordo com as metodologias descritas nas normas ASTM D-5762-11 para o nitrogênio e ASTM D-5453-08b para o enxofre.

3.3.6 Análise do teor de aromáticos

Para analisar o teor dos hidrocarbonetos aromáticos do gasóleo, utilizou-se a cromatografia em fluido supercrítico (CFS), que é uma técnica desenvolvida pela CENPES e tem se mostrado adequada à determinação hidrocarbonetos aromáticos em frações de petróleo destiladas sob vácuo (ALBUQUERQUE *et al*, 1999). Utilizou-se o equipamento da Hewlett-Packard modelo G 1205A, constituído por bomba de fluido supercrítico, forno de colunas e detectores FID e UV (modelo 1040). Foram utilizadas duas colunas de sílica (modelo "HP group separation", 250 X 4.6 mm). O fluido supercrítico (dióxido de carbono) foi bombeado com o seguinte gradiente de fluxo: até 3 min. – 1,5 mL.min.$^{-1}$; de 3 a 27 min. – de 1,5 a 2,7 mL.min.$^{-1}$ (gradiente linear); de 27 a 30 min. – 2,7 mL.min.$^{-1}$. A pressão de CO_2 na saída das colunas foi ajustada em 230 bar e a temperatura do forno, a 35°C.

3.3.7 Análise de resíduo de Cabono Ramsbotton

A análise de Resíduo de Carbono Ramsbotton é descrita na norma ASTM D524. Quando uma amostra de óleo é queimada na ausência de ar, o óleo pode se volatilizar completamente ou deixar uma quantidade variável de resíduos de carbono. Isso é conhecido como resíduo de carbono, teor de carbono ou teor de cinzas no óleo. Tecnicamente, o teor de carbono de um óleo é o carbono fixo, mas o seu resíduo obtido através do teste de carbono é referido como o teor de carbono. O resíduo de carbono não indica um valor real para a formação de coque, mas um valor relativo à sua formação (SCHMIDT, 1985). Ou seja, quanto maior o resíduo de carbono, maior a tendência à formação de coque.

3.3.8 Análises de TPD de amônia

As análises do ensaio de TPD (dessorção por temperatura programada) de amônia foram realizadas em uma unidade de teste acoplada a um espectrômetro de massa Balzers com quadrupolo Prisma QMS 200 sendo acompanhada a relação massa/carga m/z =15 para NH_3. Para a realização dessa análise, utilizou-se 0.1g de amostra, que foi seca a $500^oC.h^{-1}$ com taxa de aquecimento de $10^oC.min.^{-1}$ (TROMBETTA *et al*, 2000). Após resfriamento do reator a 100^oC, a amostra sofreu adsorção de 4% NH_3/He nessa temperatura por 30 minutos. Em seguida, foi realizada purga no reator com gás inerte He puro por aproximadamente 1 hora. A dessorção termo programada ocorreu em fluxo de He puro até a temperatura de 500^oC a taxa de $10^oC.min.^{-1}$. As vazões de todos os gases e misturas gasosas utilizadas foram de 60 $mL.min.^{-1}$.

3.3.9 Avaliação do desempenho das carga em unidades ACE

Os gasóleos tratados pelo processo de adsorção em sílica e argila foram submetidos a uma unidade de leito fluidizado ACE, utilizada anteriormente para simular o desempenho de uma unidade de FCC (VIEIRA *et al*, 2004).

Os testes foram realizados em um reator de aço inox a 535^oC e pressão atmosférica. A alimentação do reator foi constituída por um fluxo constante de 40 $mL.min.^{-1}$ de nitrogênio, que foi o gás responsável pela fluidização do leito catalítico e de 1.25 $g.min.^{-1}$ de carga. Os testes foram

realizados com 9 g de catalisador a fim de se obter um tempo de contato similar ao obtido em um "riser" de FCC. Utilizou-se catalisadores de equilíbrio, que são catalisadores que foram utilizados previamente em unidades industriais de FCC. Os tempos de injeção foram modificados para obter uma CTO (razão catalisador / óleo) de 5, 6, 7 e 8. Após a etapa de craqueamento catalítico, os efluentes líquidos foram condensados em um banho 50 % água e 50 % etileno-glicol à -15°C e coletados em um reservatório. Os incondensáveis (C_1 a C_4) foram recolhidos em um frasco contendo água, sendo deslocada para outro frasco localizado sobre uma balança para determinar a massa de gás gerada. Esse efluente gasoso foi analisado em um cromatógrafo Agilent 7890 equipado com dois detectores de condutividade térmica e duas colunas: uma Porak (20% sebaconitrila/80% chromosorb PAW Q) e uma peneira molecular, ambas mantidas a 50 ^{o}C. (CAEIRO *et al*, 2007).

O efluente líquido foi analisado por uma destilação simulada com um cromatógrafo de gás modelo AGILENT 7890, usando uma coluna tipo HP-1 de metil silicone e um detector por ionização de chama.

Após a etapa de reação, o catalisador coqueado foi aquecido à 685 ^{o}C na presença de ar sintético, gerando CO e CO_2. Desse modo, foi possível quantificar a massa de coque gerada através da conversão de todo CO residual a CO_2 em um conversor catalítico, que é um reator contendo Pt/SiO_2 operado a 535°C. A quantidade total de CO_2 gerada foi analisada através de espectroscopia de infravermelho com um analisador de gás modelo SERVOMEX 1440 (GRAÇA *et al*, 2011).

3.3.10 Testes de adsorção em leito fixo

Para os testes em leito fixo, foi utilizada uma coluna de aço inox com 2,54 cm de diâmetro e 24,0 cm de altura. O controle de temperatura foi realizado através de uma seção de aquecimento com 20 cm de altura com um termopar interno utilizado para monitorar a temperatura ao longo do leito (SILVA, 2012). A coluna foi empacotada com o adsorvente selecionado. Após a montagem do sistema, o adsorvente foi pré-tratado com um fluxo de nitrogênio à 150°C por uma hora. A coluna foi alimentada em sentido ascendente com uma bomba modelo Aldos. Os testes foram realizados a 80°C e 150°C. Após o início do teste, foram recolhidas aproximadamente 4mL de amostras em

intervalos de tempo pré-definidos. A figura 16 ilustra a unidade de bancada utilizada nos testes em leito fixo.

Figura 15 : Leito de adsorção (SOUZA, 2014)

O controle de temperatura foi realizado através de uma manta de aquecimento com 20 cm de altura, envolta ao longo da coluna, que possuía um fosso por onde foi introduzido um termopar para o monitoramento da temperaturano leito de adsorção, conforme o esquema apresentado na figura 17.

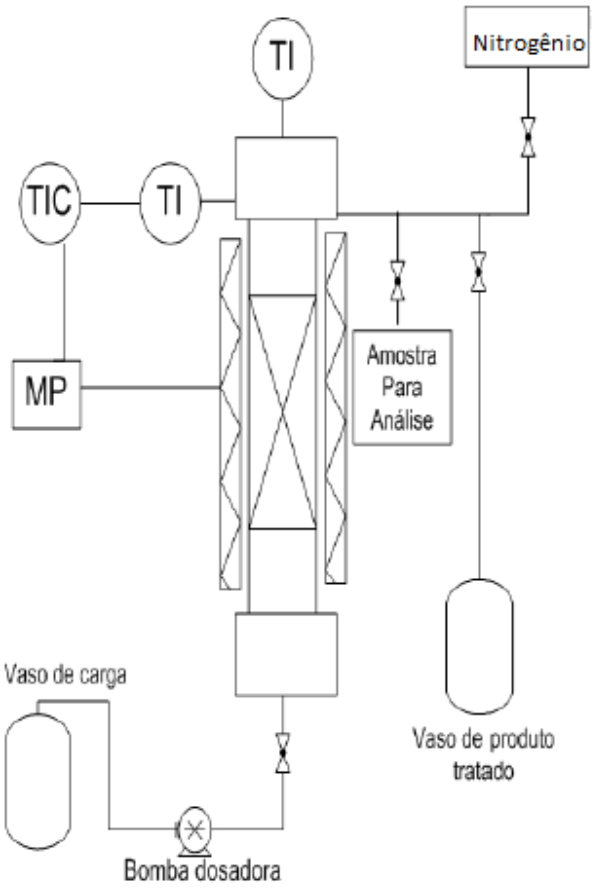

Figura 16: Malha de controle de temperatura do leito de adsorção

Nesses testes, variou-se a temperatura e a velocidade espacial (LHSV) até o estabelecimento do equilíbrio onde a concentração de compostos nitrogenados na entrada era igual a concentração de compostos nitrogenados na saída da coluna.

A porosidade do leito (ε) representa a fração de vazios dentro da coluna preenchida com o adsorvente. Pode ser estimada através da densidade de empacotamento do leito (ρ_e) e da densidade aparente do material adsorvente (ρ_a), que pode ser obtida na ficha de especificação do fornecedor dos materiais.

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho\ (empacotamento)}{\rho\ (aparente)} \quad (7)$$

A tabela 6 apresenta os dados experimentais das colunas utilizadas na obtenção das curvas de ruptura em sílica e argila. A porosidade do leito foi calculada através da equação 24. A densidade aparente dos materiais adsorventes é apresentada na tabela 10 do capítulo 5 (Resultados e Discussões). A densidade de empacotamento pode ser calculada através da massa de adsorvente utilizada nos leitos fixos, que está apresentado no Anexo B (Dados Experimentais) e das dimensões das colunas utilizadas nesses leitos (área da base x comprimento do leito).

Tabela 6 : Condições operacionais das curvas de ruptura

Adsorvente	Sílica	Argila
Vazão de alimentação ($ml.cm^{-1}$)	1,26	1,27
Porosidade do leito	0,27	0,41
Diâmetro da coluna (cm)	2,54	2,54
Comprimento da coluna (cm)	20	20

Foram realizados experimentos para a obtenção das curvas de ruptura com dois patamares de temperatura: 80°C e 150°C. Decidiu-se utilizar essa faixa de temperatura, pois 80°C havia sido o patamar inferior de temperatura utilizado nos experimentos cinéticos e de equilíbrio. A temperatura de 150°C foi escolhida, pois essa era a temperatura máxima possível que podia ser obtida com o controle de temperatura utilizado da coluna.

3.3.11 Análise por espectrometria de massas de alta resolução

As amostras obtidas ao longo das curvas de ruptura (leito fixo) do gasóleo tratado com argila e sílica nas temperaturas de 80°C e 150°C e uma amostra do gasóleo de vácuo em estado bruto foram analisadas em um equipamento FT-ICR MS modelo 9.4 T Solarix da Bruker Daltonics (Bremen, Germany) do Núcleo em Competências de Química do Petróleo da Universidade Federal do Espírito Santo. Utilizou-se uma fonte de ionização com "eletrospray" positivo (ESI (+)). Foram analisadas as amostras recolhidas das curvas de ruptura para os tempos iguais a 60, 180, 240 e 420 minutos.

3.4 Método de programação linear

Existem diversos casos na indústria onde métodos de programação linear foram utilizados com sucesso, gerando ganhos econômicos expressivos, de modo a determinar o ponto operacional de maior lucratividade (LINS *et al*, 2006).

Para estimar o ganho obtido com o aumento de rendimento na unidade de FCC devido à remoção dos compostos nitrogenados básicos e dos compostos precursores de coque, utilizou-se o "software" de programação linear "Aspen PIMS" ("Process Industry Modeling System"), que é um "software" comercial da empresa "Aspentech" através do qual os processos produtivos de uma refinaria podem ser modelados e otimizados, maximizando o lucro da refinaria como um todo. Os planos de produção gerados no PIMS podem variar em duração, mas são tipicamente gerados por semana, mês ou ano.

O PIMS permite que a modelagem do processo seja feita considerando-se a seleção dos óleos crus que irão compor a carga da unidade, misturas de petróleos, preços das cargas, preços dos produtos finais, especificações dos produtos, rendimentos das unidades e etc. Tal modelagem é feita em planilhas de "Excel" que possuem interface com o PIMS (FROÉS *et al*, 2006).

3.5 Planejamento experimental

Com base nos dois materiais adsorventes selecionados (argila e sílica) foi realizado um planejamento de experimentos a fim de identificar o efeito das variáveis operacionais no desempenho do processo de adsorção. Foram escolhidas duas variáveis operacionais, a temperatura e a relação mássica gasóleo/adsorvente.

3.5.1 Temperatura

Escolheu-se a temperatura como uma variável de processo, tendo sido selecionado o patamar inferior em 80°C, pois essa é a temperatura típica de armazenamento do gasóleo de vácuo que é enviado para as unidades de FCC.

Como patamar superior, decidiu-se utilizar a temperatura de 120ºC, já que se observou que nessa temperatura a viscosidade do gasóleo é de 5,371 mm^2/s (tabela 9), sendo da mesma ordem de grandeza da viscosidade de um óleo diesel típico.

3.5.2 Relação mássica material adsorvente/gasóleo

Para avaliar a quantidade adsorvida no equilíbrio termodinâmico, foram utilizadas sete relações mássicas adsorvente/gasóleo, que variaram da faixa de 0,08 a 0,75. Assim sendo, as relações mássicas adsorvente/gasóleo utilizadas foram: 0,08; 0,15; 0,25; 0,37; 0,50; 0,61 e 0,75.

Essas mesmas relações mássicas foram utilizadas anteriormente em estudos envolvendo a adsorção de compostos nitrogenados em frações de hidrocarbonetos médios (WALLACE, 2014).

3.5.3 Seleção das condições operacionais

Com base nas faixas de temperaturas escolhidas e nas relações mássicas de material adsorvente/gasóleo selecionadas, foi proposta uma matriz de experimentos para as isotermas de equilíbrio termodinâmico, que está apresentada na tabela 7. Considerou-se como ponto central a temperatura de 100ºC. Realizaram-se ensaios em triplicata nessa temperatura a fim de avaliar a variabilidade dos dados experimentais.

Tabela 7 : Matriz de experimentos para as isotermas de equilíbrio

relação mássica ads/gasóleo	adsorvente	T (ºC)	Número de experimentos
0.74	argila	80	1
0.61	argila	80	1
0.50	argila	80	1
0.37	argila	80	1
0.25	argila	80	1
0.15	argila	80	1
0.07	argila	80	1
0.74	argila	100	3
0.61	argila	100	3
0.50	argila	100	3
0.37	argila	100	3
0.25	argila	100	3
0.15	argila	100	3
0.07	argila	100	3
0.74	argila	120	1
0.61	argila	120	1
0.50	argila	120	1
0.37	argila	120	1
0.25	argila	120	1
0.15	argila	120	1
0.07	argila	120	1
0.74	sílica	80	1
0.61	sílica	80	1
0.50	sílica	80	1
0.37	sílica	80	1
0.25	sílica	80	1
0.15	sílica	80	1
0.07	sílica	80	1
0.74	sílica	100	3
0.61	sílica	100	3
0.50	sílica	100	3
0.37	sílica	100	3
0.25	sílica	100	3
0.15	sílica	100	3
0.07	sílica	100	3
0.74	sílica	120	1
0.61	sílica	120	1
0.50	sílica	120	1
0.37	sílica	120	1
0.25	sílica	120	1
0.15	sílica	120	1
0.07	sílica	120	1
total de experimentos			70

Utilizou-se um tempo total de 7 horas para cada experimento após o que foram retiradas alíquotas da suspensão com seringa usando um filtro Millipore. Nos experimentos cinéticos, as amostras foram retiradas a cada hora em intervalos de tempo pré-definidos: 30, 60, 120, 180, 240, 300 e 420 minutos. A tabela 8 mostra a matriz de experimentos para os ensaios cinéticos.

Tabela 8 : Matriz de experimentos para os ensaios de cinética

relação mássica adsorvente/gasóleo	tipo de adsorvente	T (°C)	número de experimentos	número do experimento
0.15	argila	80	1	71
0.15	argila	100	1	72
0.15	argila	120	1	73
0.15	sílica	80	1	74
0.15	sílica	100	1	75
0.15	sílica	120	1	76
número total de experimentos cinéticos			6	

3.6 Tratamento dos dados

A quantidade de contaminantes adsorvido q_e ($mg.g^{-1}$) foi calculada conforme a equação 8.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_a} \qquad (8)$$

Onde C_o é a concentração inicial de adsorvato na fase fluida, C_e é a concentração de adsorvato na fase fluida no equilíbrio, V o volume da fase fluida e m_a a massa de Adsorvente. Os valores de C_o, V e m_a são conhecidos. O valor de C_e foi obtido através da análise de nitrogênio total (item 3.3.5). Desse modo, foi possível calcular o valor de contaminante retido pelo adsorvente q_e .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização do gasóleo, dos materiais adsorventes e do catalisador

A tabela 9 apresenta um resumo com os resultados das análises de destilação, densidade, viscosidade, teor de nitrogênio básico, nitrogênio total e a composição de aromáticos do gasóleo obtida através de cromatografia com fluido supercrítico para a caracterização do gasóleo utilizado no presente trabalho. As normas utilizadas na caracterização da carga estão indicadas na própria tabela com exceção da cromatografia por fluido supercrítico, que foi descrita detalhadamente no capítulo "Metodologia experimental".

Tabela 9 : Caracterização do gasóleo

Ensaios	Resultados	Unidades
Densidade 20 °C / 4 °C (ASTM 4052/11)	0,9268	($g.cm^{-3}$)
Enxofre total	6134	($mg.kg^{-1}$)
Nitrogênio total	2535	($mg.kg^{-1}$)
Nitrogênio básico (UOP-269)	616	($mg.kg^{-1}$)
Hidrocarbonetos saturados	55,2	(%)
Hidrocarbonetos aromáticos	44,8	(%)
Resíduo de Carbono ASTM D189	0,16	(%)
Viscosidade (ASTM D-445/12)	97,25 40°C 14,55 82°C 8,62 100°C 5,37 120°C	($mm^2.s^{-1}$)
Destilação ASTM D1160 (%)	(°C)	(%)
	319	5
	355,7	10
	373,3	20
	398	30
	412,8	40
	428,8	50
	438,8	60
	452	70
	465,1	80
	490	85
	500,7	90
	516,6	95
	537,5	PFE

O teor de nitrogênio básico corresponde a 24 % do teor de nitrogênio total, que é um valor usual encontrado em gasóleos.

A curva de destilação apresentada na tabela 9 indica que o T 95 % (temperatura correspondente à 95 % da faixa de destilação) do gasóleo é de 516,6 ^{o}C, o que mostra que essa gasóleo é muito mais pesado que o diesel com 10 ppm de enxofre (diesel S-10) comercializado atualmente no Brasil, que apresenta T 95 % igual a 370°C.

É possível comparar o gasóleo descrito na tabela 9 com outras cargas utilizadas em estudos sobre o impacto da remoção de compostos nitrogenados em reações de hidrotratamento e hidrocraqueamento envolvendo o uso de cargas reais. Observa-se que o gasóleo usado nesta tese comparado com a carga usada em SAU *et al* (2005) possui uma maior densidade (926,8 contra 895,8 kgf/cm²), um maior teor de aromáticos (44,8 contra 33,4 %) e um teor de nitrogênio total quase três vezes maior (2.535 contra 885 ppm). Portanto, a carga descrita na tabela 9 é mais refratária que a carga utilizada por SAU *et al* (2005).

A tabela 10 apresenta as principais características texturais da argila e da sílica utilizadas no presente trabalho

Tabela 10 : Caracterização dos adsorventes

Amostra	Área específica ($m^2\ g^{-1}$)[a]	Volume de poros ($cm^3\ g^{-1}$)	Diâmetro médio de poros (Angstroms)	Porosidade (adimensional)	Densidade real ($g.mL^{-1}$)[b]	Densidade de sítios ácidos ($\mu mol\ g^{-1}$)[c]
Sílica	569	0,758	52,4	0,59	1,937	4,1
Argila	276	0,333	61,5	0,40	2,040	341

[a]calculada usando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller); [b] obtido através de picnometria com Hélio (ASTM D-4892) ; [c] obtido por TPD (dessorção por temperatura programada) de amônia

Os resultados da tabela 10 indicam que a área BET e o volume total dos poros da sílica são duas vezes maiores do que os da argila.

A figura 17 e 18 ilustram as isotermas de adsorção de nidtrogênio para a argila e sílica respectivamente.

