



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**AVALIAÇÃO EM UNIDADE PILOTO DA
DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES INDUSTRIAIS
DE HIDROTRATAMENTO.**

Marcelo Ramalho Amora Júnior

Orientadores:

Francisco Murilo Tavares de Luna

Diana Cristina Silva de Azevedo

FORTALEZA-CE

2015

Marcelo Ramalho Amora Júnior

**AVALIAÇÃO EM UNIDADE PILOTO DA
DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES INDUSTRIAIS
DE HIDROTRATAMENTO.**

*Dissertação apresentada junto à Coordenação do
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química para obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química pela Universidade Federal do
Ceará.*

FORTALEZA-CE

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

A541a Amora Jr, Marcelo Ramalho.
Avaliação em unidade piloto da desativação de catalisadores industriais de hidrotreatamento / Marcelo Ramalho Amora Jr. – 2015.
180 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2015.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

Coorientação: Profa. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo.

1. Desativação de catalisadores. 2. Hidrotreatamento. 3. Unidade piloto. 4. Óleo básico lubrificante naftênico. 5. Caracterização de catalisadores. I. Título.

CDD 660

Esta dissertação foi submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

A citação de qualquer trecho desta dissertação é permitida, desde que seja feita em conformidade com as normas de ética científicas.

Dissertação/Aprovação.

Compunham a banca examinadora os doutores Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador), Célio Loureiro Cavalcante Júnior (UFC), Marcelo Edral Pacheco (Petróleo Brasileiro S.A.) e Antoninho Valentini (UFC).



Sebastião Mardônio Pereira de Lucena
Coordenador do Curso de Pós-Graduação
em Engenharia Química



CÉLIO LOUREIRO CAVALCANTE JÚNIOR



MARCELO EDRAL PACHECO



FRANCISCO MURILO TAVARES DE LUNA



ANTONINHO VALENTINI

Dedicatória

Dedico esse trabalho aos meus preciosos pais, Marcelo e Maria das Graças, pelo grande amor e apoio em todos os momentos de minha vida; às minhas irmãs, Noemy e Juliana, pelo carinho e apoio; aos meus sobrinhos, Pedro Lucas e Lara, por todas as alegrias; ao meu amigo e orientador Petrobras, Marcelo Edral, pelo total envolvimento e significativa contribuição no desenvolvimento do trabalho bem como na minha formação como mestre em Engenharia Química; ao meu amigo e orientador acadêmico, Francisco Murilo, por todo o suporte, direcionamentos e grande parceria; ao meu amigo e gerente à época do Núcleo Experimental de Fortaleza, Bernardo Folly, pelo apoio e suporte para viabilizar o trabalho; ao meu amigo e atual gerente do Núcleo Experimental de Fortaleza, Alex Bicudo, pelo suporte na continuidade do trabalho e grande colaboração nas discussões e sugestões; e à minha atual gerente, Raquel Coutinho, responsável por garantir a continuidade e desfecho do trabalho, além de toda a confiança dada.

Agradecimentos

À Petróleo Brasileiro S.A, especialmente ao Núcleo Experimental de Fortaleza (NuEF), à Gerência de Engenharia e Operação de Plantas Piloto (PP), à Gerência de Hidrorrefino e Processos Especiais (HPE) e ao Programa de Pós-graduação do CENPES.

À Universidade Federal do Ceará, em especial ao Departamento de Engenharia Química e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química e à sua Coordenação.

Ao Grupo de Pesquisa em Separação Por Adsorção (GPSA).

Aos Orientadores Acadêmicos e Orientador Petrobras, Professor Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna e o consultor Dr. Marcelo Edral Pacheco. À co-orientadora Professora Dr^a. Diana Cristina Silva de Azevedo.

À toda equipe de operação, engenharia e técnicos envolvidos direta ou indiretamente no suporte à realização do trabalho.

À equipe do NuEF, diretamente envolvida no acompanhamento, operação e manutenção da unidade piloto. Engenheira Alessandra Martins e engenheiros Luís Felipe e Rômulo Almeida. Ao químico Francisco Rafael. Aos técnicos Daniele Oliveira, Ana Valéria, Antônio Simões, Dayanna de Freitas, Wilson Ricardo, Antônio Augusto, Dorys Beatriz, Jocilane de Araújo, Márcia Xavier, Felipe Navajo, Tales Câmara, Clemilson Lopes, Clóves Rodrigues e Josemir.