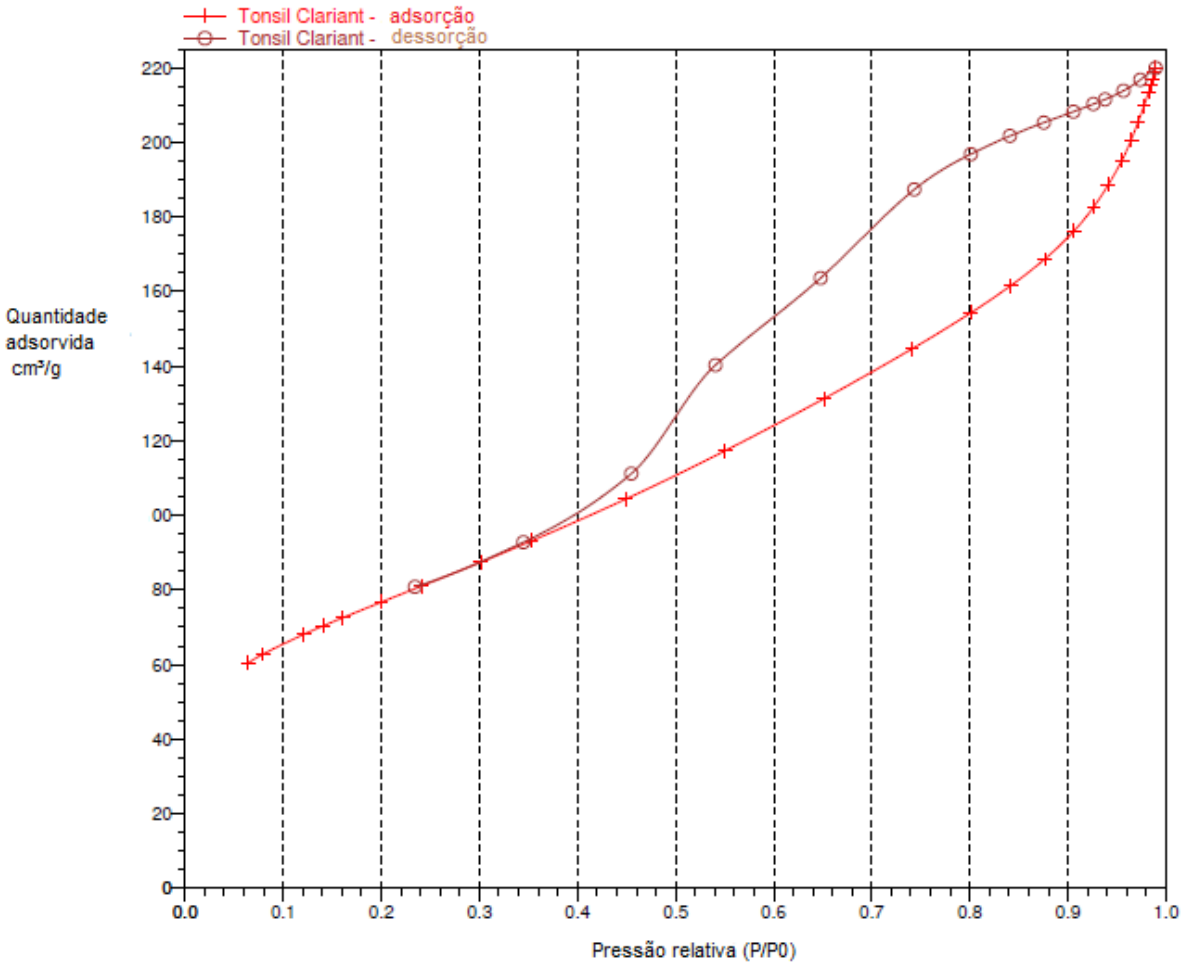

Figura 17 : Isoterma de adsorção de nitrogênio para a argila

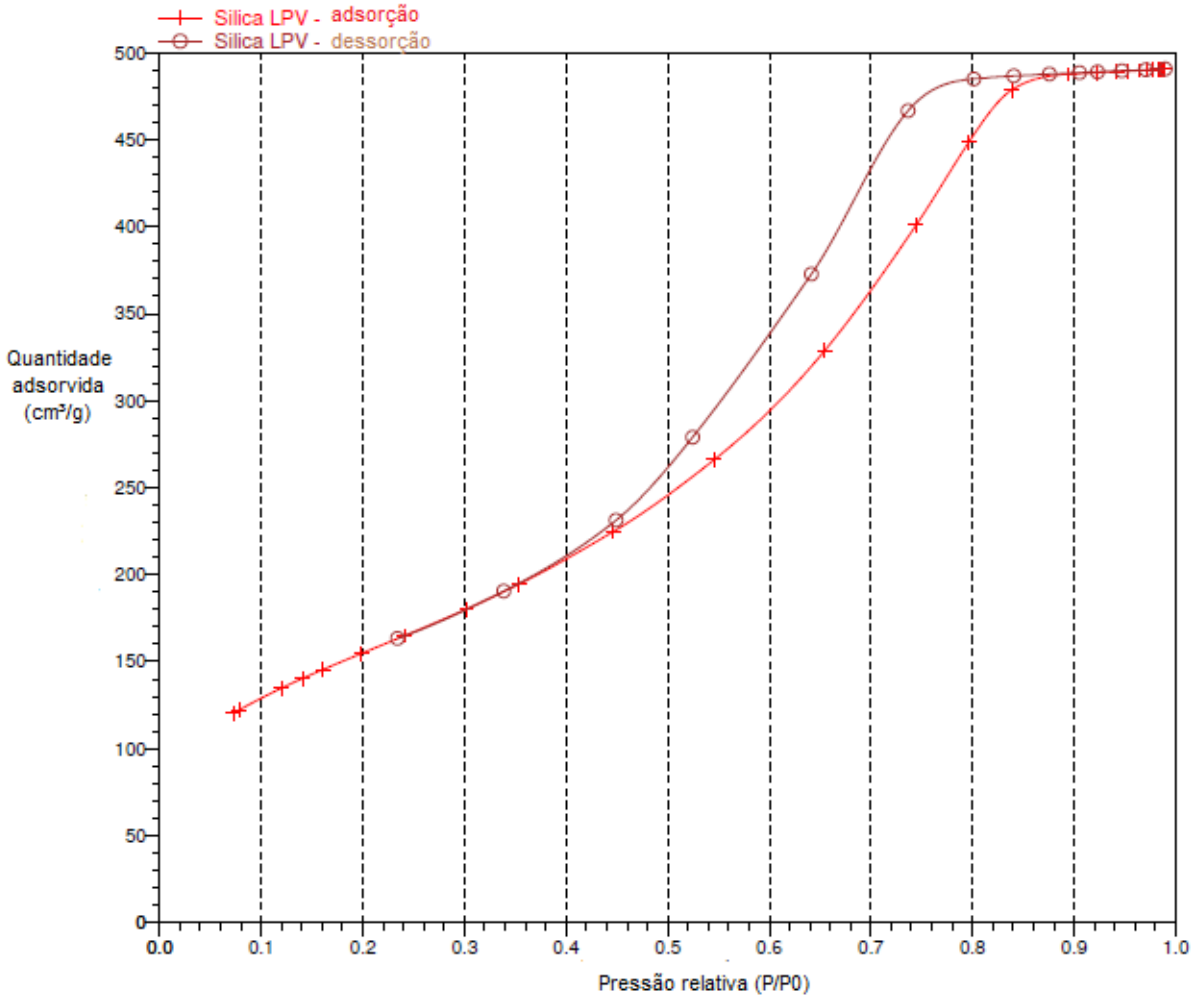

Figura 18 : Isoterma de adsorção de nitrogênio para a sílica

As amostras de argila e sílica apresentam isotermas do tipo IV, característico de sólidos mesoporosos. Na amostra de sílica, verifica-se o preenchimento dos mesoporos por condensação capilar e uma contribuição da área externa, o que pode ser considerada desprezível para a adsorção. Na isoterma da argila não foi verificada a cobertura completa da multicamada (ROUQUEROL *et al*, 2014).

As figuras 19 e 20 mostram a variação dos volumes dos poros em função dos diâmetros médios desses poros, para a argila e sílica, respectivamente.

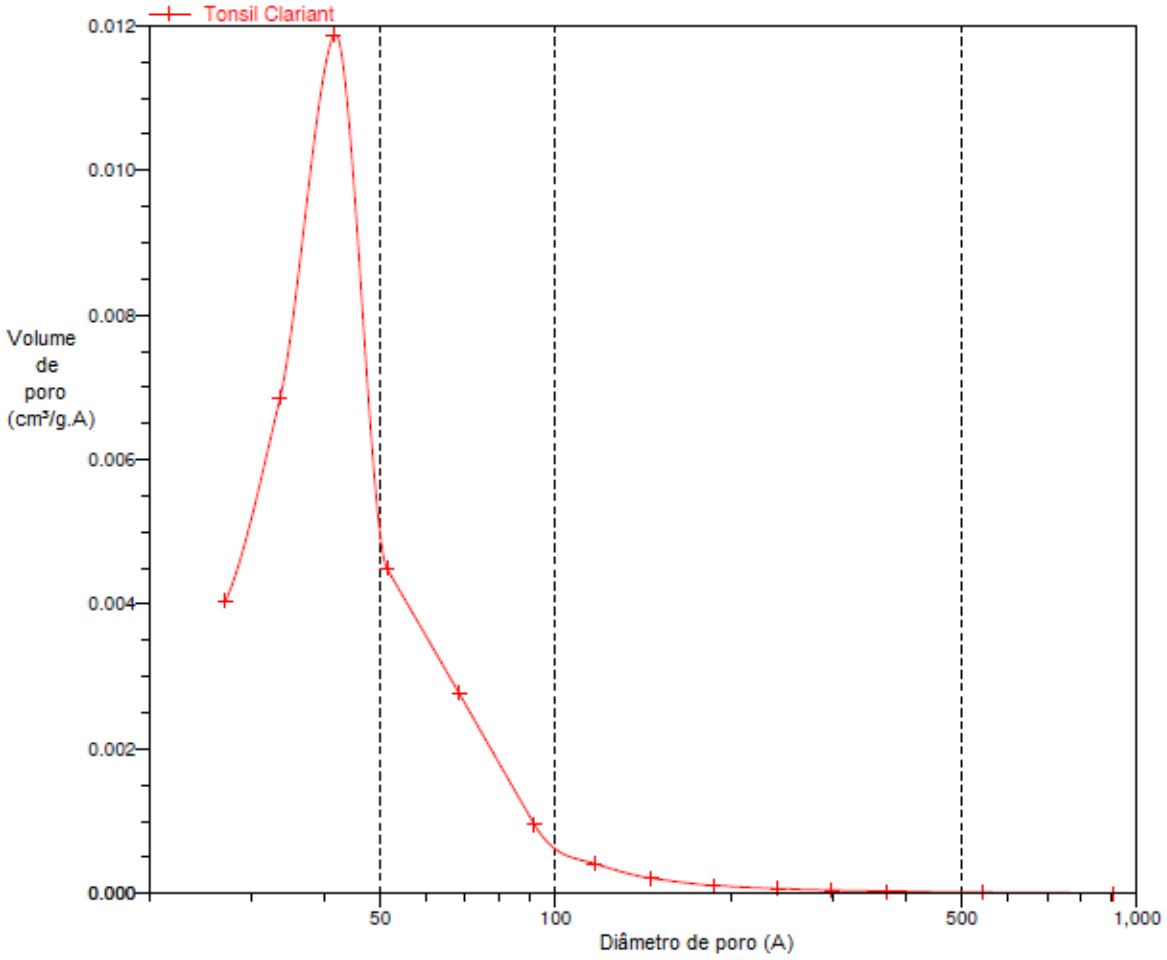

Figura 19 : Variação do volume do poro em função do diâmetro para a argila

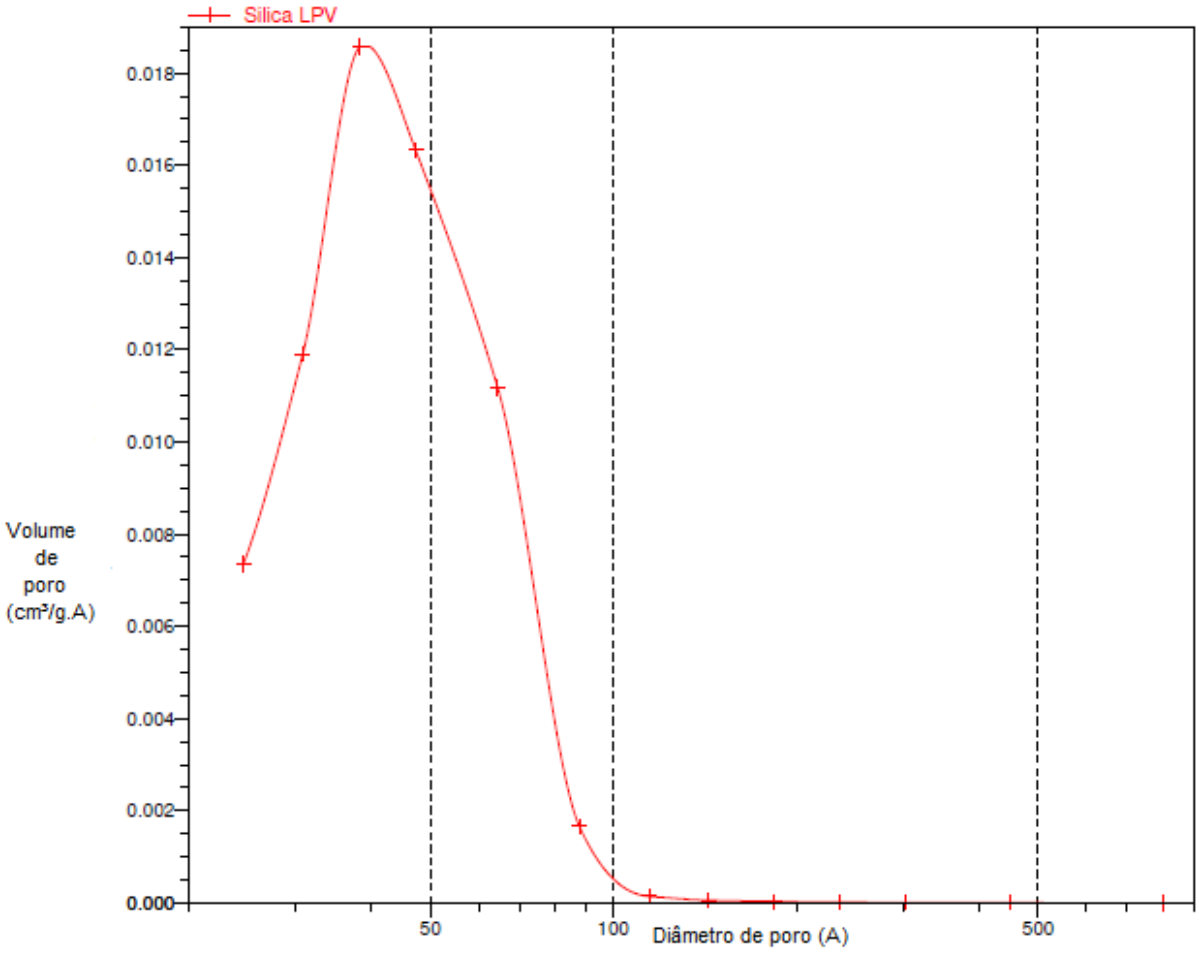

Figura 20 : Variação do volume do poro em função do diâmetro para a sílica

A distribuição de tamanho de poros foi calculada através do método BJH (BARRET *et al*, 1951). Ambos os materiais apresentam uma distribuição de poros semelhantes, na faixa de 20 a 100 Angstrons.

A acidez da argila utilizada na presente tese é muito superior a da sílica, como pode ser constatado pela quantidade de sítios ácidos (tabela 10), sendo o seu valor superior à acidez de argilas encontradas em seu estado natural e utilizadas em estudos publicados na literatura técnica (AL SAWALHA *et al*, 2011), que oscilaram na faixa de 29 à 59 µ mols.g^{-1}, o que evidencia a eficácia do tratamento ácido ao qual foi submetida essa argila durante o seu processo de fabricação. O valor de acidez da sílica apresentado na tabela 10 é similar ao valor encontrado em outras sílicas estudas anteriormente (AL SAWALHA, 2004).

As figuras 21 e 22 ilustram os sinais obtidos através dos ensaios de TPD (dessorção por temperatura programada) de NH_3.

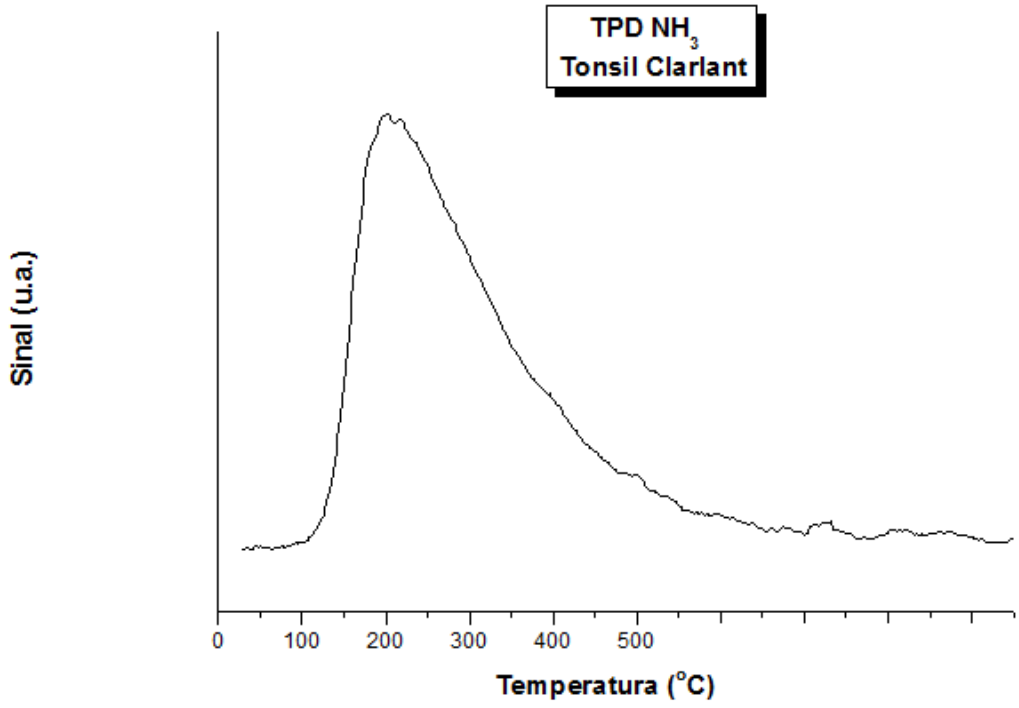

Figura 21 : Perfil de TPD de NH3 para a argila

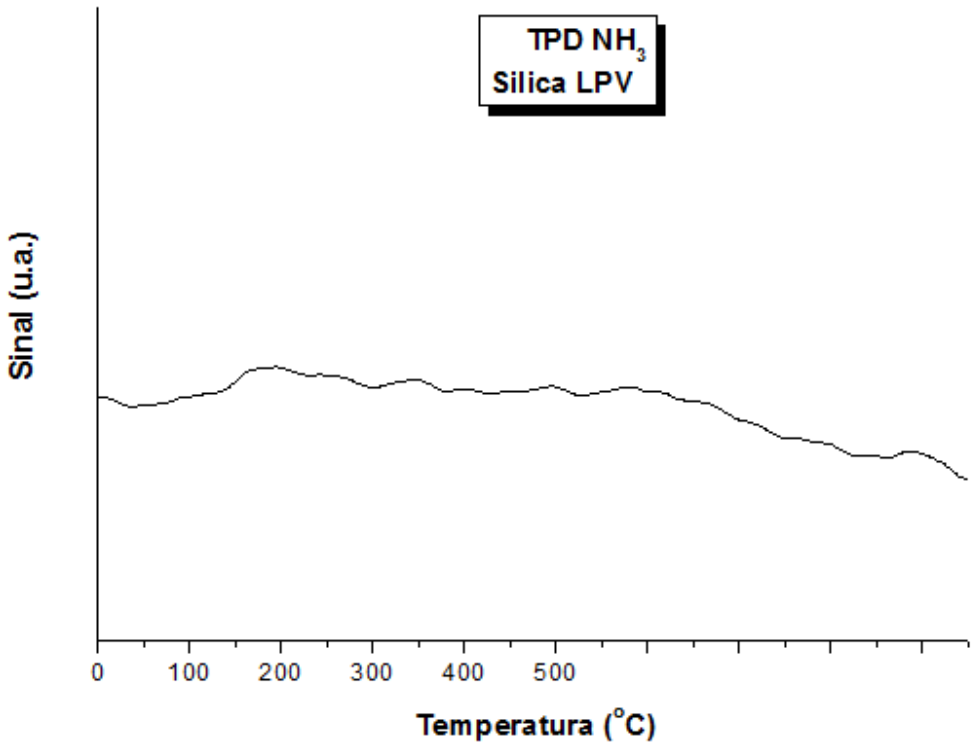

Figura 22 : Perfil de TPD de NH3 para a sílica

É possível observar que a dessorção ocorre em temperaturas superiores a 150°C para a argila, enquanto na sílica praticamente não ocorre dessorção de amônia, pois a concentração de sítios ácidos é muito baixa em sua superfície (tabela 10).

A composição química da sílica e da argila obtida através de técnica de difração de raio-x está apresentada na tabela 11.

Tabela 11 : Composição química elementar dos adsorventes

Teor Mássico (%)	Argila	Sílica
Si	34,0	47,0
Al	8,6	
Fe	2,5	
Mg	2,3	
O	50,7	52,9
outros	1,9	0,1

Os resultados apresentados na tabela 11 ilustram que ambos os adsorventes são compostos essencialmente de óxido de silício (SiO_2). A diferença básica entre os dois é que a argila possui átomos de Alumínio inseridos em sua matriz de óxido de silício, o que confere acidez à sua superfície.

4.2 As curvas cinéticas de adsorção

As curvas cinéticas para a argila e sílica estão apresentadas nas figuras 23 e 24, respectivamente. Para o levantamento de ambas as figuras, utilizou-se uma relação mássica adsorvente/gasóleo igual a 0.15.

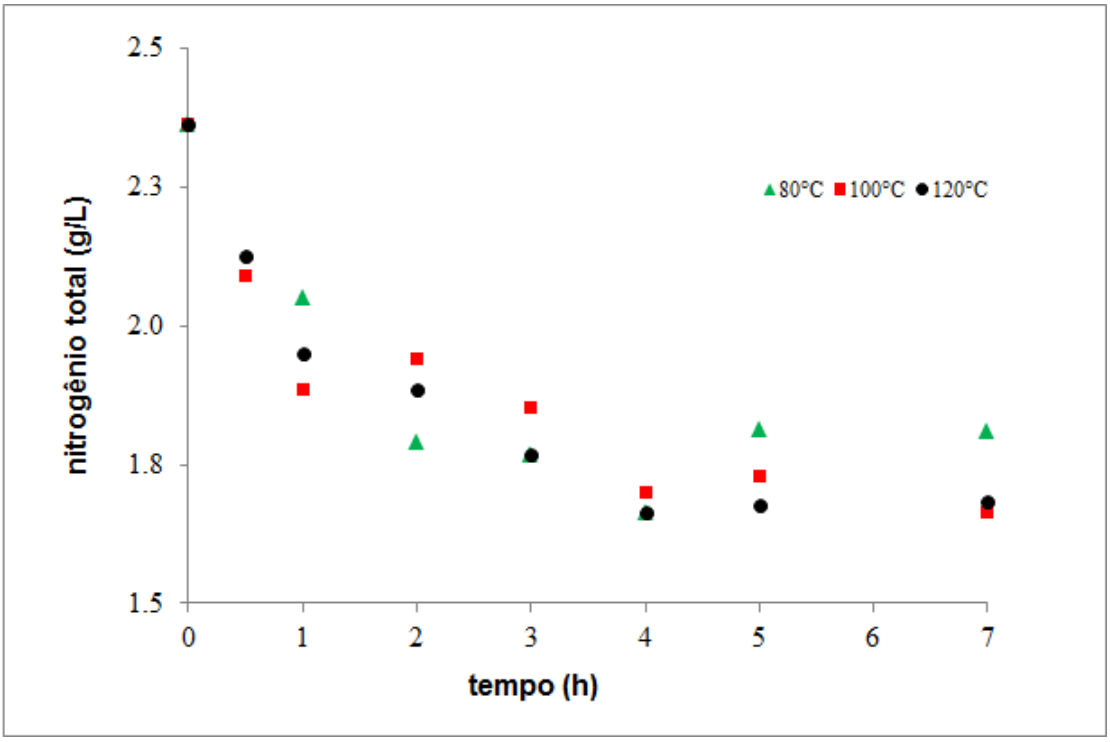

Figura 23 : Cinética de adsorção do nitrogênio total da argila

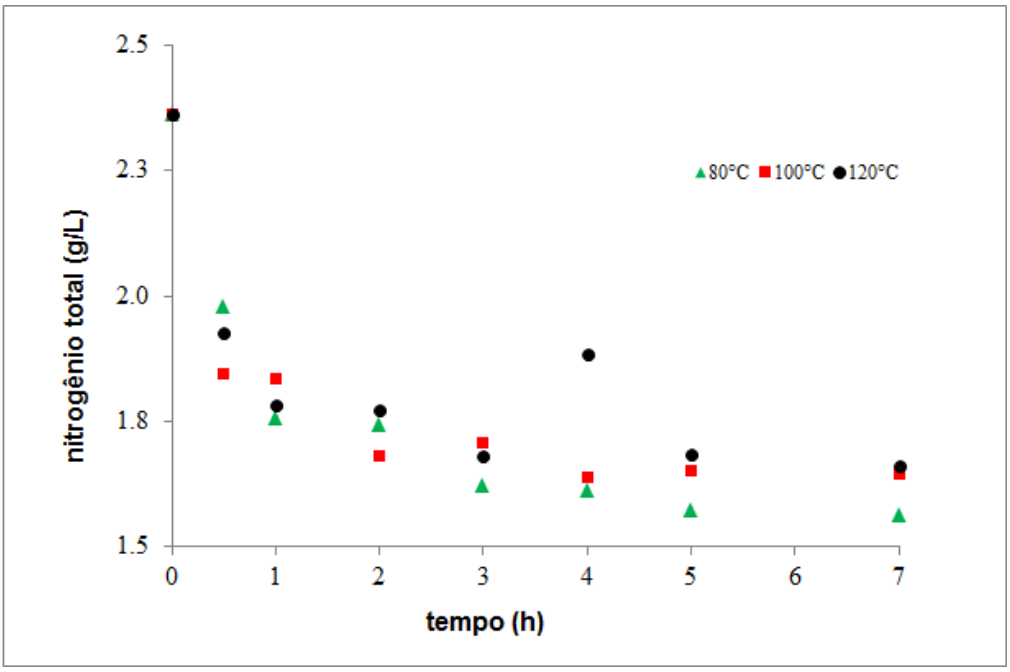

Figura 24: de adsorção do nitrogênio total da sílica

As duas curvas cinéticas foram reunidas em um único gráfico, mostrado na figura 25.

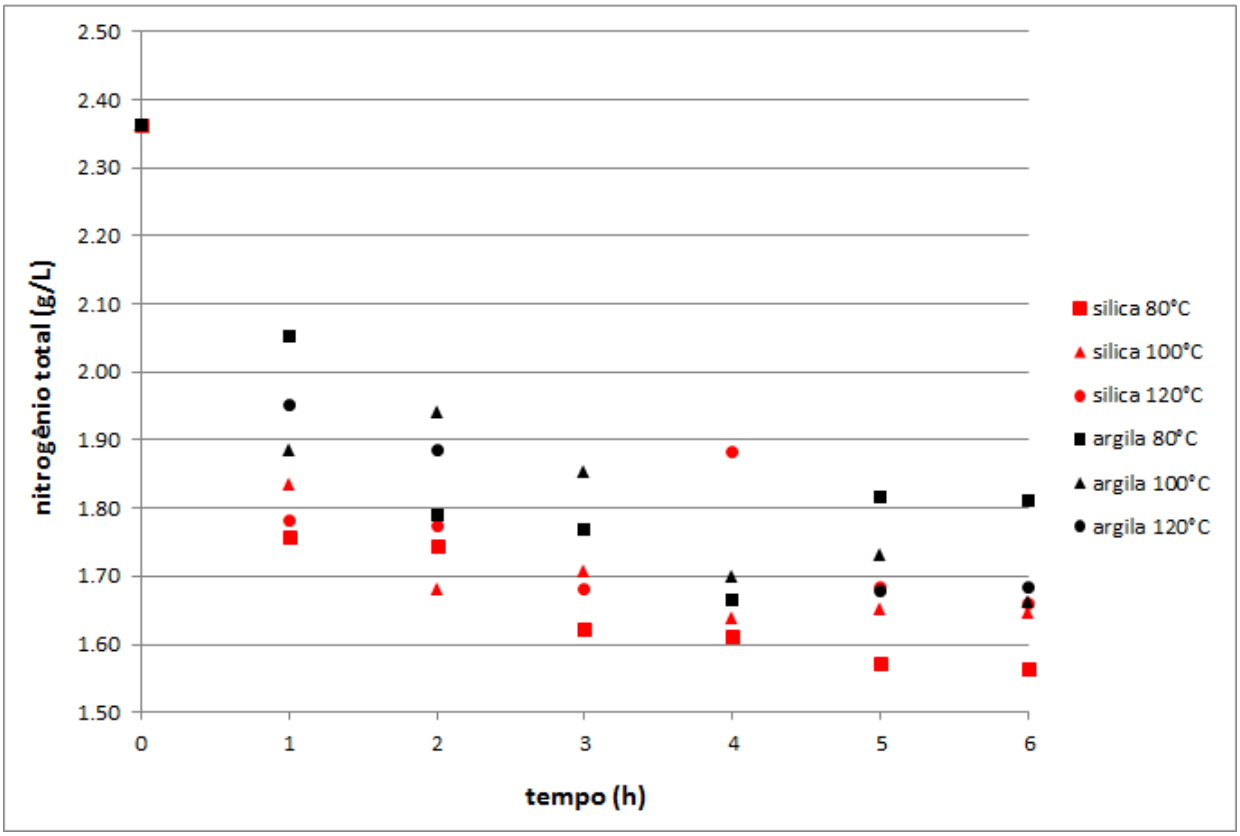

Figura 25 : Cinética de adsorção do nitrogênio total em argila e sílica

A partir dos dados apresentados na figura 25, é possível constatar que nas condições operacionais utilizadas, a remoção de compostos nitrogenados é maior para a sílica (pontos em vermelho) do que para a argila (pontos em preto), pois o teor de nitrogênio total das amostras de gasóleo tratadas com sílica fica em um patamar nitidamente abaixo do teor de nitrogênio total das amostras tratadas com argila.

O tempo para atingir o estado estacionário é de aproximadamente 3 horas para a sílica e 4 horas para a argila após o início dos experimentos.

Uma importante conclusão que pode ser feita a partir dos resultados apresentados nas figuras 23 e 24 é que a remoção de compostos nitrogenados da amostra de gasóleo de vácuo pode ser conduzida a 80°C ainda que nesta temperatura o gasóleo apresente viscosidade igual a 14,55 cSt (tabela 1), que é um valor aproximadamente 7 vezes maior que a de um óleo diesel na mesma temperatura (AWORANTI *et al*, 2012). Outra importante conclusão é que os dados apresentados nas figuras 23 e 24 indicam que há uma remoção de 29 % dos compostos nitrogenados para a

argila a 120°C e 34 % para a sílica a 80°C. Esses resultados podem ser comparados com resultados publicados anteriormente na literatura técnica especializada (WEN *et al*, 2010), onde utilizou-se carvão ativo no tratamento de uma carga modelo de diesel contendo moléculas de quinolina, indol e carbazol, representando os compostos nitrogenados. Nesse estudo, observou-se uma remoção de 90 % dos compostos nitrogenados. Ou seja, é possível remover compostos nitrogenados totais do gasóleo de vácuo, que é considerada uma carga pesada, do mesmo modo que é feito tradicionalmente com o diesel, que é considerada uma carga média, ainda que se obtenha uma menor taxa de remoção desses tipos de compostos.

A figura 26 mostra que a remoção de hidrocarbonetos aromáticos é maior para a sílica do que a argila durante praticamente todo o intervalo de tempo considerado a 80°C e relação mássica adsorvente/gasóleo 0,15. O teor desses compostos no gasóleo tratado com sílica fica num patamar nitidamente inferior (42,5 %) do que o gasóleo tratado com a argila (43,0 %). As barras indicam o erro médio do método ($\pm$ 2,0 %).

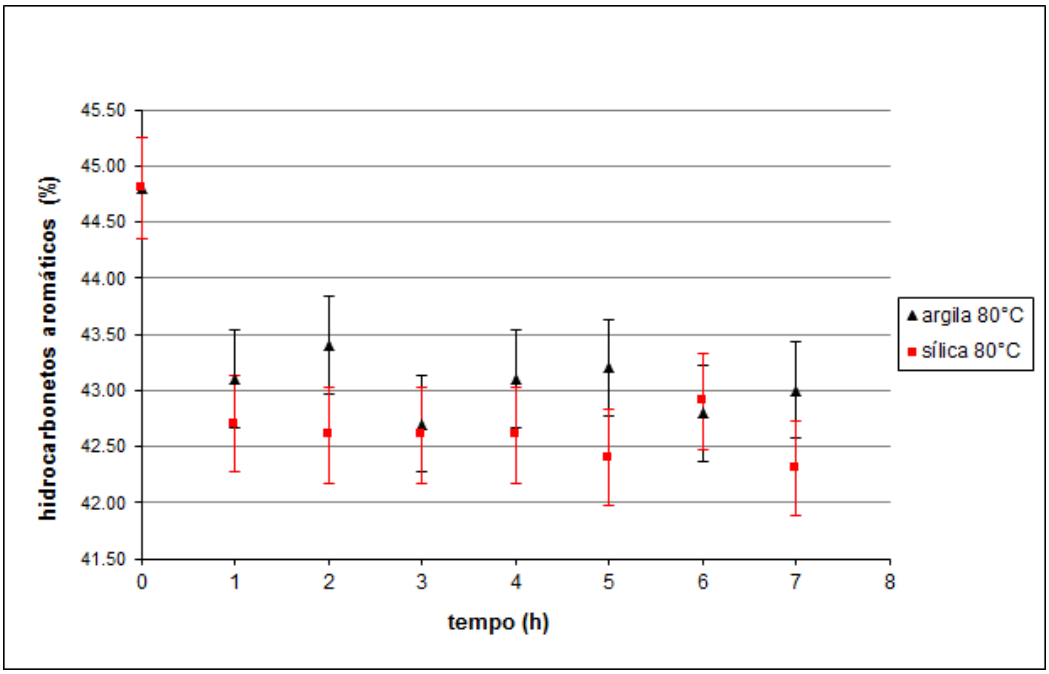

Figura 26 : Variação do teor de hidrocarbonetos nas curvas cinéticas

A remoção dos compostos aromáticos ocorre majoritariamente durante a primeira hora de experimento, tanto para a sílica quanto a argila, o que evidencia que o mecanismo da remoção dos compostos aromáticos é diferente da remoção dos compostos nitrogenados (figura 25), já que a remoção desses compostos demora entre três a quatro horas para alcançar o estado estacionário, que foi o mesmo tempo necessário para atingir o equilíbrio termodinâmico no sistema contendo a amostra modelo de diesel citada anteriormente (WEN *et al*, 2010).

4.3 A remoção de compostos aromáticos e nitrogênio básico

Aumentando-se a relação mássica adsorvente/gasóleo de 0,15 (condição experimental das curvas cinéticas) para 0,75 e mantendo a temperatura em 80°C, observou-se uma redução significativa no teor de hidrocarbonetos aromáticos no gasóleo tratado com sílica (38,4%), enquanto que o teor de hidrocarbonetos aromáticos para o gasóleo tratado com argila permaneceu praticamente constante (43,4%). Esses dados estão apresentados na figura 27.

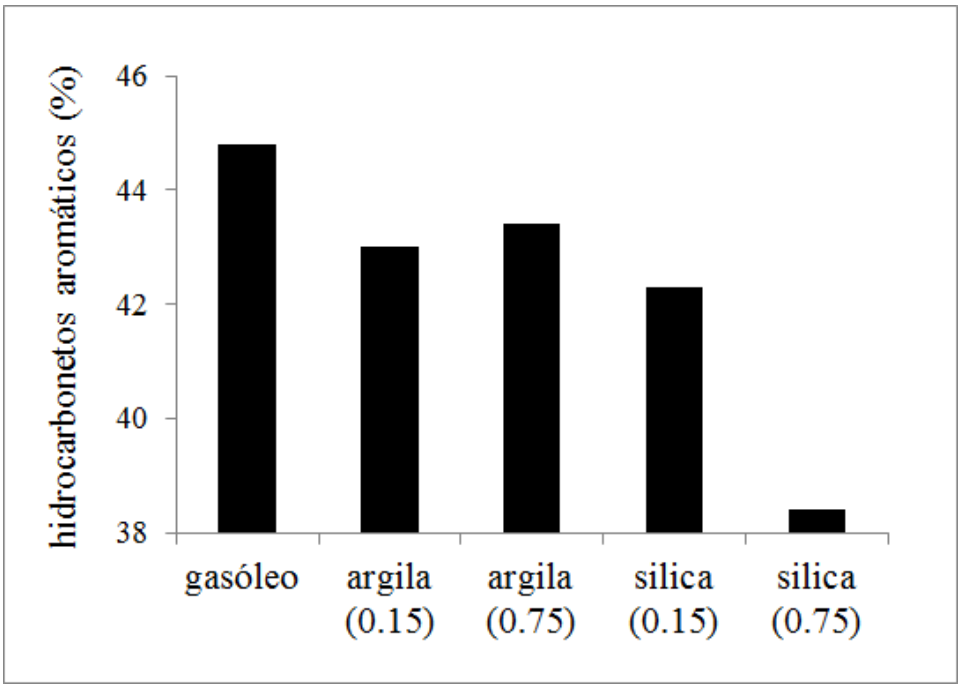

Figura 27 : Teor de aromáticos no gasóleo puro e nas amostras tradadas

A figura 27 indica que a sílica remove mais hidrocarbonetos aromáticos que a argila para as duas relações mássicas adsorvente/gasóleo testadas. Para uma relação de 0,15 a sílica remove 5% do total dos compostos aromáticos, enquanto que a argila remove 4%. Aumentando-se essa relação para 0,75 há uma maior redução no teor de aromáticos totais no gasóleo tratado com a sílica, chegando a 14%, o que indica que a sílica é um adsorvente não específico, removendo tantos os compostos aromáticos (figura 26) quanto os compostos nitrogenados básicos, conforme pode ser constatado na figura 28. O mesmo efeito não ocorre com a argila, que alcança uma remoção de 70 % dos compostos nitrogenados básicos (figura 28) sem que haja uma alteração significativa no teor de hidrocarbonetos aromáticos (figura 27). A variação que há no teor de hidrocarbonetos aromáticos na argila pode ser devida ao erro experimental (5%) enquanto que na sílica há um nítida redução do teor de hidrocarbonetos aromáticos com o aumento da relação mássica adsorvente/gasóleo. Portanto, a adsorção realizada pela argila é mais seletiva que a realizada pela sílica, nas condições operacionais estudadas (temperatura igual a 80°C e relação mássica adsorvente/gasóleo de 0,75) para ensaios tipo banho finito. As informações apresentadas nas figuras 25, 26 e 27 indicam uma possível diferença na natureza das forças envolvidas na remoção dos compostos nitrogenados entre a sílica e a argila, conforme será detalhado mais adiante. A

adsorção realizada pela sílica é não específica, removendo tantos compostos nitrogenados quanto aromáticos e diminui com o aumento da temperatura, o que é característico de uma fisissorção. Já a adsorção realizada pela argila é específica e aumenta com o aumento da temperatura, o que é característico de uma quimissorção, que pode estar ocorrendo em função da presença dos sítios ácidos na argila. Esses dados estão coerentes com as diferenças descritas entre os fenômenos de fisissorção x quimissorção, apresentados na tabela 4 do capítulo "Revisão Bibliográfica".

A figura 28 indica que a concentração de nitrogênio básico foi reduzida de 616 ppm (gasóleo puro) para 176 ppm (argila) e 121 ppm (sílica), para uma amostra de gasóleo tratada com uma relação mássica adsorvente/hidrocarboneto igual a 0,75 na condição de equilíbrio termodinâmico a 80 ^{o}C.

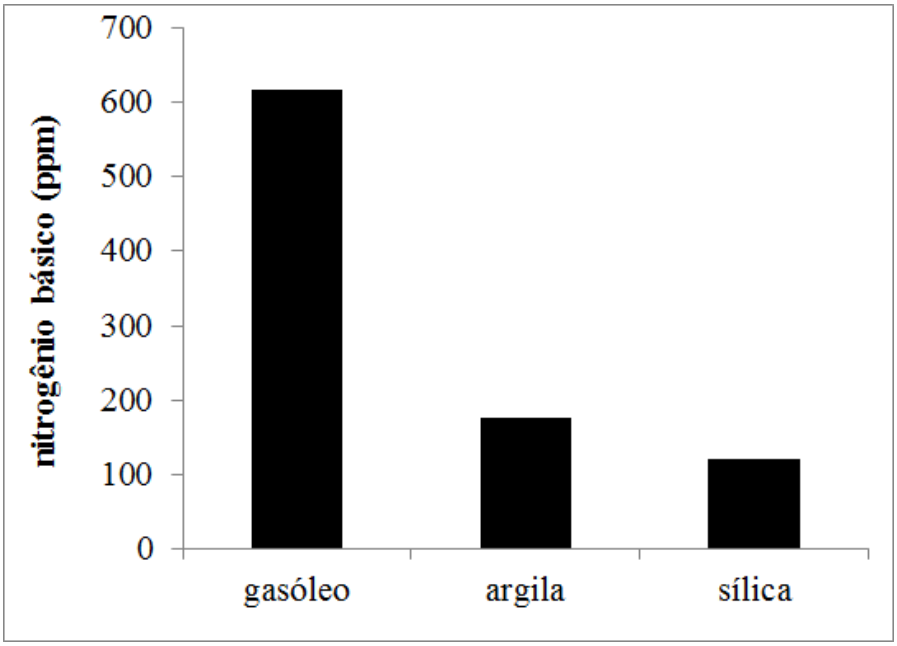

Figura 28 : Teor de nitrogênio básico no gasóleo puro e nas amostras tratadas

A redução do teor de nitrogênio básico apresentada na figura 28 corresponde a aproximadamente 70 % para a argila e 80 % para a sílica, que é justamente o tipo de composto nitrogenado que é prejudical para o desempenho dos catalisadores comerciais das unidades de craqueamento catalítico (SADEGHBEIGI, 2012).

Os dados apresentados na figura 28 podem ser compreendidos a luz dos diferentes fenômenos de adsorção (fisissorção x quimissorção) que ocorrem entre a sílica e a argila.

A argila possui uma grande densidade de sítios ácidos (tabela 10), o que teoricamente faria com que a remoção dos compostos nitrogenados básicos fosse maior para a argila do que para a sílica, devido a uma interação mais forte entre esses compostos e o adsorvente através de uma quimissorção. No entanto, a sílica possui uma área superficial e um volume de poro que são aproximadamente duas vezes maiores do que a argila (tabela 10). Essas características favoreceram uma maior remoção para a sílica na condição estudada.

4.4 As isotermas de troca

As figuras 29 e 30 ilustram as isotermas de troca para a argila e sílica, respectivamente.

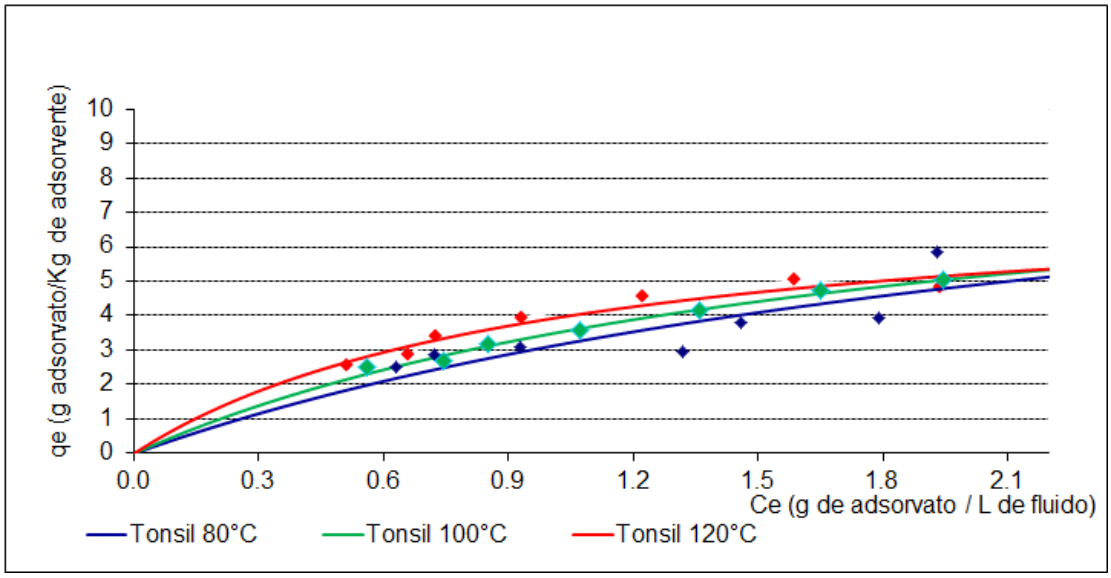

Figura 29 : Isotermas de troca para a argila tipo Tonsil CO-N

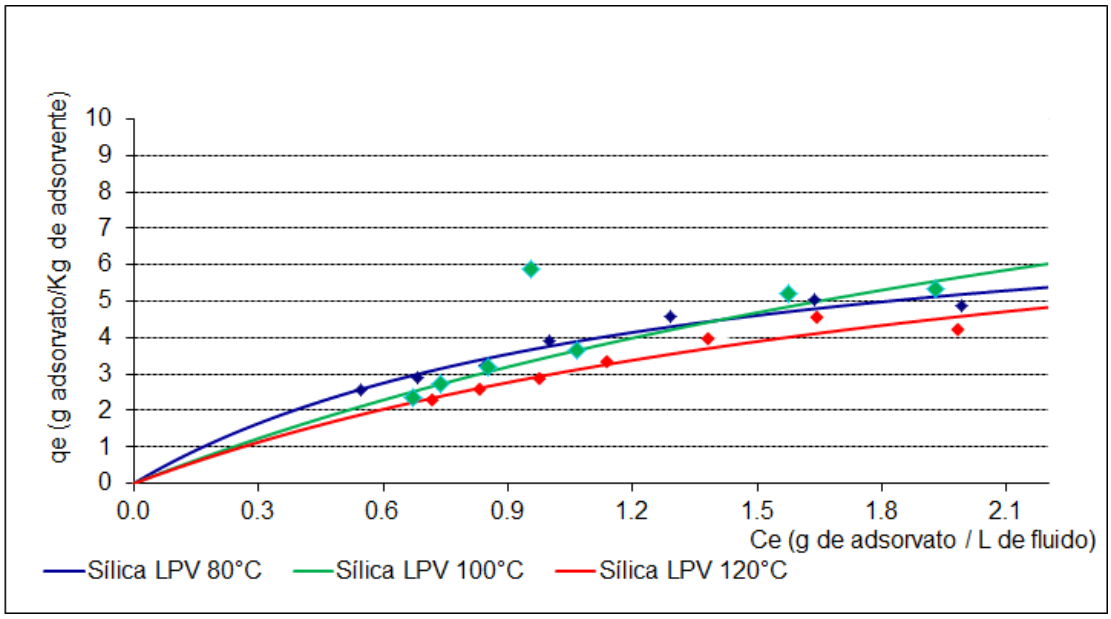

Figura 30 : Isotermas de troca para a sílica tipo LPV

A quantidade de contaminantes adsorvido q_e (mg.g^{-1}) foi calculada conforme a equação 8.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m_a} \qquad (8)$$

As isotermas de troca da argila e da sílica (figuras 29 e 30) foram reunidas em um único gráfico, mostrado na figura 31.

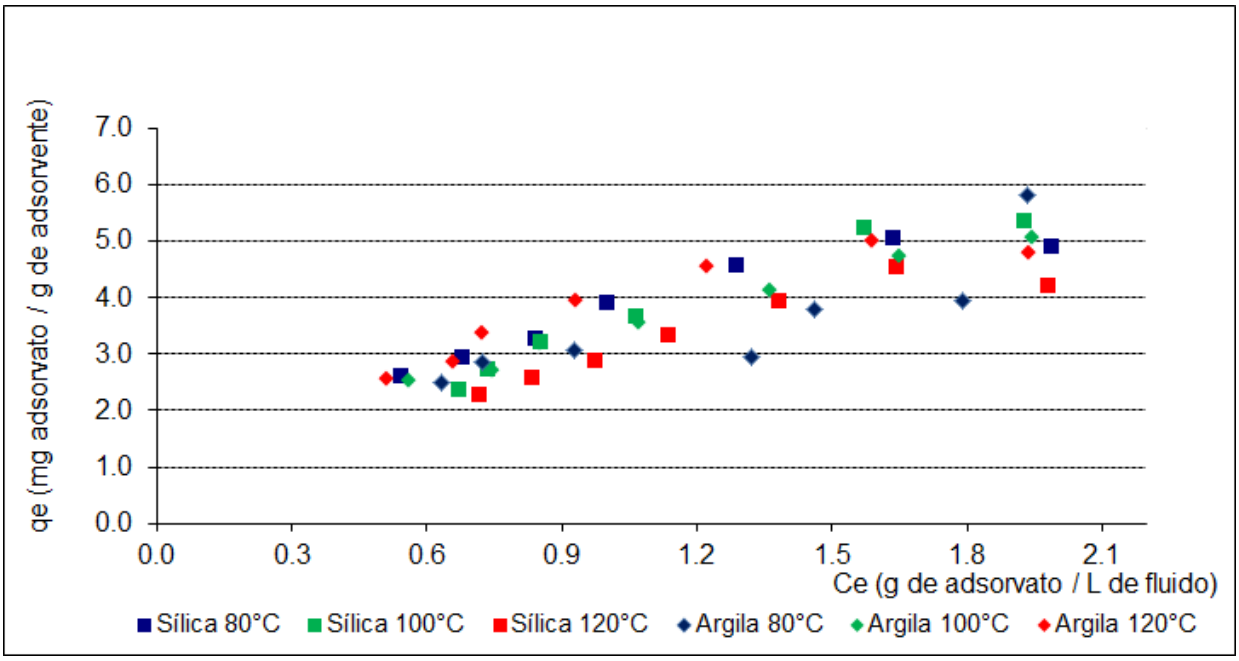

Figura 31 : Isotermas de troca para a sílica e argila reunidas

A figura 31 mostra que a capacidade de remoção de compostos nitrogenados para a argila (marcador tipo triângulo) e para a sílica (marcador tipo quadrado) são semelhantes na faixa de temperatura (80-120°C) e na faixa de relação mássica adsorvente/gasóleo (0,15-0,75) estudada.

Esse resultado está coerente com estudos realizados anteriormente (SILVA *et al*, 2014) que indicaram que a remoção de compostos nitrogenados e sulfurados em amostras de diesel não pode ser simplesmente correlacionada com a densidade de sítios ácidos, já que a sílica tem uma capacidade significativa de adsorção desses compostos, mesmo tendo uma densidade baixa de sítios ácidos.

A figura 32 apresenta um gráfico baseado na massa de compostos nitrogenados adsorvida por área de adsorvente.

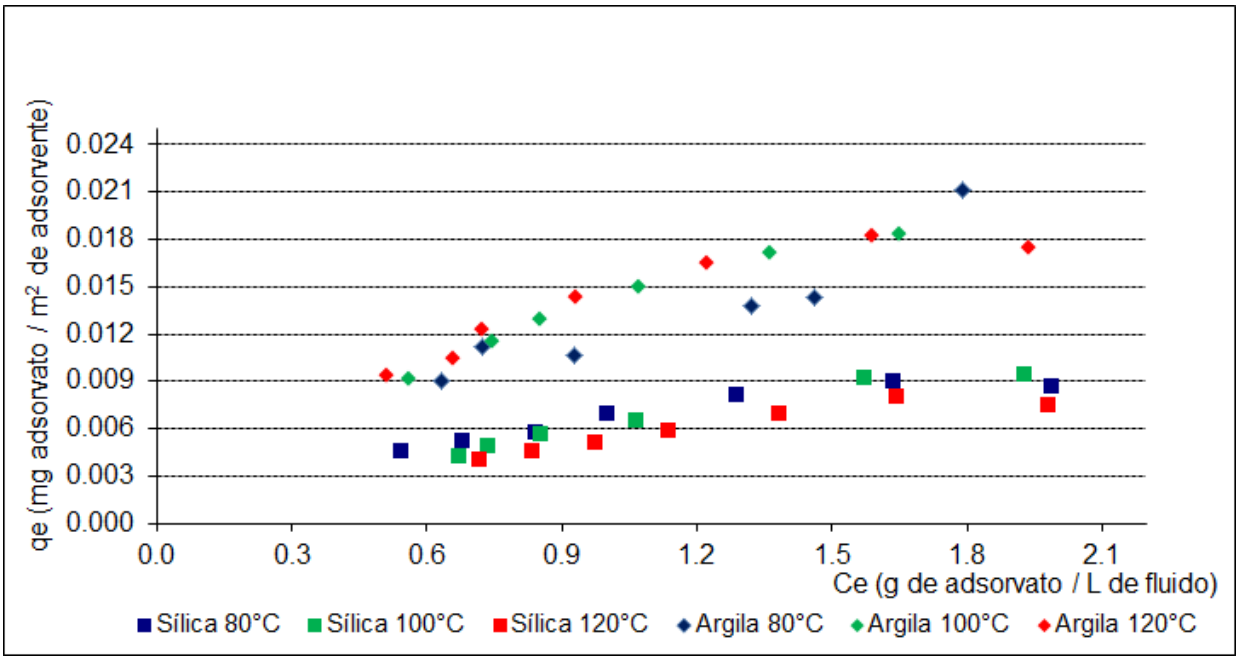

Figura 32 : Isotermas de troca da massa retida pela área superficial de material adsorvente

A figura 32 mostra que a argila é um adsorvente mais específico que a sílica, pois consegue remover praticamente a mesma quantidade de compostos nitrogenados (figura 31) com uma área superficial (276 m²/g) que corresponde a aproximadamente a metade da área da sílica (569 m²/g), conforme os dados presentes na tabela 10. Portanto, a remoção mássica por área de adsorvente é maior para a argila (marcadores tipo triângulo) que para a sílica (marcadores tipo quadrado). Isso possivelmente ocorre devido a maior concentração de sítios ácidos na argila (tabela 10).

Os resultados das isotermas de troca (figuras 29 e 30) indicam que o aumento de temperatura favorece a remoção de compostos nitrogenados para a argila, mas não para a sílica. Essa tendência também foi observada nas curvas cinéticas (figuras 23 e 24). O aumento na taxa de remoção dos compostos nitrogenados para a argila com o aumento da temperatura indica que o mecanismo de adsorção que ocorre na argila é diferente do que ocorre na sílica, sendo provável que tenha ocorrido uma quimissorção.

A sílica é um material com uma baixa acidez superficial (tabela 10), portanto é possível que ocorra uma interação fraca do tipo van der Waals entre os compostos nitrogenados do gasóleo e os sítios

ativos localizados na superfície do material adsorvente, que são os grupamentos silanóis para a sílica. As interações do tipo van der Waals não são favorecidas pelo aumento da temperatura do meio reacional, o que explicaria o decréscimo da remoção dos compostos nitrogenados com o aumento da temperatura constatado para a sílica. Deve ser levado em consideração também o fato de que, quando o gasóleo de vácuo é posto em contato com os materiais adsorventes, o que ocorre é uma adsorção multicomponente e não apenas uma adsorção dos compostos nitrogenados. Esse raciocínio pode ser entendido da seguinte maneira: em maiores temperaturas é fornecida ao sistema uma maior energia, o que favorece a dessorção de moléculas não nitrogenadas, liberando sítios ativos para as moléculas nitrogenadas que antes se encontravam na fase fluida e que em temperaturas menores possuem uma afinidade adsortiva ou mesmo uma acessibilidade menor que as moléculas que foram dessorvidas. Como a sílica não possui o mesmo tipo de sítios ácidos presente na argila (tabela 10) e como a sua porosidade também é diferente, esse efeito não ocorreria para ela e, portanto, o aumento da temperatura do meio reacional não favorece a remoção dos compostos nitrogenados para esse adsorvente. As figuras 33 e 34 mostram o valor médio das isotermas realizadas em triplicata na temperatura de 100°C junto com as isotermas realizadas a 80 e 120°C, para a argila e sílica, respectivamente.

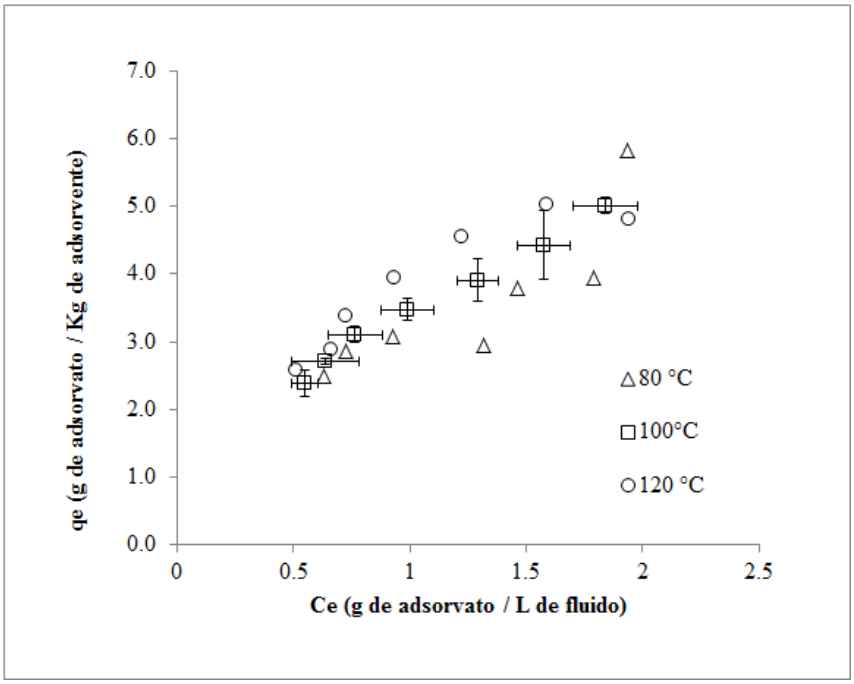

Figura 33 : Valor médio para as isotermas de troca da argila à 100°C

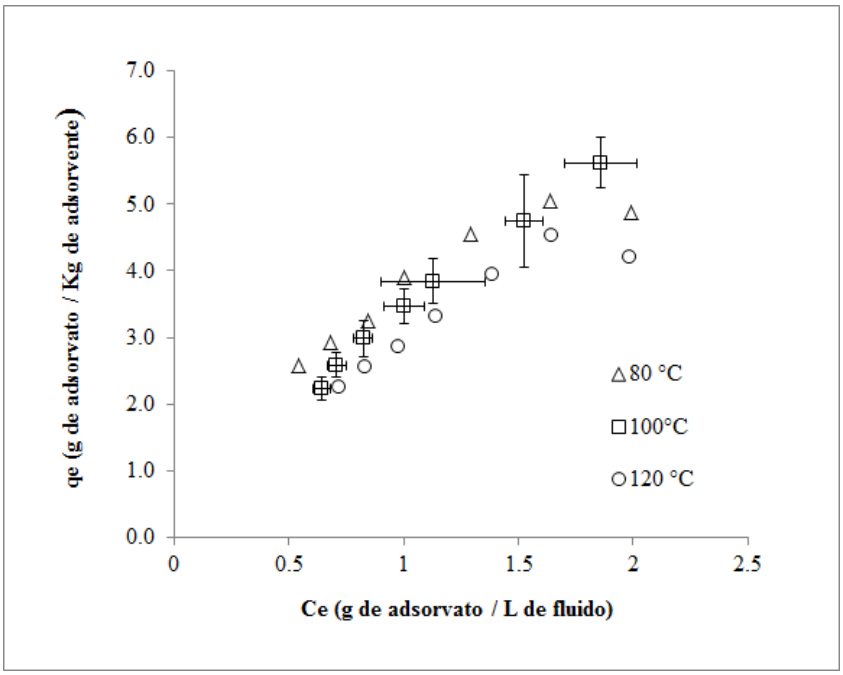

Figura 34 : Valor médio para as isotermas de troca da sílica à 100°C

A temperatura de 100°C foi escolhida para a realização de ensaios em triplicata, por essa ser a temperatura média entre as temperaturas estudas nos experimentos cinéticos (figuras 23 e 24) e das isotermas de equilíbrio termodinâmico (figuras 29 e 30). Embora o valor numérico do desvio padrão varie para cada condição experimental, é possível observar que o valor médio das isotermas realizadas a 100°C encontram-se entre os valores obtidos a 80 e 120°C.
Todos os dados relativos aos ensaios cinéticos e das isotermas de troca, assim como dos ensaios em triplicata, encontram-se no ANEXO B.

4.5 O modelo de Langmuir aplicado ao sistema em estudo

A tabela 12 ilustra os parâmetros de Langmuir estimados para as curvas apresentadas nas figuras 29 e 30.

Tabela 12 : Parâmetros de Langmuir calculados

		Temperatura (°C)		
		80	100	120
Sílica	q_m (mg/g)	9.3 ± 2.3		
	K_L(mL/mg)	0.73 ± 0.33	0.59 ± 0.28	0.49 ± 0.21
Argila	q_m(mg/g)	8.6 ± 1.6		
	K_L(mL/mg)	0.65 ± 0.24	0.81 ± 0.31	0.97 ± 0.37

Os erros experimentais das curvas apresentadas nas figuras 29 e 30 determinaram os erros dos parâmetros calculados para a modelo de Langmuir - q_m e K_L apresentados na tabela 12. É importante ressaltar que q_m (quantidade máxima de adsorvato adsorvido) foi estimada como um parâmetro independente da temperatura para um dado adsorvente. O parâmetro q_m depende das características texturais do material adsorvente e da natureza do adsorvato. O parâmetro K_L (constante de equilíbrio de adsorção) é um parâmetro termodinâmico, sendo dependente da temperatura de adsorção.
Os dados apresentados na tabela 12 indicam que a remoção total de compostos nitrogenados (q_m) é semelhante para a sílica e para a argila na faixa de temperatura estudada (80 - 120°C) o que está coerente com os dados apresentados na figura 31. No entanto, o parâmetro de adsorção (K_L) indica

que os compostos nitrogenados estão mais fortemente associado a argila que a sílica, o que certamente está relacionado à maior acidez da argila (tabela 10) e confirma o caráter mais seletivo da argila frente a sílica (figura 32).

4.6 As curvas de ruptura para os gasóleos tratados com sílica e argila

As figuras 35 e 36 ilustram as curvas de ruptura obtidas para a argila e sílica nas temperaturas de 80 e 150°C, onde C0 é a concentração do soluto (compostos nitrogenados) na carga e C é a concentração do soluto no efluente.

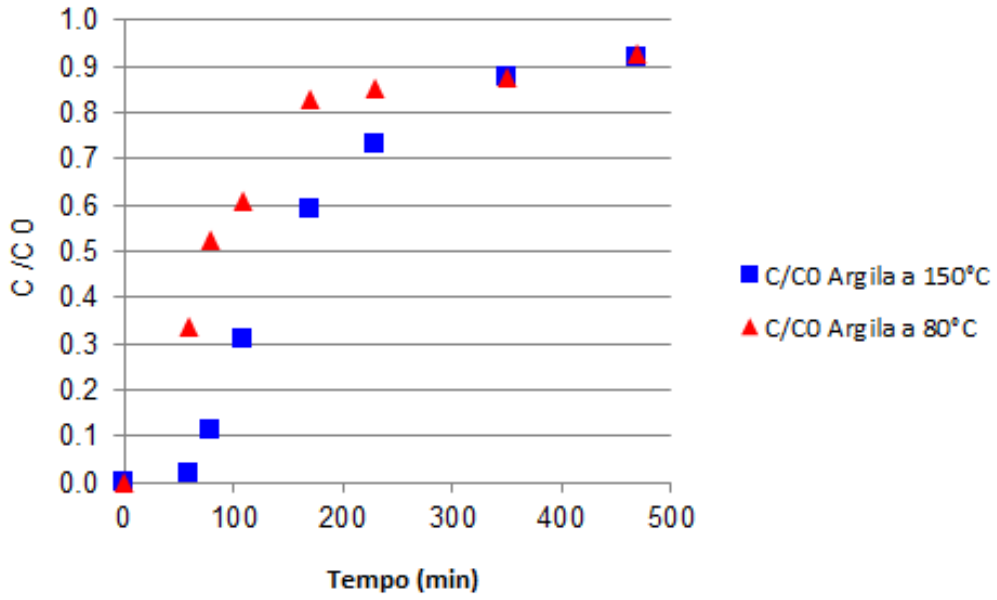

Figura 35 : Curvas de ruptura para a argila obtida nas temperaturas de 80 e 150°C

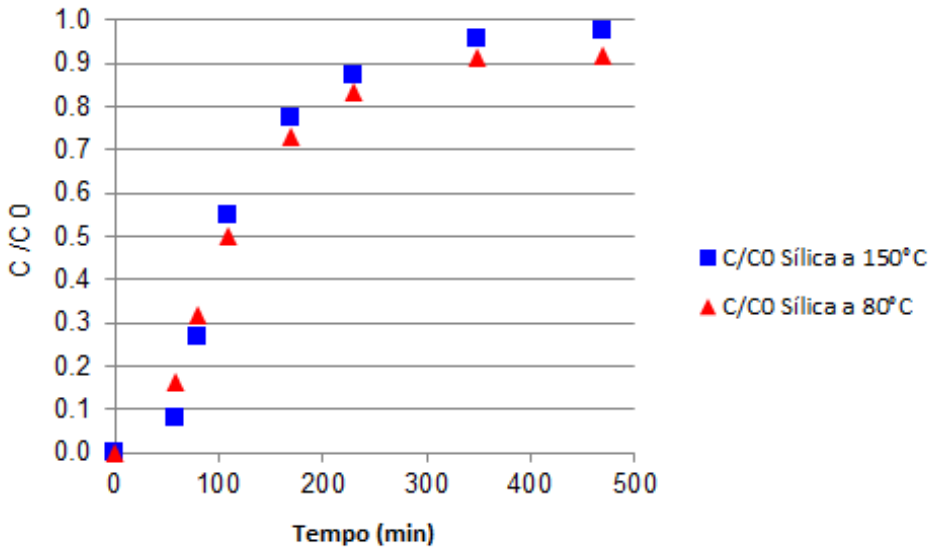

Figura 36 : Curvas de ruptura para a sílica obtida nas temperaturas de 80 e 150°C

Os dados obtidos das curvas de ruptura indicam que o aumento da temperatura de 80 para 150°C favorece a remoção dos compostos nitrogenados totais para a argila mas não para a sílica. Para a sílica o efeito é inverso: o aumento da temperatura reduz a adsorção dos compostos nitrogenados. Esses resultados estão coerentes com os dados obtidos a partir das curvas cinéticas (figuras 23 e 24) e das isotermas de troca (figuras 29 e 30), reforçando a hipótese apresentada anteriormente (item 4.4) que os mecanismos de adsorção dos compostos nitrogenados presentes no gasóleo são diferentes para a argila e para a sílica. A relação entre o aumento na taxa de remoção de compostos que apresentam heteroátomos em frações de petróleo com o aumento da temperatura já havia sido observada em outros estudos.

GARCÍA-ARAYA (2003) estudou a adsorção de compostos fenólicos em carvão ativado e verificou que a adsorção desse tipo de composto é favorecida pelo aumento de temperatura reacional. O autor justificou esse fato devido à alta contribuição percentual de microporos na porosidade do carvão ativado, sendo que esses microporos teriam um tamanho similar as moléculas de fenol e que esses poros somente seriam acessados sob determinadas condições de temperatura, nas quais as moléculas de fenol penetrariam e se difundiriam.

MOREIRA (2010) estudou a adsorção de compostos organo-sulfurados nos destilados naftênicos neutro-leve, neutro-médio e neutro-pesado, através do uso de carvão ativado. O autor verificou que a capacidade máxima de adsorção do carvão é fortemente influenciada pelo aumento da

temperatura e pelas características do óleo, sendo a capacidade máxima obtida para maiores temperaturas e óleos mais leves. O aumento da capacidade adsortiva com o aumento da temperatura foi justificado pelo autor devido a um aumento da acessibilidade das moléculas dos compostos sulfurados aos sítios ativos do carvão. Outra possibilidade segundo o autor seria o fato de que quando postos em contato, ocorreria uma adsorção multicomponente dos compostos presentes nos destilados naftênicos no carvão ativado, sendo que maiores temperaturas favoreceriam a dessorção das moléculas não sulfuradas, o que liberaria os sítios ativos para as moléculas sulfuradas que antes se encontravam na fase fluida, e que em temperaturas menores possuem uma afinidade adsortiva ou mesmo uma acessibilidade menor que as moléculas que foram dessorvidas.

WEN (2010) estudou a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados através do uso de cargas modelo de diesel em adsorventes a base de carvão ativado. Nesse estudo, o autor utilizou-se o dibenzotiofeno e o 4,6-dimetildibenzotiofeno como amostras representativas dos compostos de enxofre, e a quinolina, indol e carbazol, como as amostras representativas dos compostos de nitrogênio. O autor verificou um aumento na capacidade de adsorção dos dibenzotiofenos com o aumento da temperatura e atribuiu esse fato à quimissorção.

Esses três exemplos mostram que o aumento da remoção de compostos orgânicos contendo heteroátomos com o aumento da temperatura vem sendo observado em estudos envolvendo a adsorção de correntes de hidrocabonetos em alguns tipos de adsorventes. A explicação para esse fato tanto pode estar relacionada a algum tipo de acessibilidade aos sítios de adsorção, quanto a uma quimissorção. Analogamente, é possível que um fenômeno similar a esses três exemplos apresentados ocorra com os compostos nitrogenados presentes nas amostras de gasóleo de vácuo tratadas com a argila.

As tabelas 13 e 14 apresentam o teor de compostos de poli aromáticos obtidos nos experimentos para a obtenção das curvas de ruptura da argila e sílica.

Observação: Considerou-se como poli aromáticos os compostos com dois, três ou mais anéis aromáticos. Portanto, esse dado é diferente da informação apresentada na tabela 10 e na figura 26, onde o teor de aromáticos totais é efetivamente a soma de todos os compostos aromáticos presentes na amostra de gasóleo (compostos mono, di, tri ou mais anéis aromáticos).

Tabela 13 : Teor de poli aromáticos obtidos das curvas de ruptura da argila

Argila		
	80°C	150°C
Tempo (min)	Teor total de poli aromáticos (% g/g)	Teor total de poli aromáticos (% g/g)
60	23,0	12,9
180	27,6	28,5
240	29,2	28,9
420	27,0	27,1

Tabela 14 : Teor poli aromáticos obtidos das curvas de ruptura da sílica

Sílica		
	80°C	150°C
Tempo (min)	Teor total de poli aromáticos (% g/g)	Teor total de poli aromáticos (% g/g)
60	20,5	15,2
180	28,1	28,8
240	29,0	29,4
420	29,7	28,8

A partir dos dados apresentados dessas tabelas, é possível constatar que a maior parte da remoção dos compostos poli aromáticos ocorre nos primeiros 60 minutos, tanto para a argila quanto para a sílica. Esse dado está coerente com a informação apresentada na figura 26, que é a cinética de adsorção de compostos aromáticos totais em banho finito. Com 180 minutos, a remoção de compostos aromáticos encontra-se em equilíbrio, enquanto que a adsorção dos compostos nitrogenados continua até 420 minutos (figuras 35 e 36). O aumento da temperatura operacional das colunas de 80°C para 150°C favorece nitidamente o aumento da remoção de compostos poli aromáticos nos primeiros 60 minutos para ambos os adsorventes, o que pode estar relacionado tanto a uma maior facilidade de difusão desses compostos pelo interior dos leitos (os leitos de

adsorção possuem uma porosidade específica, que é uma função da densidade de carregamento e cujo os valores estão apresentados na tabela 6 do capítulo 3) quanto pelo interior dos micro e macroporos da partícula de adsorvente.

RUTHVEN (1984) verificou que os adsorventes em forma de "pellets", que é o caso da argila e da sílica utilizadas na presente tese, podem apresentar dois tipos de resistências difusionais à transferência de massa:

1. Resistência associada aos microporos ou a rede intracristalina do adsorvente.
2. Resistência associada aos macroporos ou a rede intercristalina.

A importância relativa das resistências oferecidas pelos micro ou macros poros dependerá da razão entre as constantes de difusão intra e intercristalina. A constante de difusão intercristalina depende do quadrado do raio da partícula de "pellet". Portanto, a variação do tamanho da partícula do "pellet" pode proporcionar uma avaliação simples e direta, através de um teste operacional, para determinar a natureza da resistência controladora. O objetivo do presente trabalho não foi avaliar se a resistência de massa controladora no processo de remoção de compostos nitrogenados e aromáticos era inter ou intra cristalina. Mas, se fossem utilizadas partículas de sílica ou argila com diferentes tamanhos, seria possível verificar efetivamente a origem da resistência controladora.

Os dados obtidos das curvas de ruptura (figuras 35, 36 e tabelas 13 e 14) junto com as informações apresentadas das curvas cinéticas (figuras 23 , 24 e 25) e das isotermas de troca (figuras 29 e 30) obtidas através dos experimentos realizados em sistemas bateladas tipo banho finito permitem as seguintes conclusões:

- Há uma adsorção simultânea ocorrendo de compostos aromáticos e nitrogenados no sistema em estudo, com diferentes cinéticas de adsorção.
- Os compostos aromáticos são adsorvidos mais rapidamente que os compostos nitrogenados. Isso ocorre, pois a concentração de aromáticos totais C_e (44,8%) na amostra de gasóleo é muito maior do que a concentração de nitrogênio total (2.535 ppm). Portanto, a força motriz para que ocorra a transferência de massa para o interior da partícula de adsorvente é maior para os compostos aromáticos do que para os compostos nitrogenados, já que o gradiente de concentração entre o seio da fase fluida é maior para os compostos aromáticos que para os compostos nitrogenados. Como conseqüência disso, o tempo para que ocorra o equilíbrio químico é menor (60 minutos) para os compostos aromáticos do

que para os compostos nitrogenados (470 minutos) nas condições operacionais do sistema estudado.

- A sílica e a argila apresentam efeitos distintos com relação à temperatura. Enquanto que para a sílica o aumento de temperatura reduz a remoção de compostos nitrogenados, para a argila o aumento de temperatura favorece o aumento da remoção desses mesmos compostos. Isso é um indício que diferentes tipos de interações físico-químicas ocorrem entre as moléculas dos compostos nitrogenados do gasóleo e as superfícies da sílica e da argila. O processo de adsorção está estreitamente relacionado ao acesso dos contaminantes as estruturas dos poros e também com a natureza dos sítios ativos, especialmente com relação as propriedades ácidas. A composição superficial e as características texturais também são cruciais para entender o desempenho de adsorção dos materiais adsorventes (SILVA *et al*, 2014). Desse modo, as grande diferenças existentes entre a sílica e a argila com relação a porosidade, volume de poro e densidade de sítios ácidos (tabela 10) poderiam explicar os comportamentos distintos com relação à temperatura.
- A quimissorção entre os sítios ácidos da argila e os compostos nitrogenados básicos presentes na corrente de hidrocarbonetos é uma forte hipótese, pois um comportamento análogo foi observado em estudos envolvendo a remoção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em cargas modelo de diesel (WEN *et al*, 2010). Na faixa de temperatura estudada (80-150°C) verificou-se um aumento da taxa de adsorção de compostos nitrogenados com o aumento da temperatura para a argila, mas não para a sílica. Isso ocorre, pois o tipo de interação entre os grupamentos silanóis presentes na superfície da sílica e os compostos nitrogenados presentes no gasóleo são ligações do tipo “Forças de van der Walls”, que são forças de intensidades fracas ou moderadas. Esse fenômeno também é conhecido como adsorção física ou fisissorção (tabela 4). A adsorção física ocorre com uma maior intensidade em temperaturas mais baixas e diminui com o aumento da temperatura. Isso explicaria a redução do teor de compostos nitrogenados observadas nos experimentos de equilíbrio termodinâmico (figura 30) e nas curvas de ruptura (figura 36) para a sílica.

4.7 Análises de enxofre total e resíduo de carbono Ramsbotton

A figura 37 ilustra os resultados obtidos para a análise de enxofre total do gasóleo puro e do gasóleo tratado na condição de maior severidade operacional (relação mássica adsorvente / hidrocarboneto = 0,75) a 80°C.

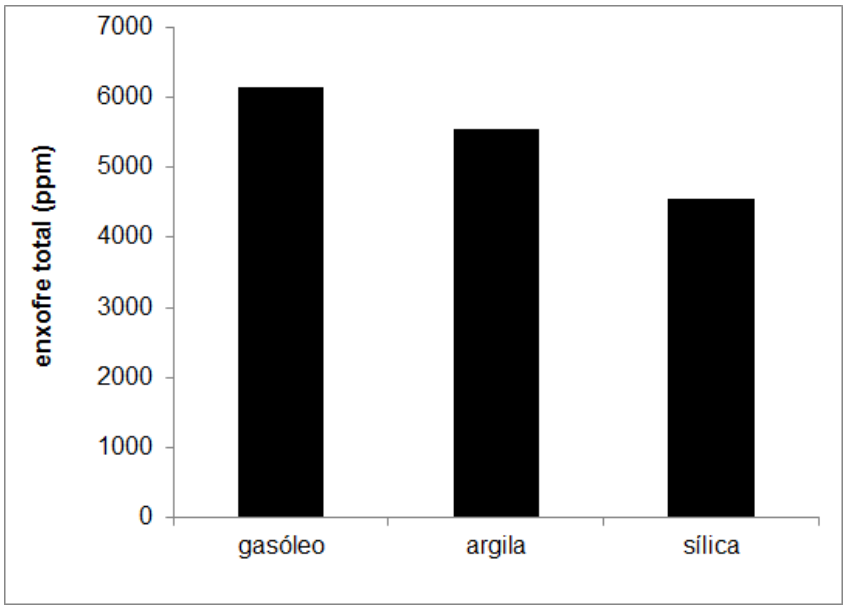

Figura 37: Teor de enxofre total no gasóleo puro e nas amostras tratadas

O gasóleo puro possui 6.134 ppm de enxofre total. Após o tratamento com argila, o teor de enxofre total foi reduzido a 5.555 pmm, o que corresponde a uma redução de 9,4 %. Para o gasóleo tratado com sílica, o teor de enxofre total foi reduzido a 4.545 ppm, o que corresponde a uma redução de 25,9 %. Esses resultados indicam que a remoção de enxofre é menos eficiente do que a remoção dos compostos nitrogenados básicos (figura 28). Pode-se considerar tanto a sílica quanto a argila como adsorventes eficientes para a remoção dos compostos nitrogenados básicos, mas não para a remoção dos compostos sulfurados presentes nos gasóleos.

A figura 38 ilustra os valores obtidos para a análise de Resíduo de Carbono Ramsbottom (RCR) para as amostras de gasóleo puro e dos gasóleos tratados.

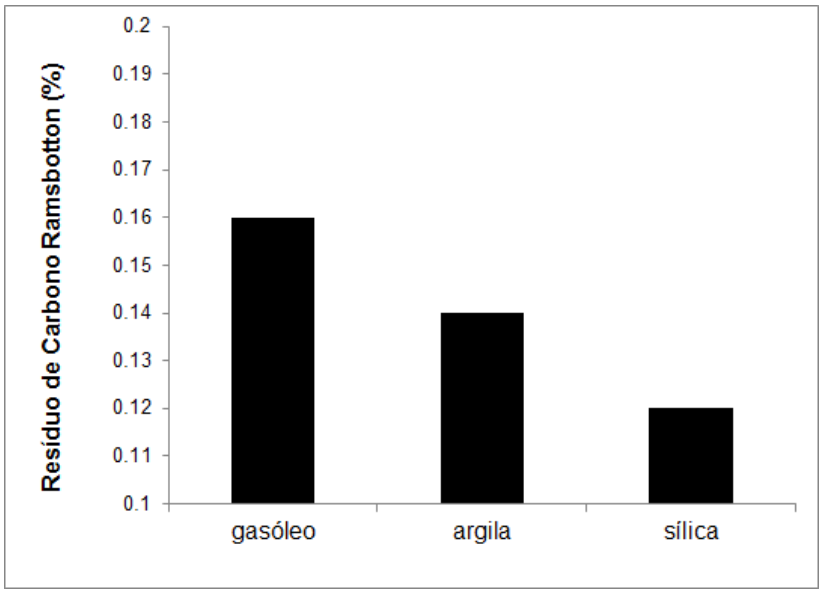

Figura 38 : As análises de Resíduo de Carbono Ramsbottom (RCR)

O teste de Resíduo de Carbono Ramsbottom (RCR) indica a tendência de um óleo em formar depósitos de carbono. A figura 38 indica que após o tratamento com os materiais adsorventes, há uma redução no valor de RCR. O valor de RCR é reduzido de 0,16 % (gasóleo puro) para 0,14 % (argila) e 0,12% (sílica). A redução do valor de RCR está relacionada com a remoção de compostos poli aromáticos (figura 27), pois é notório o fato que esses compostos que estão presentes no gasóleo, podem se agrupar quando submetidos a altas temperaturas de modo a formar resíduos de carbono, constituindo o principal fator determinante para a formação de coque na superfície dos catalisadores, o que contribui para a desativação dos mesmos (McKETTA, 1992).

Durante a realização das curvas de rupturas, verificou-se que as primeiras amostras efluentes da coluna recheada com argila à 150°C apresentaram uma coloração muito diferente do gasóleo puro. Então, decidiu-se recolher essas amostras obtidas logo no início das curvas de ruptura, relativas ao intervalo de tempo de 3 à 23 minutos. Posteriormente, foram realizadas as análises de nitrogênio básico e viscosidade. A figura 39 ilustra o aspecto dessas amostras recolhidas das curvas de ruptura com argila à 80 e 150°C.

Figura 39 : Amostras efluentes das curvas de ruptura da argila

A tabela 18 apresenta os valores da viscosidade, nitrogênio básico e teor de compostos di, tri + poli aromáticos para o gasóleo puro e para as amostras apresentadas na figura 39.

Tabela 15 : Viscosidade, teor de compostos aromáticos e nitrogênio básico

Viscosidade (cSt)				Teor de compostos di+tri+poli aromáticos (%)	Teor de nitrogênio básico (ppm)
Temperatura (^oC)	82	100	120		
gasóleo puro	14,556	8,617	5,371	25,8	616
argila - rupt. 80C (2-23 min)	13,823	8,334	5,276	24,7	268
argila - rupt. 150^oC (2-23 min)	11,941	7,556	4,967	21,6	51

Os resultados apresentados na tabela 18 são coerentes com dados da literatura técnica (MAIR *et al*, 1936) e indicam que quanto maior o grau de ciclização do óleo (ex. maior o teor de moléculas naftênicas ou poli aromáticas) maior será a viscosidade do mesmo.

A coloração mais clara é da amostra tratada com argila a 150°C (figura 39) e possivelmente está relacionada a maior remoção dos compostos di, tri e poli aromáticos presentes na amsotra de gasóleo de vácuo (tabela 18).

4.9 Análises de espectrometria de massas com alta resolução

Foram analisadas por Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS) através de ionização por eletrospray positivo (ESI (+)) as amostras de gasóleo de vácuo original e as amostras colhidas nos tempos t = 3 a 23 (somente para a argila), 60, 180, 240 e 420 minutos na determinação das curvas de ruptura das colunas recheadas com sílica e argila a 80 ^{o}C e 150°C (figuras 35 e 36), cujos valores da razão do teor de nitrogênio nas frações da curva de ruptura (C) sobre o teor de nitrogênio no gasóleo puro (C_0) são apresentados na tabela 19.

Tabela 16 : Razão C/Co para as curvas de ruptura da argila e sílica

Tempo (min)	C/C_0 argila a 80°C	C/C_0 argila a 150°C	C/C_0 sílica a 80°C	C/C_0 sílica a 150°C
0	0	0	0	0
60 (AM 1)	0,333	0,015	0,160	0,080
80	0,524	0,011	0,315	0,266
110	0,608	0,308	0,498	0,546
180 (AM3)	0,828	0,586	0,728	0,769
240 (AM4)	0,852	0,727	0,831	0,869
350	0,876	0,876	0,909	0,952
420 (AM7)	0,924	0,916	0,918	0,972

Baseado nas respectivas fragmentações, foram sugeridas estruturas contendo 1 e 2 átomos de nitrogênio apresentadas na figura 40, que mostra a intensidade do sinal das moléculas em função

das ligações duplas equivalentes - DBE ("double equivalent bond", equação 1) para as amostras recolhidas nas curvas de ruptura da argila e sílica a 80 e 150°C.

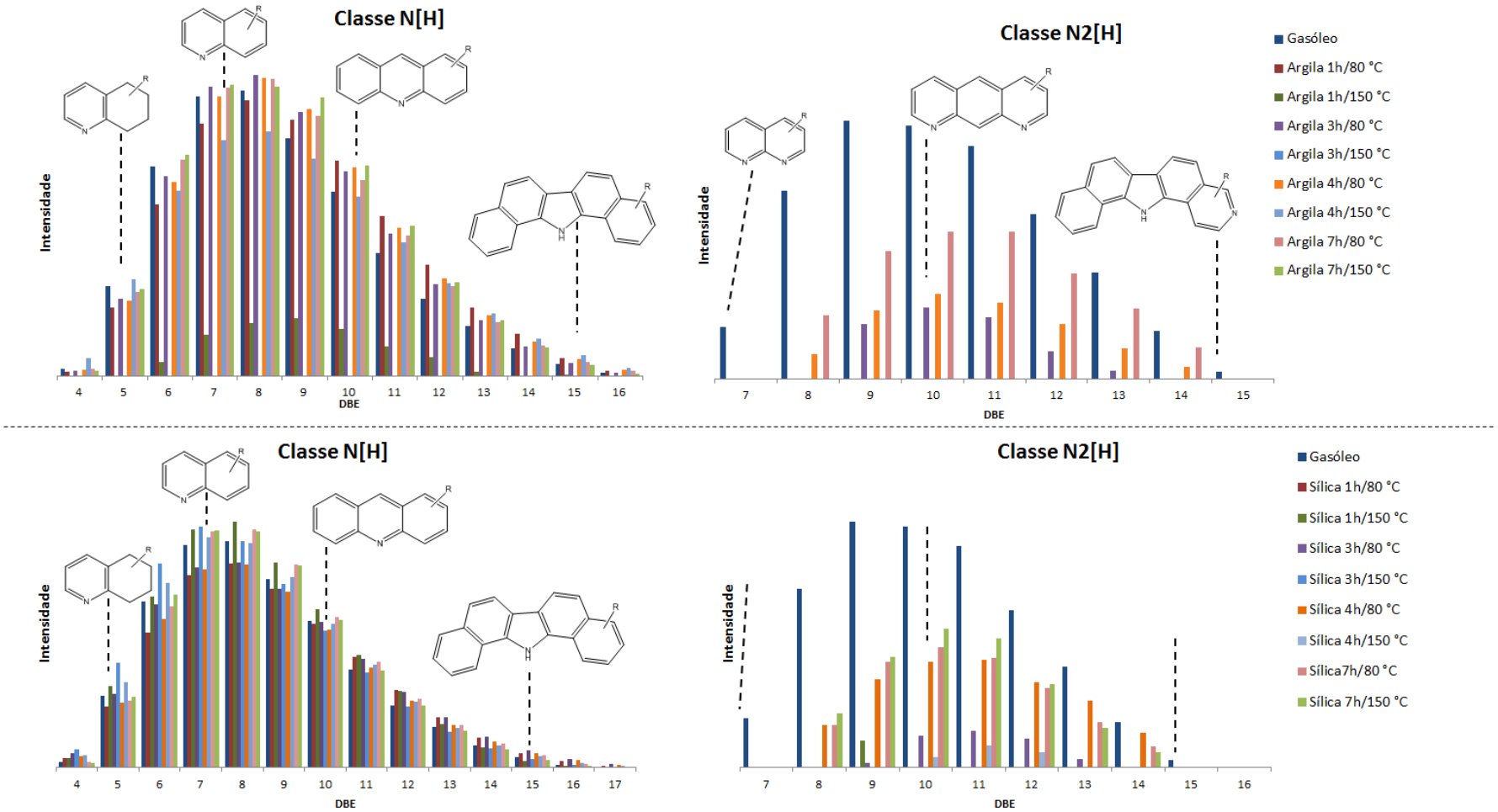

Figura 40: Estruturas sugeridas dos compostos com 1 e 2 átomos de nitrogênio

As figuras 41 e 42 ilustram os resultados de intensidade de sinal das moléculas contendo um átomo de nitrogênio (classe N[H]) em função da DBE para as amostras recolhidas nas curvas de ruptura da argila a 80 e 150°C, respectivamente.

Na figura 41 tem-se:

- [TONSIL_3-23_80] - Amostra retirada entre 3 e 23 minutos
- [TONSIL_AM1_80] - Amostra retirada em 60 min;
- [TONSIL_AM3_80] - Amostra retirada em 180 min
- [TONSIL_AM4_80] - Amostra retirada em 240 min
- [TONSIL_AM7_80] - Amostra retirada em 420 min

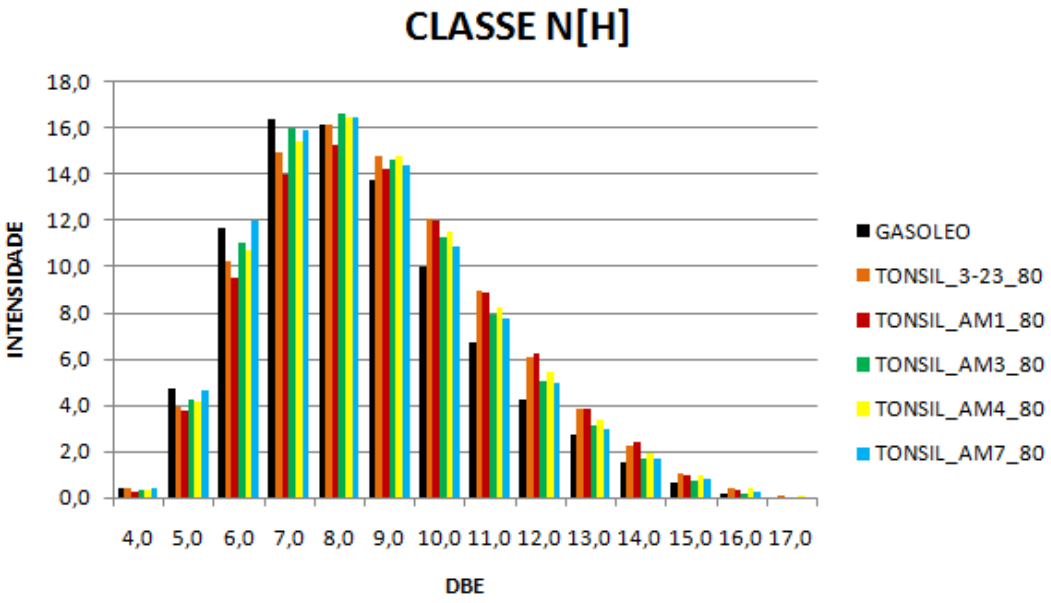

Figura 41 : Resultados das amostras de argila a 80°C

Na figura 42 tem-se:

- [TONSIL_3-23_80] - Amostra retirada entre 3e 23 minutos.
- [TONSIL_AM1_150] - Amostra retirada em 60 min
- [TONSIL_AM3_150] - Amostra retirada em 180 min
- [TONSIL_AM4_150] - Amostra retirada em 240 min
- [TONSIL_AM7_150] - Amostra retirada em 420 min

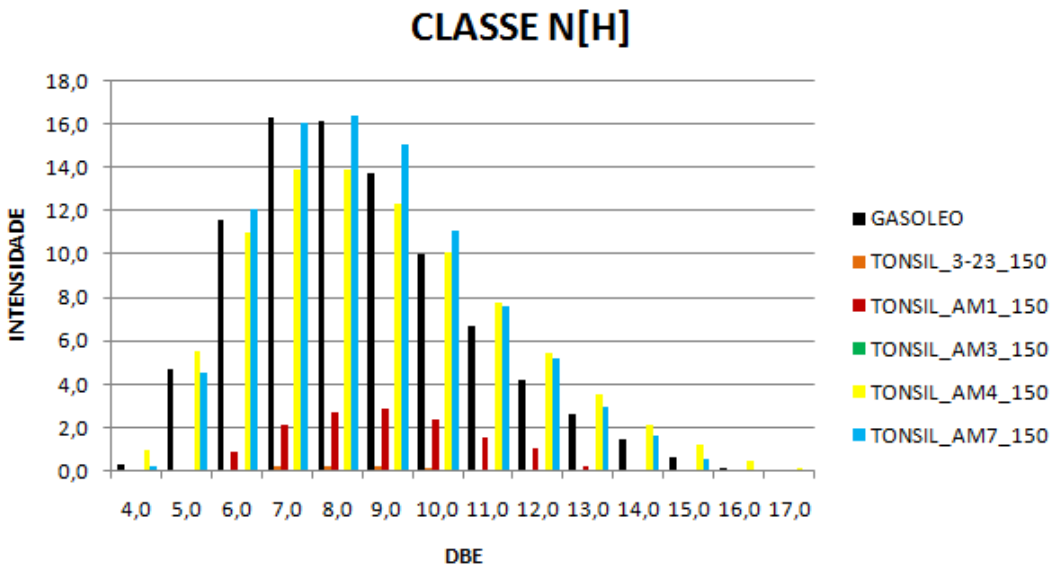

Figura 42: Resultados das amostras de argila a 150°C

Os resultados apresentados nas figuras 41 e 42 mostram que há uma forte redução no sinal de ionização dos compostos orgânicos com um átomo de nitrogênio para as amostras tratadas com argila, quando a temperatura aumenta de 80 ^{o}C para 150°C, indicando uma maior adsorção na argila. Isso é nítido para as amostras recolhidas com um tempo igual a 3-23 minutos [TONSIL_3-23_150] e a amostra [TONSIL_AM1_150] (t = 60 min), quando cerca de 98 % dos compostos nitrogenados foram retidos. As amostras [TONSIL_AM4_150] (t=240min) e [TONSIL_AM7_150] (t = 420 min) indicam a saturação do leito, já que a intensidade do sinal de

ionização dessas amostras é praticamente a mesma do gasóleo puro. Esses resultados estão de acordo com os dados apresentados na tabela 20, obtidos através da técnica de nitrogênio total.

As figuras 43 e 44 ilustram os resultados de intensidade de sinal das moléculas orgânicas contendo um átomo de nitrogênio em função da DBE das amostras recolhidas nas curvas de ruptura para a sílica a 80 ^{o}C e 150°C, respectivamente.

Na figura 43 tem-se:

- [SILICA_AM1_80] – retirada em 60 min
- [SILICA_AM3_80] – retirada em 180 min
- [SILICA_AM4_80] – retirada em 240 min
- [SILICA_AM7_80] – retirada em 420 min

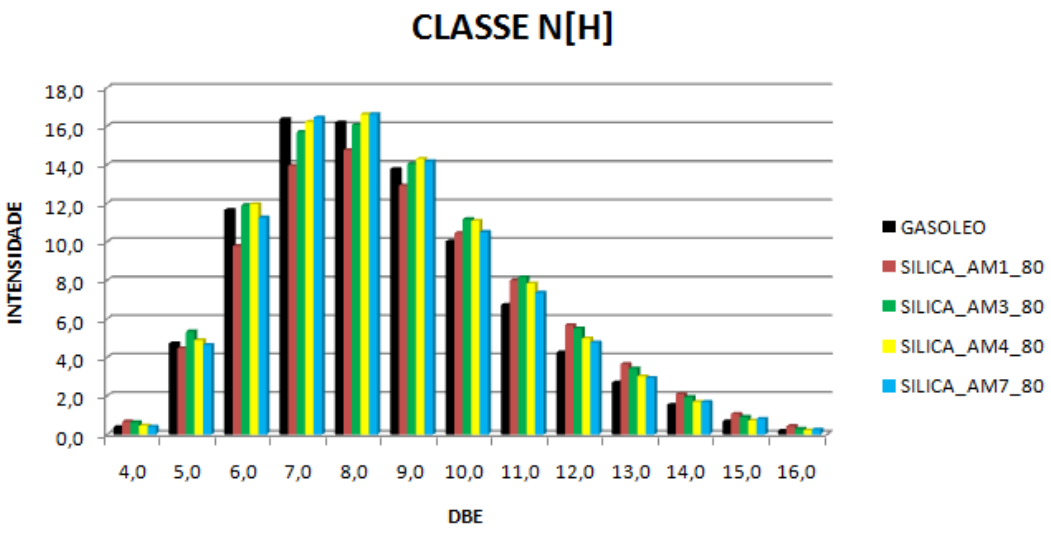

Figura 43: Resultados das amostras de sílica a 80°C

Na figura 44 tem-se:

- [SILICA_AM1_150] – retirada em 60 min
- [SILICA_AM3_150] – retirada em 180min
- [SILICA_AM4_150] – retirada em 240 min
- [SILICA_AM7_150] – retirada em 420 min

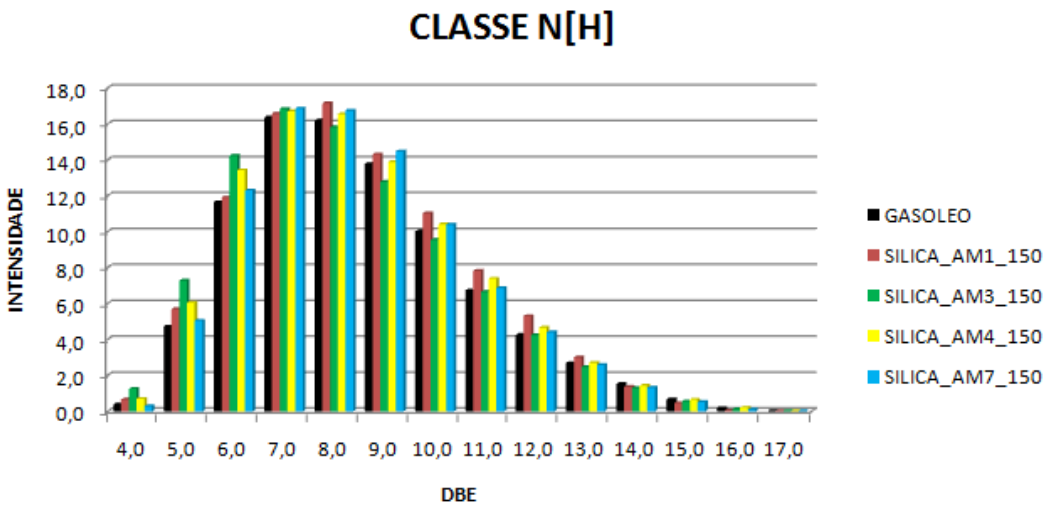

Figura 44: Resultados das amostras de sílica a 150°C

A comparação entre as figuras 43 e 44 indica que o aumento de temperatura reduz a eficiência de remoção dos compostos nitrogenados. Isso pode ser constatado com a amostra 1 [SILICA_AM1]. O aumento da temperatura de 80 °C para 150°C provoca um aumento desse sinal, evidenciando uma redução da eficiência do processo de adsorção. De modo geral, os sinais de intensidade das amostras tratadas com sílica a 150°C são muito próximos dos sinais de intensidade das amostras tratadas a 80°C. Esses resultados evidenciam que a remoção de compostos nitrogenados não é favorecida com o aumento da temperatura.

Ao analisar as moléculas contendo dois átomos de nitrogênio, observou-se que embora o percentual dessas moléculas seja bem menor do que as moléculas contendo um átomo de nitrogênio (o que pode ser verificado através da intensidade do sinal) a taxa de remoção é maior.

As figuras 45 e 66 ilustram os resultados obtidos para as amostras contendo dois átomos de nitrogênio em função da DBE para as amostras recolhidas nas curvas de ruptura para a argila a 80 e 150°C:

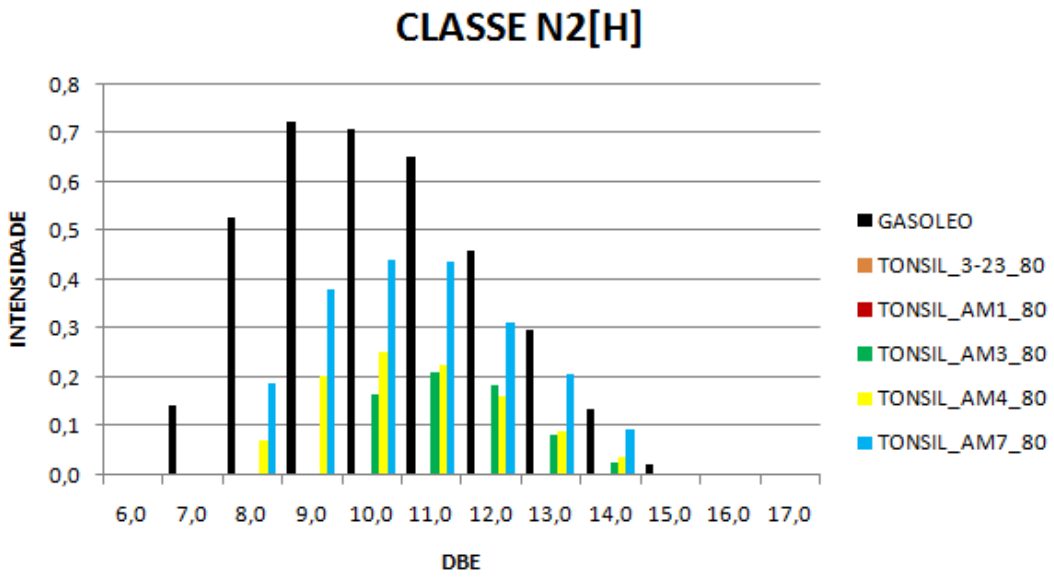

Figura 45: Resultados das amostras de argila a 80°C (dois átomos)

Na figura 45 tem-se:

- [TONSIL_3-23_80] - Amostra retirada entre 3 e 23 minutos
- [TONSIL_AM1_80] - Amostra retirada em 60 min;
- [TONSIL_AM3_80] - Amostra retirada em 180 min
- [TONSIL_AM4_80] - Amostra retirada em 240 min
- [TONSIL_AM7_80] - Amostra retirada em 420 min

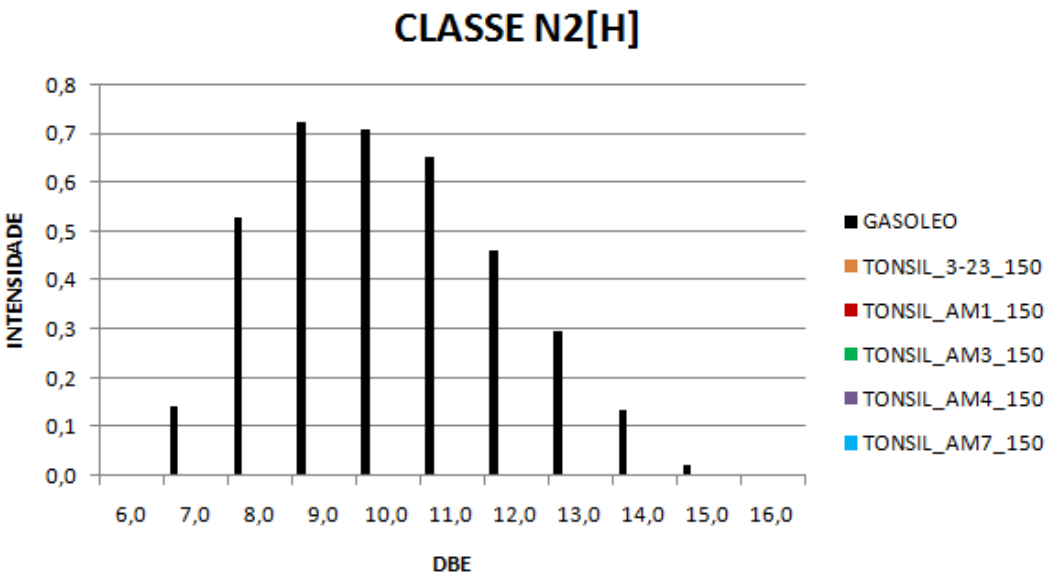

Figura 46 : Resultados das amostras de argila a 150°C (dois átomos)

Na figura 46 tem-se:

- [TONSIL_3-23_80] - Amostra retirada entre 3e 23 minutos.
- [TONSIL_AM1_150] - Amostra retirada em 60 min
- [TONSIL_AM3_150] - Amostra retirada em 180 min
- [TONSIL_AM4_150] - Amostra retirada em 240 min
- [TONSIL_AM7_150] - Amostra retirada em 420 min

Os resultados apresentados nas figuras 45 e 46 indicam que o aumento de temperatura apresenta uma forte influência para a argila. A 150°C, mesmo as amostras recolhidas em t = 420 minutos, ou seja, quando o sistema já estava em estado estacionário e a coluna se encontrava praticamente saturada, continuou havendo a remoção de compostos com dois átomos de nitrogênio. Possivelmente isso ocorreu, pois essas moléculas contendo dois átomos de nitrogênio são mais suscetíveis à atração com os sítios ácidos da argila devido a sua maior basicidade (maior número total de elétrons livres devido ao maior número de átomos de nitrogênio) o que reforça a hipótese da ocorrência de ligações químicas mais fortes (quimissorção) entre as moléculas dos compostos nitrogenados e os sítios ácidos presentes na argila.

A remoção dos compostos com dois átomos de nitrogênio para a sílica nas temperaturas de 80 e 150 ^{o}C estão apresentada nas figuras 47 e 48, respectivamente.

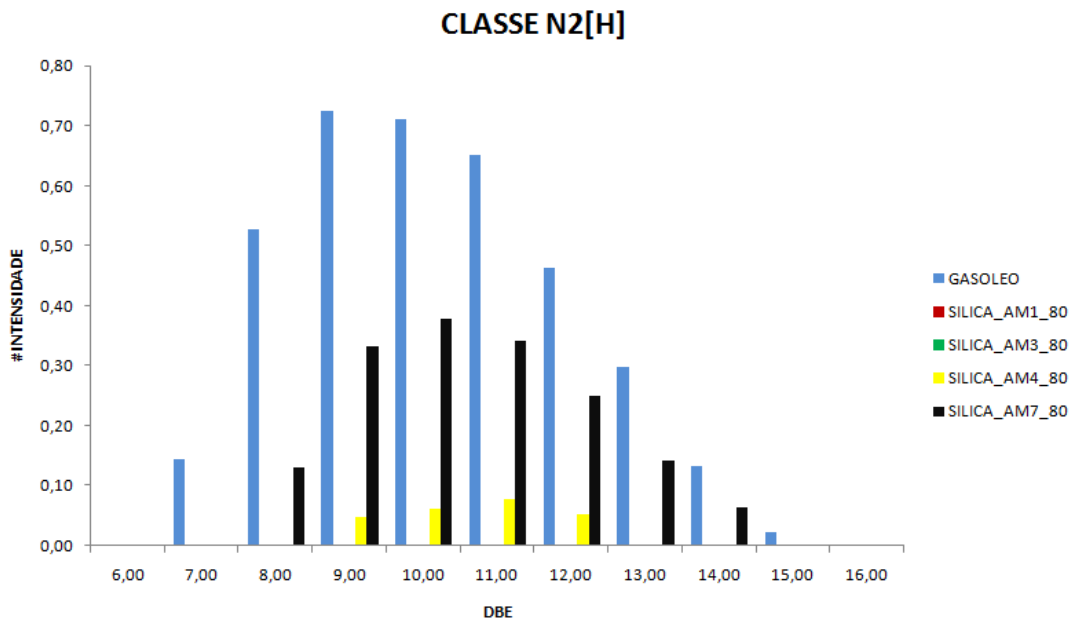

Figura 47: Resultados das amostras de argila a 80°C (dois átomos)

Na figura 47 tem-se:

- [SILICA_AM1_80] – retirada em 60 min
- [SILICA_AM3_80] – retirada em 180 min
- [SILICA_AM4_80] – retirada em 240 min
- [SILICA_AM7_80] – retirada em 420 min

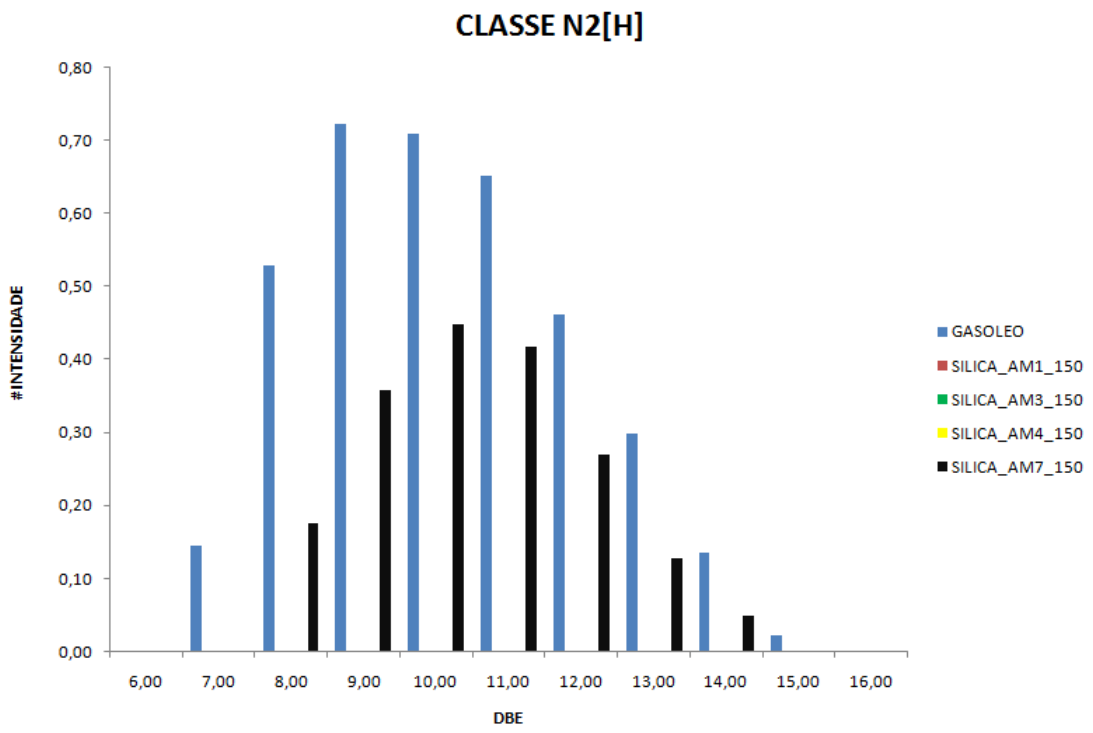

Figura 48: Resultados das amostras de sílica a 150°C (dois átomos)

Na figura 48 tem-se:

- [SILICA_AM1_150] – retirada em 60 min
- [SILICA_AM3_150] – retirada em 180min
- [SILICA_AM4_150] – retirada em 240 min
- [SILICA_AM7_150] – retirada em 420 min

Os resultados obtidos através da técnica de espectrometria de massas de alta resolução indicam que o aumento de temperatura (figuras 47 e 48) favorece muito pouco a remoção de compostos com dois átomos de nitrogênio para a sílica, o que está coerente com os dados apresentados nas curvas de equilíbrio termodinâmico (figura 30) e ruptura (figura 36) obtida através de análise de nitrogênio total. Todos esses resultados mostram que a força que existe na interação entre as moléculas dos compostos nitrogenados e os grupamentos silanóis presentes na superfície da sílica é fraca, do tipo "van der Waals" e que diminue com o aumento de temperatura.

4.10 Análises dos testes em bancada nas unidades ACE

Amostras do gasóleo puro e do gasóleo tratado com sílica e argila foram avaliadas em uma unidade ACE, que simulou o rendimento de uma unidade de craqueamento catalítico para a obtenção de gasolina, gás liquefeito de petróleo (GLP), gás combustível, produtos de fundo e LCO em uma escala de bancada. A tabela 20 apresenta a caracterização do catalisador de equilíbrio utilizado na unidade ACE, que foi um catalisador previamente utilizado em uma unidade industrial de FCC:

Tabela 17: Caracterização do catalisador de FCC utilizado na unidade ACE

Teor mássico (%)	
Al_2O_3	47,9
Re_2O_3	2,82
Na_2O	0,26
Fe_2O_3	0,39
P_2O_5	0,61
TiO_2	0,20
Ni (ppm)	1013
V (ppm)	1391
Propriedades Texturais	
Área BET ($m^2.g^{-1}$)	148
Volume do poro ($cm^3.g^{-1}$)	0,0457

A área superficial e o volume de poro do catalisador apresentados na tabela 20 são similares a outros catalisadores utilizados em estudos realizados em escala laboratorial (APONTE *et al*, 2014). As figuras 49, 50, 51, 52 e 53 ilustram respectivamente os resultados obtidos em uma unidade de leito fluidizado de bancada ACE na simulação da obtenção de nafta craqueada, GLP, gás combustível, produtos de fundo e LCO para o gasóleo tratado com argila e sílica a 80°C com relação mássica adsorvente/gasóleo de 0,75 em relação ao gasóleo original e relações mássicas catalisador/óleo típicas usadas em unidades industriais de FCC.

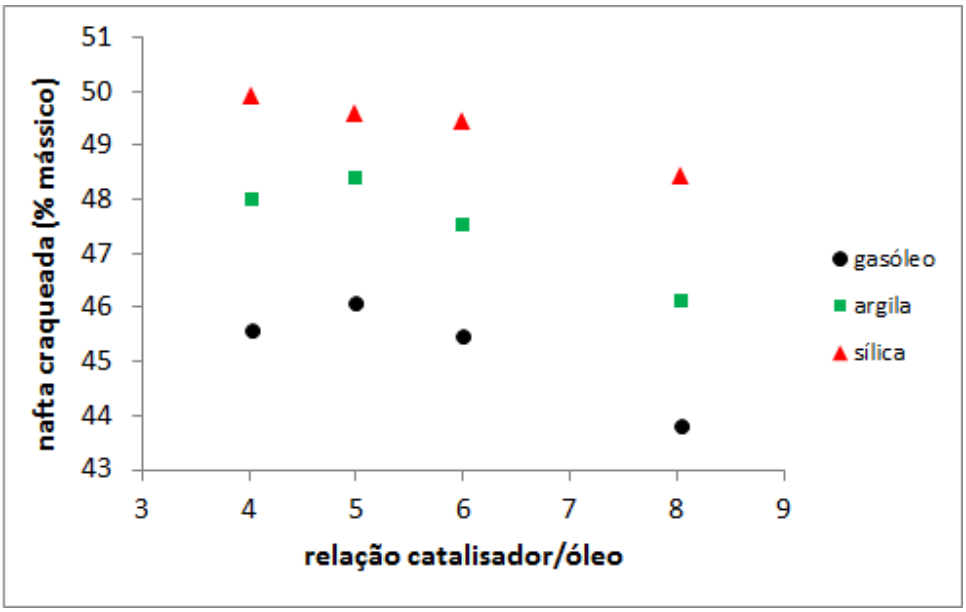

Figura 49: Rendimento de nafta craqueada

A tabela 21 contêm os dados apresentados na figura 49.

Tabela 18 : Variação percentual na produção de nafta craqueada

Nafta craqueada				
Relação catalisador/óleo	4	5	6	8
GOV puro GOV argila GOVsilica	45,6 48,0 49,9	46,1 48,4 49,6	45,5 47,5 49,4	43,8 46,1 48,4
% Variação GOV argila/ GOV puro	**+ 5,2**	**+ 4,9**	**+ 4,4**	**+ 5,2**
% Variação GOV silica/ GOV puro	**+ 9,4**	**+ 7,6**	**+ 8,6**	**+ 10,5**

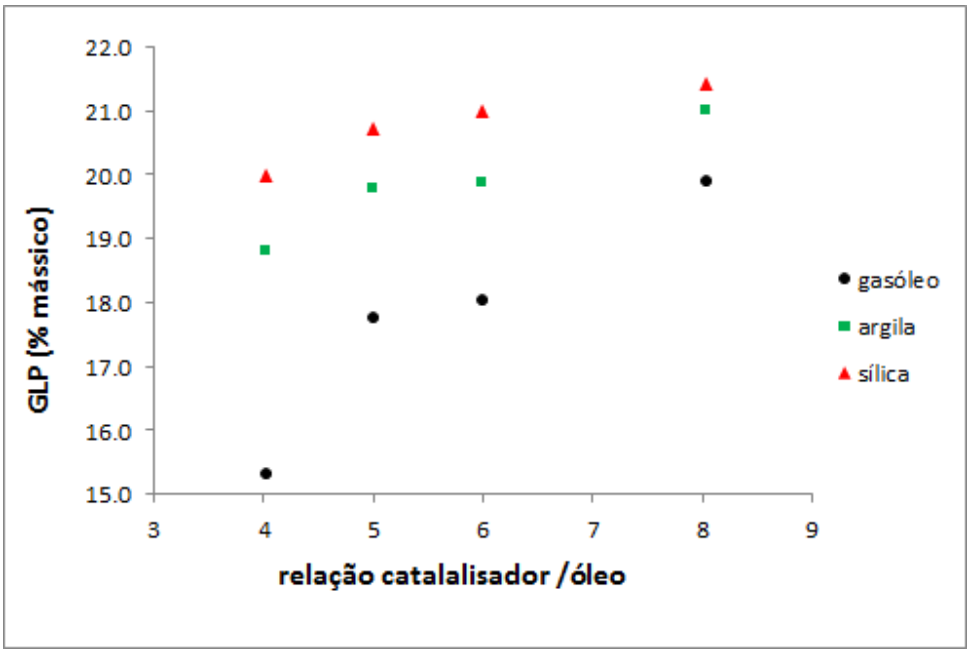

Figura 50 : Rendimento de GLP

A tabela 22 contêm os dados apresentados na figura 60.

Tabela 19 : Variação percentual na produção de GLP

GLP				
Relação catalisador/óleo	4	5	6	8
GOV puro GOV argila GOV silica	15,3 18,78 20,0	17,76 19,77 20,73	18,03 19,85 21,01	19,9 20,96 21,42
% Variação GOV argila/ GOV puro	**+ 22,7**	**+ 11,3**	**+ 10,0**	**+ 5,0**
% Variação GOV silica/ GOV puro	**+ 30,7**	**+ 16,9**	**+ 16,5**	**+ 7,5**

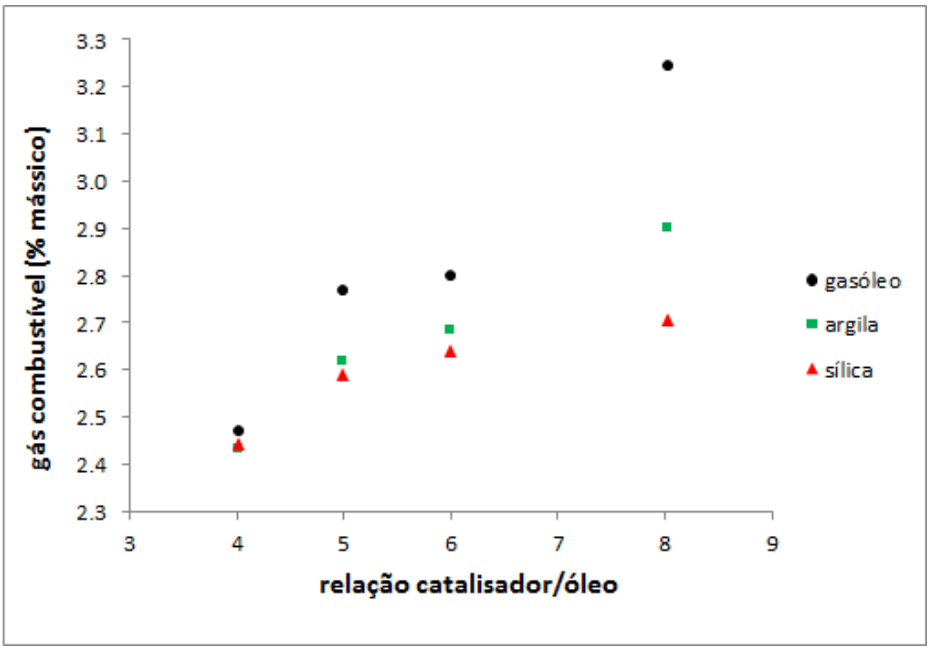

Figura 51 : Rendimento de gás combustível

A tabela 23 contêm os dados apresentados na figura 51.

Tabela 20 : Variação percentual na produção de gás combustível

Gás combustível				
Relação catalisador/óleo	4	5	6	8
GOV puro GOV argila GOV silica	2,47 2,43 2,44	2,77 2,62 2,59	2,80 2,68 2,64	3,24 2,78 2,74
% Variação GOV argila/ GOV puro	**- 1,6**	**- 5,4**	**- 4,3**	**- 14,2**
% Variação GOV silica/ GOV puro	**- 1,2**	**- 6,5**	**- 5,7**	**- 15,4**

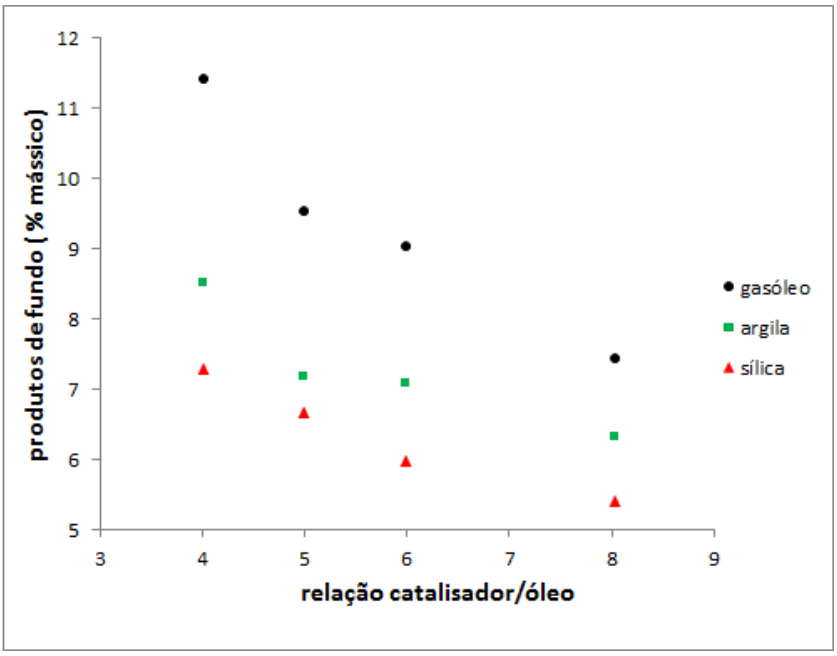

Figura 52 : Rendimento dos produtos de fundo

A tabela 24 contêm os dados apresentados na figura 52.

Tabela 21 : Variação percentual na produção de produtos de fundo

Produtos de fundo				
Relação catalisador/óleo	4	5	6	8
GOV puro GOV argila GOV silica	11,4 8,5 7,3	9,5 7,2 6,7	9,0 7,1 6,0	8,5 6,3 5,4
% Variação GOV argila/ GOV puro	**- 25,4**	**- 24,2**	**- 21,1**	**- 25,8**
% Variação GOV silica/ GOV puro	**- 35,9**	**- 29,5**	**- 33,3**	**- 36,5**

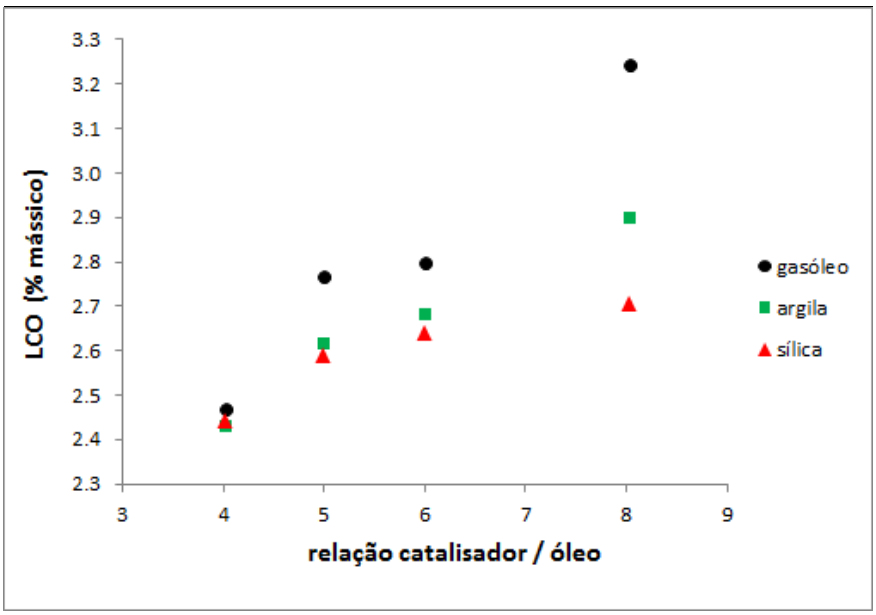

Figura 53 : Rendimento de LCO

A tabela 25 contêm os dados apresentados na figura 53.

Tabela 22 : Variação percentual na produção de LCO

LCO				
Relação catalisador/óleo	4	5	6	8
GOV puro	19,9	17,8	17,5	16,1
GOV argila	17,3	16,4	16,0	15,1
GOV silica	15,5	14,8	14,5	13,7
% Variação GOV argila/ GOV puro	**- 15,0**	**- 8,53**	**- 9,38**	**- 6,62**
% Variação GOV silica/ GOV puro	**- 29,3**	**- 20,27**	**- 20,68**	**- 17,51**

Os resultados apresentados nas figuras 49 a 53 e nas tabelas 22 a 25 são compatíveis com dados da literatura técnica obtidos anteriormente em unidades ACE (OCCELLI, 2010) que já indicavam uma redução no rendimento de LCO e produtos de fundo com o aumento na produção de GLP e nafta craqueada, o que também foi observado para as amostras de gasóleo tratadas com os materiais adsorventes utilizados. O aumento na produção de nafta craqueada a custas de uma redução na produção de gás combustível, LCO e produto de fundo também foi reportado em estudos com unidades de craqueamento catalítico em escala de bancada tipo MAT ("Microactivity test unit"), e que embora seja um equipamento diferente de uma unidade ACE, também pode fornecer uma série de informações importantes sobre o desempenho de catalisadores e seletividade dos produtos (DING *et al*, 2006).

Tanto a sílica quanto a argila removem compostos poli aromáticos e nitrogenados básicos nas condições estudadas (figuras 27 e 28). Portanto, as amostras de gasóleo tratadas com esses dois adsorventes apresentaram resultados superiores (maior rendimento de GLP e nafta craqueada) em unidades de escala de bancada tipo ACE com relação à amostra de gasóleo puro não tratada. O adsorvente que apresentou o melhor rendimento na unidade ACE foi a sílica devido a maior remoção de compostos nitrogenados básicos e compostos poli aromáticos. Esse fato é compatível com dados da literatura (SADEGHBEIGI, 2012) que indicam que há uma redução na conversão das unidades de FCC devido a presença de compostos poli aromáticos e nitrogenados básicos. Isso ocorre, pois o craqueamento dos compostos poli aromáticos gera anéis benzênicos, que são muito estáveis. O craqueamento desses compostos ocorre basicamente nas cadeias laterais dos anéis benzênicos, gerando um excesso de gás combustível, produtos de fundo e diminuindo a produção de gasolina. Por sua vez, os compostos nitrogenados básicos neutralizam os sítios ácidos dos catalisadores de FCC, o que provoca uma redução da conversão da unidade.

Os resultados obtidos foram expressivos e indicam que houve um aumento significativo no rendimento de gasolina e GLP para uma ampla faixa de relação catalisador/óleo, assim como uma redução no rendimento de gás combustível e produto de fundo.

Esses resultados indicam que, caso uma unidade industrial de FCC recebesse uma carga tratada com argila ou sílica nas condições operacionais estabelecidas no presente trabalho, haveria um aumento da lucratividade operacional dessa unidade, pois os produtos de maior valor agregado (GLP e nafta craqueada) teriam um maior rendimento e os produtos de menor valor agregado (gás combustível e produto de fundo) um menor rendimento.

A tabela 26 ilustra os resultados obtidos nas figuras 49 a 53 considerando uma taxa de formação de coque constante igual a 6 para o catalisador utilizado no teste de bancada da unidade ACE.

Tabela 23 : Rendimentos para taxa de formação de coque igual a 6

	gasóleo puro	argila	sílica
temperatura de craqueamento (^oC)	535	535	535
conversão (%)	71,97	76,49	79,2
produção (% mássico)			
coque	6	6	6
gás residual	2,72	2,64	2,62
GLP	17,12	19,82	20,94
nafta craqueada	45,82	47,94	49,63
LCO	18,3	16,3	14,5
produto de fundo	9,85	7,26	6,28

Em termos numéricos, tem-se que os dados apresentados na tabela 26 indicam um aumento na produção de GLP de **+15,77** % para a argila e **+22,3** % para a sílica. Com relação à produção de gasolina, o aumento é de **+4,6** % para a argila e **+8,3** % para a sílica. Isso é um reflexo tanto da remoção dos compostos nitrogenados básicos e dos compostos aromáticos poli nucleares, que são precursores de coque e que podem se agregar ao redor dos sítios ácidos nas superfícies dos catalisadores de FCC, reduzindo as reações de craqueamento catalítico.

A fixação de uma taxa de formação de coque constante é uma das maneiras de comparar o desempenho de diferentes tipos de catalisadores ou cargas para testes de bancada realizados em unidades ACE. Outro modo possível de comparar o desempenho de diferentes tipos de catalisadores ou diferentes cargas em testes de escala de bancada em unidades ACE, é fixar a razão catalisador/óleo (CTO) utilizada nos experimentos. A tabela 27 ilustra os resultados obtidos considerando uma razão catalisador/óleo igual a 5.

Tabela 24 : Rendimentos para relação catalisador/óleo igual a 5

	gasóleo puro	argila	sílica
temperatura de craqueamento (^oC)	535	535	535
razão catalisador/óleo = 5	5	5	5
conversão (%)	72,7	76,5	78,6
produção (% mássico)			
coque	5,86	5,49	5,36
gás residual	2,69	2,58	2,56
GLP	16,94	19,49	20,61
nafta craqueada	45,85	47,94	49,63
LCO	17,8	16,4	14,8
produto de fundo	10,01	7,59	6,68

Nesse caso, é possível observar também um desempenho superior para os gasóleos tratados com argila e sílica com relação ao gasóleo puro, obtendo-se aumentos de **+15,0 %** e **+21,7 %** na produção de GLP e aumentos de **+4,5 %** e **+8,2 %** na produção de nafta craqueada, para as amostras de gasóleo tratadas com argila e sílica, respectivamente. Assim sendo, considerando tanto a taxa de formação de coque quanto uma razão catalisador/óleo constante, há evidências que o tratamento do gasóleo com os materiais selecionados (sílica e argila) aumenta o rendimento dos produtos de maior interesse econômico em uma unidade de FCC (GLP e nafta craqueada) e reduz o rendimento dos produtos de menor valor agregado (gás residual e produtos de fundo). A taxa de formação de coque apresentada na tabela 26 e a razão catalisador/óleo apresentada na tabela 27 são valores típicos utilizados rotineiramente em grandes unidades industriais de craqueamento catalítico.

4.11 A simulação com o programa "Aspen PIMS"

O aumento do rendimento de nafta craqueada (+4,5 para a argila e +8,2 para a sílica) e GLP (+15,0 para a argila e +21,7 para a sílica) para uma razão catalisador/óleo = 5, serviram como dados de entrada para uma simulação do programa "Aspen PIMS", com relação a uma modelagem econômica já existente da refinaria Duque de Caxias (REDUC) do mês de Julho de 2015. O programa “Aspen PIMS” utilizou as seguintes premissas:

1. Refinaria operando com carga máxima.
2. Mês com 31 dias.
3. Atendimento ao mercado.

A tabela 28 indica a variação volumétrica esperada, e a tabela 29 indica uma variação no lucro bruto estimado (lucro bruto = receita - despesas) considerando como caso base o mês de julho de 2015 da refinaria Duque de Caxias (REDUC) operando com os novos rendimentos teóricos de gasolina e GLP (dados de entrada) e com as premissas listadas.

Tabela 25 : Variação volumétrica estimada após o tratamento

	Gasóleo tratado com argila (m^3/mês)	Gasóleo tratado com sílica (m^3/mês)
GLP	3.259	4.889
propeno	1.391	2.086
gasolina	5.648	11.558
produtos de fundo	- 4.650	- 6.975

O aumento volumétrico na produção de GLP, propeno e gasolina, que são produtos considerados leves e de alto valor agregado é expressiva, assim como a redução do produto de fundo, que é uma corrente considerada pesada e de baixo valor agregado.

Tabela 26 : Variação no lucro bruto estimado após o tratamento

Carga da unidade de FCC	Lucro bruto (R$/mês)	Variação no lucro bruto (%)
Gasóleo puro	55.292.000	Caso base
Gasóleo tratado com argila	57.235.000	+ 3.5
Gasóleo tratado com sílica	59.142.000	+ 6.9

O resultado final da simulação do programa "Aspen PIMS" indica uma possibilidade de aumento de + 3,5 % no lucro bruto da REDUC através de um tratamento do gasóleo de vácuo com argila e + 6.9 % para o tratamento com a sílica, o que constitui um ganho relevante.

É importante mencionar que esse resultado da simulação do programa PIMS da REDUC valoriza as correntes segundo "preços de oportunidade" que são preços internos da PETROBRAS, o que é o costume nos estudos de casos que são rodados para todas as refinarias mensalmente do sistema PETROBRAS.

Outros valores de lucro bruto poderiam ser obtidos caso se adotassem premissas distintas das premissas enumeradas, ou ainda se fossem considerados os preços internacionais para as diversas correntes envolvidas na simulação. A variação da lucratividade apresentada na tabela 29 não constitui um estudo de viabilidade técnica e econômica (EVTE) do processo de remoção de compostos nitrogenados através da adsorção. É somente um valor decorrente do aumento esperado do lucro bruto obtido pela venda de produtos com maior valor agregado (nafta craqueada e GLP), e não leva em conta os custos operacionais do processo de adsorção e dessorção.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES

Os experimentos mostraram que é possível tratar gasóleos de vácuo (carga pesada e viscosa) através de um processo de adsorção a fim de remover compostos nitrogenados sem que seja necessária a diluição dessa corrente.

A maior parte da remoção dos compostos nitrogenados pela argila ocorre nas 3 horas iniciais, tanto a 80°C quanto a 120°C, apresentando um comportamento transiente compatível com aquele observado em experimentos de remoção de compostos nitrogenados com cargas menos viscosas, como o diesel.

Os estudos realizados indicaram a remoção de 21 % de nitrogênio total para a argila e 33% para a sílica utilizando-se uma relação mássica adsorvente/gasóleo de 0,15. Aumentando-se essa relação mássica para 0,75, observou-se uma remoção dos compostos nitrogenados básicos, que são os compostos que efetivamente são prejudiciais aos processos de craqueamento catalítico, de 70 % para a argila e 80 % para a sílica.

A melhora no desempenho dos gasóleos nas unidades de leito fluidizado ACE, com um aumento percentual de 4 pontos para a sílica e 2 pontos para a argila na produção de nafta craqueada (figura 49), um aumento de 3 pontos para a sílica e 2 pontos para a argila na produção de GLP (figura 50) e uma redução de 3 pontos para a sílica e 2 pontos para a argila na geração de produtos de fundo (figura 52) para uma relação catalisador/óleo igual a 5, que é uma relação típica usada em unidades industriais de FCC.

O processo de pré-tratamento de gasóleo de vácuo com argila ou sílica apresentou resultados promissores em escala de bancada e portanto, pode ser considerado como uma alternativa técnica para o aumento na produção de GLP e nafta craqueada. Para realizar uma avaliação econômica do processo, o presente estudo deverá ser repetido em planta-piloto.

Os resultados experimentais obtidos na unidade ACE indicam que os gasóleos de vácuo tratados com argila e sílica podem proporcionar uma melhora expressiva do rendimento das unidades de craqueamento catalítico devido a uma maior produção de GLP, nafta craqueada e uma redução na produção de correntes de fundo e gás residual. A remoção dos compostos nitrogenados básicos e de moléculas precursores de coque permitiu isso, o que foi constatado através da redução do teor de nitrogênio básico e do resíduo de carbono Ramsbotton. A menor taxa de formação de coque na superfície dos catalisadores indicada através da redução do resíduo de carbono Ramsbotton, sugere ainda que haveria um ganho potencial nas unidades de FCC relacionado a uma redução no

consumo energético necessário para a remoção do coque da superfície dos catalisadores na etapa de regeneração. Ou seja, caso uma unidade de FCC utilizasse uma etapa de pré-tratamento de carga com argila ou sílica, ela possivelmente irá consumir uma vazão menor de ar para queimar os catalisadores na etapa de regeneração, já que a quantidade de coque formada na superfície de catalisadores seria menor. Desse modo, é esperada também uma redução nas emissões de CO_2. É importante ressaltar que aproximadamente de 15 a 25 % das emissões totais de CO_2 em uma refinaria são atribuídas à queima no regenerador do coque depositado na superfície dos catalisadores de FCC e que em várias regiões no mundo, essas emissões são monitoradas devido a legislações ambientais bastante restritas, o que torna necessário para os refinadores encontrarem modos para cortar as emissões de gases de efeito estufa nos regeneradores (WORLD REFINERY PROCESSING REVIEW, FOURTH QUARTER 2013). Os resultados obtidos com o tratamento com a argila e a sílica indicam um ganho potencial nesse ponto.

As análises de espectrometria de massa de alta definição comprovaram que o aumento da temperatura favorece a remoção dos compostos nitrogenados para a argila, mas não para a sílica, o que indica que o tipo de interação físico-química que ocorre entre as moléculas desses compostos e a superfície dos materiais adsorventes é diferente para a sílica e para a argila. Isso fica evidente na análise dos compostos com dois átomos de nitrogênio (figuras 45, 46, 47 e 48).

A capacidade de adsorção dos compostos nitrogenados não pode ser simplesmente correlacionada com a densidade de sítios ácidos medidas através da análise de temperatura por dessorção de amônia, já que a sílica apresenta uma capacidade significativa de adsorção de compostos nitrogenados (figura 28) mas sua densidade de sítios ácidos é muito baixa (tabela 10). A influência observada nos ensaios realizados nas isotermas de troca, curvas cinéticas e de ruptura, com o aumento da taxa de remoção de compostos nitrogenados com um aumento da temperaura para a argila pode estar relacionada a aspectos texturais, tais como uma maior facilidade de acesso aos sítios ácidos localizados no interior das partículas desse adsorvente, alguma particularidade da adsorção multicomponente que ocorre no sistema em estudo ou até mesmo algum tipo de quimissorção. É conhecido o fato de que durante o processo de ativação da argila ocorre um etapa de adição de ácido sulfúrico que promove uma remoção dos cátions Ca^{2+} das regiões entre camadas da argila por cátions Al^{+3}. Esse processo gera sítios ácidos de Lewis, o que poderia explicar uma possível transferência de elétrons dos compostos nitrogenados básicos do gasóleo para esses sítios ácidos, ocorrendo então uma quimissorção. O melhor critério para determinar se

ocorre fisissorção ou quimissorção é avaliar a magnitude do calor de adsorção (HAYWARD *et al*, 1964). As ligações químicas são normalmente mais fortes que forças de atração física. Não foram realizados ensaios calorimétricos para o sistema em estudo e desse modo, não há provas para comprovar ou refutar essa hipótese.

Outro ponto que deve ser destacado é que a quimissorção por ser uma reação química, requer uma energia de ativação. Nesse caso, ela somente irá ocorrer a uma taxa razoável acima de uma temperatura mínima. Na faixa de temperatura estuda (80°C a 120°C) a remoção dos compostos nitrogenados aumentou com o aumento da temperatura do meio reacional para todos os experimentos realizados. Poder-se-ia ampliar a faixa operacional de modo a verificar o efeito da temperatura. Ou seja, qual a temperatura mínima para que a remoção dos compostos nitrogenados do gasóleo de vácuo ocorra e também qual a temperatura que proporcionaria a maior taxa de remoção de compostos nitrogenados, tanto para a sílica quanto para a argila.

CAPÍTULO 6. RECOMENDAÇÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Com base nas informações que foram levantadas no presente trabalho, podem ser sugeridos para a continuidade deste estudo os seguintes tópicos:

- Realizar estudos de dessorção para os adsorventes utilizados (argila e sílica).
- Realizar estudos dos ciclos adsortivos para a determinação do ciclo de vida dos adsorventes utilizados.
- Utilizar uma faixa de temperatura mais ampla que a faixa de temperatura utilizada (80^oC a 120^oC), para as isotermas de troca, curvas cinéticas e curvas de ruptura, de modo a verificar a temperatura que proporcionaria a remoção máxima dos compostos nitrogenados e aromáticos para a sílica e a argila.
- Utilizar outros materiais adsorventes comerciais, como o carvão ativado, ou adsorventes modificados em laboratório para o tratamento de gasóleos.
- Utilizar gasóleos oriundos de outros tipos de petróleos.
- Utilizar gasóleo de coque, que possui um maior teor de compostos nitrogenados, mas que por ser uma corrente instável pode se polimerizar e formar goma, o que também poderá dificultar o estudo dessa corrente.
- Determinar o calor de adsorção do sistema em estudo (adsorvente + gasóleo) em reatores calorimétricos e comparar os valores obtidos para a sílica e argila. Verificar se a ordem de grandeza obtida para a argila seria maior, o que comprovaria a hipótese de quimissorção.
- Tratar uma vazão relativamente grande de gasóleo (aproximadamente 10 litros) com os adsorventes utilizados na maior condição de severidade operacional estudada (relação mássica adsorvente/ gasóleo de 0,75) e usar esse gasóleo tratado como carga de uma planta piloto ou semi-piloto de FCC de modo a avaliar o impacto da carga tratada no novo balanço de energia que deverá ser obtido, considerando a menor tendência dos gasóleos tratados em formar coque. Além disso, deverão ser avaliados também os rendimentos e a qualidade dos produtos obtidos, em especial a nafta craqueada. Com uma menor formação de coque na superfície dos catalisadores, é esperado que haja um predomínio das reações de craqueamento catalítico ao invés das reações de craqueamento térmico e portanto, a nafta deverá apresentar uma maior octanagem, menos diolefinas e gomas

CAPÍTULO 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABELMAN, FRAYNE & SCHWAB, Koseoglu, **Process for removal of nitrogen and poly-nuclear aromatic compounds from FCC feedstocks**, US 2010/0252483,

AHMED, I.; TONG, M.; JUN, J.W.; ZHONG, C.; JHUNG, S.H.; Adsorption of nitrogen containing compounds from model fuel over sulfonated metal-organic framework : Contribution of hydrogen bonding and acid-base interactions in adsorption, **The Journal of Physical Chemistry** 120 (2016), vol.1, pág. 407-415.

AKSU, A.; SEN, C.S.; GONEN, F.; Continous fixed bed biosorption of reactive dyes by dried rhizopus arrhizus: Determination of column capacity, **Journal of Hazardous Materials** 143 (2007), pág. 362-371.

ALBUQUERQUE, F.C., CABRAL, M.V.;Calibration of retention time for group - type analysis of heavy ends by supercritical fluid chromatography,**Symposium on General Papers presented before de division of petroleum chemistry - 218 th. National Meeting**, American Chemical Society, New Orleans, LA, August 22-26 th. 1999.

ALMARRI, M.; **Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from hydrocarbon streams over carbon-based adsorbents**, PhD thesis (2009), The Pennsylvania State University - Department of Energy and Mineral Engineering, Filadélfia.

ALMARRI, M.; MA, X.; SONG, C.; Adsorptive denitrogenation of liquid hydrocarbons on carbon based adsorbents for ultra clean fuels, **Energy Fuels** 58 (2013), vol.2, pág. 3940-3947.

AL SAWALHA, M.; **Characterization of acidic and basic properties of heterogenous catalysts by test reactions**, PhD thesis (2004), The University of Oldenburg, Alemanha.

AL SAWALHA, M.; ROESSNER, F.;NOVIKOVA,L.; BEL' CHINSKAYA,L.; Acidity of different Jordanian clays characterized by TPD-NH3 and MBOH conversion, **International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering**, vol.5, n°7 (2011), pág.570-574.

APONTE, Y.; DJAOUADI, D.;DE LASA, H.; Selective adsorption of thiophene using a HIPZD additive in FCC, **Fuel** 128 (2014), pág.71-87.

ARIS, R.; **The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts: The theory of the steady state Volume 1 of The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts, Oxford Studies in Physics Series** (1975) Clarendon Press, Gloucestershire.

AWORANTI, O.A; AGARRY, S.E; AJANI, A.O; A laboratory study of the effect of temperature on densities and viscosities of binary and ternary blends of soybean oil, soy biodiesel and petroleum diesel oil, **Advances in Chemical Engineering and Science** 2 (2012), pág.444-452.

BARRET, E.P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P., "The determination of pore volume and area distribution in porous substance" **Journal of the American Chemical Society** 73 (1951), pág. 373-380.

BARLETTA, T., FULTON, S.; Maximizing gas plant capacity, **Petroleum Technology Quaterly**, Spring 2004, Crambeth Allen Publishing, Hopesay, U.K.

BARBOSA, F.A.; SANTOS, A.C.B.; SILVA, M.I.P.; STUMBO, A.M.; Resistance to poisoning by nitrogen compounds of Ni/Mo Al-MCM-41 hydrocracking catalysts, **Catalysis Today** 98 (2004), pág. 109-113.

BASMADJIAN,D., **The little adsorption book - A practical Guide for Engineers and Scientists** (1997), CRC Press, Boca Raton.

BOLLAS, G.M.; ORLICKI, D., MA., H., Catalysis and Reaction Engineering Division: Some uses and misuses of FCC catalyst testing experimental data, **Annual Meeting**, American Institute of Chemical Engineering, New York, October 11th 2010.

BORBA, C.E.; **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

BRUNET, S.; MEY, D.; PÉROT, G.; BOUCHY, C.; DIEHL, F.; On the hydrodessulfurization of FCC gasoline: A review **Applied Catalysis A: General** 278 (2005), P.143-172.

BU, J., LOH, G., GWIE, C.G., DEWIYANTI, S., TASRIF, M., BORGNA, A., Dessulfurization of diesel fuels by selective adsorption on activated carbons: Competitive adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons, **Chemical Engineering Journal** 166 (2011), pág. 207-217.

BUCHANAN, J.S., SANTIESTEBAN, J.G., HAAG, W.O, Mechanistic Considerations in Acid-Catalyzed Cracking of Olefins, **Journal of Catalysis** 158 (1996), p.279-287.

CAEIRO,G.; COSTA, A.F.; CERQUEIRA, H.S; RIBEIRO, F.R.; MAGNOUX, P. ; LOPES, J.M.; MATIAS, P. Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil, **Applied Catalysis A: General** *320* (2007), pág.8-15.

CARRILLO, J.A.; CORREDOR, L.A.; Upgrading of heavy crude oils: Castilla, **Fuel Processing Technology** 109 (2013), pág.156-162.

CASTAÑEDA, L.C; MUÑOZ, J.A.D.; ANCHEYTA, J.;Current situation of emerging technologies for upgrading of heavy oils, **Catalysis Today** *220-222* (2014), pág.248-273.

CERQUEIRA,H.S.; CAEIRO,G.; COSTA,L.; RIBEIRO, F.R. Deactivation of FCC catalyst, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** *292* (2008), pág.1-13.

CHIARO, S.X., SANTOS, B.M., ZOTIN, J.L., FIGUEIREDO, M.A.G., SOUZA, W.C., SOUZA, L., Influência da remoção de nitrogenados por adsorção no HDT de óleo diesel, **Anais do 16º Congresso de Brasileiro de Catálise** (2011), Sociedade Brasileira de Catálise, Campos de Jordão.

CHOI, K.H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; RYU, J.W.; MIN, W. Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil on its HDS performance: an efficient approach to its ultra deep desulfurization, **Applied Catalysis B: Environmental** 50 (2004), pág. 9-16.

CHOUDHARY,T.V.; Structure-reactivity-mechanistic considerations in heavy oil desulfurization, **Ind. Eng. Chem. Res.** 46 (2007), pág.8363-8370.

CHOUDHARY, T.V.; PARROT, S.; JOHNSON, B.; Unraveling heavy oil desulfurization chemistry: Targeting clean fuels, **Environ. Sci. Technol.** 42 (2008), pág.1944-1947.

CHUNSHAN SONG, An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra clean gasoline, diesel fuel and jet fuel, **Catalysis today** 86 (2003), pág. 211-263.

CLARK, D., GOLDEN, S.W., Improve FCC Profitability-Bottoms System Upgrades, **Petroleum Technology Quaterly,** summer 2003, Crambeth Allen Publishing, Hopesay, U.K.

CONDON, J.B.; **Surface area and porosity determinations by physisorption** (2006), Elsevier, .

COONEY, D.Y.; LEE, J.W.; JANG, S.C; Adsorption dynamics of hydrogen sulfide inimpregnated activated carbon bed, **Adsorption** 14 (2008) pág. 433-438.

CORMA, A.; FORNES, V. Poisoning of zeolites by basic nitrogen compounds. The influence on the activity and selectivity for cracking of alkanes, **Symposium on fundamentals chemistry of promoters and poisons in heterogeneous catalysis presented before the division of petroleum chemistry** , American Chemical Society, New York Meeting, April 13-18 th, 1986, pág.184-189.

CREMASCO, M.A.; **Fundamentos de Transferência de Massa** (2012), Universidade de Campinas, São Paulo.

DABROWSKI, A.; **Adsorption - from theory to practice : Advances in Colloid and Interface Science** v.93, n.1-3, (2001), pág.135-224.

DASGUPTA, S.; GUPTA, P.; AARTI; NANOTI, A.; GOSWAMI, A.N.; GARG, M.O.; TANGSTAD, E.; VISTAD, O.B.; KARLSSON,A.; STOCKER, M.; Adsorptive desulfurization of diesel by regenerable nickel based adsorbents, **Fuel** 108 (2013) pág.184-189.

DING, F.; SIAUW, H.N.; XU, C.; YUI, S., "Reduction of light cycle oil in catalytic cracking of bitumen-derived crude HGOs through catalyst selection", **Fuel Processing Technology** 88 (2007), pg.833-845.

FARAG,H.; Selective adsorption of refractory sulfur species on active carbons and carbon based CoMo catalyst, **Journal of Colloid and Interface Science** 307 (2007), pág.1-8.

FARAH, M.A., **Petróleo e seus Derivados** (2012), LTC editora, São Paulo.

FOGASSY, G.; THEGARID, N.; TOUSSAINT, G.; VEEN, A.C.V.; SCHUURMAN, Y.; MIRODATOS, C.; Biomass derived feedstock co-processing with vacuum gasoil for second generation fuel production in FCC units, **Applied Catalysis B: Environmental** 96 (2010), pág. 476-485.

FROÉS, A.M.B, OLIVEIRA, A.G., GUIOTTI, L.G., FERREIRA, N.R., **Estudo de otimização de uma refinaria utilizando um sistema baseado em programação linear**, Monografia de conclusão de curso de Engenharia de Processamento, 2006, PETROBRAS/UERJ, p.9-11.

FU, C.M; SCHAFFER, A.M.; Effect of Nitrogen Compounds on Cracking Catalysts, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.** 24 (1985), pág.68-75.

GARCÍA-ARAYA, J.F.; BÉLTRAN, F.J.; ÁLVAREZ, P.; MASA, F.J., Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agroindustrial wastewater, **Adsorption**, v.9 (2003), pág. 107-115.

GENERAL ELETRIC COMPANY GLOBAL RESEARCH, Osaheni, J.A.; Fyvie,T.J.; **Method and system for removing impurities from hydrocarbon oils via Lewis acid complexation**,US_2010/0122937A1 (2010).

GOMES, L.L.; **Adsorção como alternativa para a dessulfurização profunda da gasolina brasileira: Estudo para a remoção do benzotiofeno**, Universidade Federal do Ceará - Departamento de Engenharia Química (2010) - Monografia.

GRAÇA, I.; LOPES, J.M.; RIBEIRO, M.F.; RAMÔA RIBEIRO,F.; CERQUEIRA,H.S.; DE ALMEIDA, M.B.B.; Catalytic cracking in the presence of guaiacol, **Applied Catalysis B: Environmental** 101 (2011), pág. 613-621.

GRACE, Manfred; Lesemann; Setzer; **Processes for removal of nitrogen containing contaminants from gas oil feedstreams**, US2004/01187489 (2004).

HAYWARD, D.O., TRAPNELL, B.M.W.; **Chemisorption** (1964), Butterworths, Washington D.C.

ICHIKAWA, Y.; SELVADURAI, A.P.S, Transport Phenomena in Porous Media - Aspects of Micro/Macro Behaviour (2012), Springer-Verlag, Berlin.

ÍNDIO DO BRASIL, N.; ARAÚJO, M.A.S.; MOLINA, E.C.; **Processamento de Petróleo e Gás** (2011), LTC - Livros Técnicos e Científcos Editora, Rio de Janeiro.

ISLAM, A.; CHO, Y.; AHMED, A.; KIM, S., Data interpretation methods for petroleomics, **Mass spectrometry letters** (2012), vol. 3, p.63-67.

JUNIOR, P.F.S, **Remoção de Contaminantes Nitrogenados e Sulfurados de Cargas Modelo de Óleo Diesel: Estudo do Adsorvente**, Dissertação de Mestrado, UERJ, 2007, Rio de Janeiro.

KIM, T.; AL-MUTAIRI, A.; MARAFI, A.M.J.; PARK, J.I.; KOYAMA,H.; YOON, S.H., MIYAWAKI, J., MOCHIDA, I.; Hydrotreatment of two atmospheric residues from Kuwait Export and Lower Fars crude oils, **Fuel** 117 (2014) pág. 191-197.

KLEINUBING, S.J.; **Remoção de cádmio, chumbo e cobre utilizando zeólita natural clinoptilolita em coluna de leito fixo** (2006), Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas.

KORIAKIN, A.; PONVEL, K.M..; LEE, C.H.; Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous silica, **Chemical Engineering Journal** 162 (2010) pág. 649-655.

KUKES, S.J.; HARRIS,J.R.; **Removing of contaminants from organic compositions**, US _4465589 (1984).

LA GREGA, M.; BUCKINGHAM, D.; EVANS, J.C; **Hazardous Waste Management**(1994), McGraw-Hill, Singapore.

LAREDO, G.C., VEGA-MERINO, P.M., TREJO-ZÁRRAGA, F., CASTILLO, J., Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: A review, **Fuel Processing Technology** 106 (2013), pág 21-32.

LETTERMAN, R.D., **Water quality and treatment: A handbook of community water supplies** - 5 ed. (1999) American Water Works Association, McGraw-Hill, New York.

LINS, M.P.E., CALÔBA, G.M.; **Programação Linear**,ed. Interciência, Rio de Janeiro (2006) pág.4-5.

LIU, C., DENG, Y., PAN, Y., GU, Y., QIAO, B., GAO, X., Effect of ZSM-5 on the Aromatization Performance in Cracking Catalyst, **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 215 (2004), pág. 195-199.

MADUREIRA, L.B.; **Adsorção calorimétrica de Quinolina em Sílica-Alumina a partir de soluções com n-hexadecano: Estudo da Cinética e da Isoterma**, Dissertação de Mestrado Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

MAIR, B.J.; WILLINGHAM, C.B.; Relationships between physical properties and chemical constitution of lubricanting oils fractions, **Journal of Research of the National Bureau of Standards** (1936), v. 17, U.S. Department of Commerce.

MANUAL TÉCNICO DIESEL S-10, PETROBRAS, 2014. Disponível em <http://br.com.br>. Acessado em 21 de Maio de 2016.

MARSHAL, A.G.; RODGERS, R.P.; Petroleomics: Chemistry of the underworld, **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America** (2008), v.105, n.47, pág.18.090-5.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P.; **Unit Operations of Chemical Engineering**, McGraw-Hill (1985) New York.

McKAY, G., **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**, editora CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.

McKETTA, J.J, **Petroleum Processing Handbook** (1992), Marcel Dekker Inc., New York.

MIN, W.S., CHOI,K., KHANG, S.Y., MIN, D.S., RYU, J.W., YOO, K.S., KIM, J.H., **Method for manufacturing cleaner fuels**, Patente internacional número WO_99/67345, data de publicação: 25/6/1999.

MOBIL OIL CORPORATION, Farcasiu, M.; Mitchell, T.O.; Whiteburst, D.D.; **Upgrading of Hydrocarbon Feedstock**, US_4.329.221(1982).

MOREIRA, A.M., **Dessulfurização Adsortiva de Destilados Naftênicos Pesados de Petróleo**, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MORENO, E.L.; RAJAGOPAL, K. ; Desafios da acidez na catálise em estado sólido, **Química Nova** v. 32 (2009), pág. 538-542.

MOTAGHI, M.; ULRICH, B.; SUBRAMANIAN, A.; Slurry-phase hydrocracking - possible solution to refining margins, **Hydrocarbon Processing** (2011), February, pág.37-41.

MURTI, S.D.S.; YANG, H.; CHOI, K.H, KORAI, Y.; MOCHIDA, I. Influences of nitrogen species on the hydrodesulphurization reactivity of a gas oil over sulfide catalysts of variable activity, **Applied Catalysis A: General** 252 (2003), pág.331-346.

NAIR, S.; SHAHADAT HUSSAIN, A.H.M.; TATARCHUK, B.J.; The role of surface acidity in adsorption of aromatic sulfur heterocycles from fuels, **Fuel** 105 (2013) pág. 695-704.

NYE, J.O., HERZOG, K., CHEANEY, S., Use a side reboiller to increase tower capacity, September 1999, **Hydrocarbon Processing**, Gulf Publishing Company, Houston, p.51-56.

OCCELLI, M.L.; **Advances in Fluid Catalytic Cracking - Testing, Characterization and Environmental Regulations** (2010), CRC Press, Boca Raton,

OSCIK,J.; COOPER, I.L.; **Adsorption** (1982), John Wiley & Sons.

OXFORD; **A Dictionary of Chemistry** (1997), Oxford University Press.

PARKASH, S.;**Refining Processes Handbook** (2003), Elsevier, Burlington.

PENNA, E.M., GUELFI, L.R., FILHO, R.S.B., WOLFF, M.S., **Projeto conceitual de uma fracionadora de nafta craqueada na UFCC da RPBC visando o aumento na produção de diesel**, Rio & Oil Gas Expo. and Conference 2010.

PENNA, E.M, PINHO, A.R., WOLFF, M.S., **Aumento da produção e recuperação de propeno em uma unidade de FCC da PETROBRAS**, Rio &Oil Gas Expo. and Conference 2012.

PERUZZO, L.C.; **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina (2003) Florianópolis.

RANA, M.S.; SÁMANO, V.; ANCHEYTA, J., DIAZ, J.A.I; A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua, **Fuel** 86 (2007) pág. 1216-1231.

ROSS, M.; **A maldição do Petróleo** (2015) CDG Edições e Publicações, Porto Alegre.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W.; MAURIN, G.; LLEWELLYN, P. ; **Adsorption by powders and porous solids: Principles, methodology and applications** (2014) Elsevier, New York.

RUTHVEN, D.M; **Principles of Adsorption & Adsorption Processes** (1984) John Wiley & Sons, New York.

SADEGHBEIGI, R., **Fluid Catalytic Cracking Handbook – An Expert Guide to the Practical Operation, Design and Optimization of FCC Units** (2012) Elsevier, Amsterdam.

SALES, P.B.P., "**Desenvolvimento de adsorventes para a remoção de benzotofeno**", Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

SANHUEZA, J.T.; **Problemas ambientales con soluciones catalitica**, Universidade de Maringá (2000), ISSN 1517-8048.

SANO, Y.; CHOI, K.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil for its deep hydrodesulfurization,**Fuel Chemistry Division Preprints** 48 (1) (2003) pág. 138-139.

SANO, Y.; CHOI.,K.Y.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; Effects of nitrogen and refractory sulfur species removal on deep HDS of gas oil, **Applied Catalysis B: Environmental** 53 (2004a), pág.169-174.

SANO, Y.; CHOI, K.H.; KORAI, Y.; MOCHIDA, I.; Adsorptive removal of sulfur and nitrogen species from a straight run gas oil over activated carbons for its deep hydrodesulfurization, **Applied Catalysis B: Environmental** 49 (2004b), pág. 219-225.

SANTOS, A.L., REIS, R.A., ROSSA, V., REIS,M.M, COSTA, A.L.H., VELOSO, C.O., HENRIQUES, C.A., ZOTIN, F.M., PAREDES, M.L.L., SILVEIRA, E.B., CHIARO, S.S.X., Silica-alumina impregnated with cerium, nickel and molybdenum oxides for adsorption of sulfur and nitrogen compounds from diesel, **Materials Letters** 83 (2012) pág.158-160.

SAU, M; BASAK,K.; MANNA, U.; SANTRA, M.; VERMA, R.P.; Effects of organic nitrogen compounds on hyrdrotreatment and hydrocracking reactions, **Catalysis Today** 109 (2005), pág. 112-119.

SCHMAL, M., **Catálise Heterogênea** (2011) Synergia, Rio de Janeiro.

SCHMIDT, P.F.; **Fuel Oil Manual** (1985) Industrial Press Inc., New York.

SHALABY, C.; MA, X.; SONG, C.; Preparation of novel adsorbent from coal for adsorptive removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbons streams, **Fuel** 54 (2009) vol.2, pág.648-650.

SHISHKOVA, I.K., STRATIEV, D.S., STANULOV, K.G, Effect of nitrogen containing compounds in catalytic feedstock on the composition of gasoline, **Chemistry and Technology of Fuels and Oils** 47 (2011) vol.1.

SCHWABB, M.; PINTO, J.C., **Análise de dados experimentais -volume I : Fundamentos da estatística e estimação de parâmetros**, (2007a), ed. E-Papers, Rio de Janeiro.

SCHWABB, M. ; PINTO, J.C., Optimum reference temperature for reparametrization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant, **Chemical Engineering Science** 67 (2007b), pág.2750-2764.

SEDRAN, U.A.; **Laboratory testing of FCC catalysts and hydrogen transfer properties evaluation,** Catal. Rev. - Sci. Eng. (1994), 36, 3, pág.405-431.

SILVA, C.F.P.M., DAVILA, L.A., JUNIOR, A.G.B., FIGUEIREDO, M.A.G., SOUZA, W.C., ALBUQUERQUE, F.C., Evaluation of the use of adsorbent materials in the removal of nitrogen compounds from gasoil as a pre-treatment for feeds for fluid catalytic cracking units, **Canadian Journal of Chemical Engineering**, 2016, in-press.

SILVA, J.M.P.F.; SILVEIRA, E.B.; COSTA, A.L.H.; VELOSO, C.O., HENRIQUES, C.A.; ZOTIN, F.M.; PAREDES, M.L.; REIS, R.A.; CHIARO, S.X.; Influence of the chemical composition of the silica-alumina adsorbents in sulfur and nitrogen compounds removal from hydrotreated diesel, **Ind. & Eng. Che. Res**. (2014), 53, pág.16.000-16.014.

SILVA, L.S.; **Comportamento de contaminantes sulfurados e nitrogenados encontrados em carga real de diesel em estudos de adsorção em leito fixo**, Dissertação de mestrado, Programa de pós-graduação em Engenharia Química - UERJ (2012).

SIMÕES, R.C.C.; **Estudo das fases ativas de catalisadores bimetálicos suportados em zeólitas para a hidrodesnitrogenação**, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SONG, C.; An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet-fuel,**Catalysis Today** 86 (2003) pág. 211-263.

SOUZA, W.C.; **Investigação da adsorção de compostos nitrogenados e sulfurados em amostras de diesel**, Dissertação de Mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SOUZA, W.C., FIGUEIREDO, M.A.G., **Informe Técnico** (2011) LETPP-Laboratório de Engenharia e Tecnologia de Petróleo e Petroquímica, Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ, Rio de Janeiro.

SUBRAMANI, A.; **Adsorption of organic pollutants on natural adsorbents**, Mississipi State University (2002), dissertação de mestrado.

TESSAROLO, N. S.; **Caracterização química de bio-óleos de pirólise térmica e catalítica utilizando técnicas analíticas de alta resolução**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

TOTEVA,V.; GEORGIEV,A.; TOPALOVA,L., Oxidative dessulphurization of light cycle oil monitoring by FTIR spectroscopy, **Fuel Processing Technology** 90 (2009), pág. 965-970.

TROMBETTA, M.; BUSCA,G., LENARDA,M.; STORARO,L., GANZERLA,R; PIOVESAN,L.; LOPEZ, A.J., RODRIGUEZ, M.A; CASTELLÓN, E.R; Solid acid catalysts from clays evaluation of surface acidity of mono-and bi-pillared smectites by FT-IR spectroscopy measurements, NH_3 -TPD and catalytic tests, **Applied Catalysis A: General** 193 (2000), pág. 55-69.

VIEIRA, R.C; PINTO, J.C; BISCAIA, J.R; BAPTISTA, C.M.L.A; CERQUEIRA, H.S; **Ind. Eng. Chem. Res.** 43 (2004), pág. 6027-6034.

YANG, R. T.; **Adsorbents: Fundamentals and applications** (2003), Wiley- Interscience, New Jersey.

YANG, H.; CHEN, J.; BRIKER, Y.; SZYNKARCZUK, R.; RING, Z.; Effect of nitrogen removal from light cycle oil on the hydrodesulphurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6- methyldibenzothiophene, **Catalysis Today** 109(2005), pág. 16-23.

WEN, J.; HAN, X.; HONGFEI, L.; ZHENG, Y.; CHU, W.; A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and the thermodynamics, **Chemical Engineering Journal** 164 (2010), pág. 29-36.

WORLDWIDE REFINERY PROCESSING REVIEW - Fluid Catalytic Cracking and Visbreaking & Thermal Cracking plus Latest Refining Technology Developments & Licensing, Pennsylvania, Hydrocarbon Publishing Company, Fourth Quarter 2013.

WORLDWIDE REFINERY PROCESSING REVIEW - Hydrotreating and Product Treating and Blending plus Latest Refining Technology Developments & Licensing, Pennsylvania, Hydrocarbon Publishing Company, Third Quarter 2013.

OHM SAT RAM

SHANTI, SHANTI, SHANTI