Aos colegas da Lubnor à época, José Ferraz, Marcelo Lyra e Carlos Antônio pelo suporte, viabilizando acesso aos materiais de estudo. Aos colegas da Gerência HPE, Luís Carlos, Dayse Lovatte, Anilza de Almeida, Sandra Shirley, Danielle Rosas, Carmen Lúcia, José Faustino, Wladimir Ferraz e Rodrigo Chistone pelo apoio conceitual e logístico durante algumas etapas do trabalho. Aos colegas da Gerência de PP, em especial à equipe de assistência à operação, Gisele Escalfoni e Fábio Júnior.

Aos colegas da Gerência de Química do CENPES Selma Cunha, Luiz André, Rainério Escalfoni e Flávio Cortinas pela atenção e apoio na condução das análises químicas.

Aos professores que compuseram as bancas de qualificação e defesa desse trabalho: Antônio Valentini, Célio Loureiro Cavalcante Júnior e Fabiano Fernandes.

Ao professor Hosiberto Sant'Ana pelo apoio logístico na disciplina de termodinâmica química. Aos professores João Hiluy e Diana Cristina, pelas palavras de incentivo desde a época de

minha iniciação científica. O primeiro como meu tutor do Programa de Ensino Tutorial (PET) e a segunda como orientadora enquanto bolsista do Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-31).

Aos amigos João Porto, Lianna Campos, José Carlos Alexandre, Débora Soares, Cristiane Martins e Ênio Costa pela honra da presença e grande gentileza em prestigiar as apresentações de qualificação e defesa.

Todos os elogios feitos pela banca sobre a apresentação da qualificação e da defesa são inteiramente compartilhados com os amigos Marcelo Edral Pacheco e Alex Azevedo Bicudo.

Ainda vale mais um grande agradecimento (ao meu orientador Marcelo Edral Pacheco):

Não apenas porque você aceitou ser meu orientador interno da companhia, ou ter se interessado pelo trabalho desde o início, ou compartilhado sua competência e experiência comigo, ou se dedicado nas revisões, ou sugerido alternativas para reestruturar o foco e replanejar o uso dos recursos, ou disponibilizado e flexibilizado sua agenda para estar sempre presente em todos os eventos oficiais ou não do mestrado (lembro das várias reuniões no CENPES, no NuEF e na UFC); mas sobretudo por ter feito tudo isso e ainda ter me incentivado em momentos de inúmeras incertezas profissionais e pessoais. Por sua sensibilidade, respeito e equilíbrio entre cobrança e relaxamento. Fiz esse mestrado por mim mesmo, mas você o catalisou. A cada momento de incerteza, insegurança ou quaisquer outras dificuldades que me impediam de trabalhar conforme meu padrão de qualidade, sempre lembrava que você estava ao meu lado apesar de tudo. Por isso, nunca desisti, perseverei e sabia que acima de mim mesmo, meu compromisso com você era muito mais importante, e assim, obtivemos êxito. Agora consigo enxergar a inteira importância desse trabalho. Ele me proporcionará o início de um novo ciclo. Lá no NuEF percebi isso nitidamente, minha história toda dedicada ao projeto GTL Embarcado, recém finalizado. Agora a defesa do mestrado, e uma nova etapa se inicia com um assunto tão relevante para minha nova gerência. Lembro de ter falado para nosso amigo Américo Falcão que eu devia esse mestrado e todo o esforço pelo respeito e admiração que tenho por você e suas atitudes. Não foi apenas o aval da banca que me fez me sentir Mestre em Engenharia Química, e sim, antes disso, quando você aprovou o trabalho a ser submetido à banca e disse que ele havia alcançado os requisitos de um mestrado. Obrigado!

AMORA Jr, M. R. – Avaliação Em Unidade Piloto da Desativação de Catalisadores Industriais de Hidrotratamento, UFC, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Processos de Separação, Fortaleza/CE, Brasil.

Orientador: Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna

Co-orientadora: Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo

Resumo

O objetivo principal é determinar a atividade catalítica residual e as causas da desativação de amostras de catalisadores de uma unidade de HDT de lubrificantes.

Foram realizadas corridas em unidade piloto, caracterização dos catalisadores e coletados dados do histórico operacional da unidade industrial. A atividade catalítica foi determinada através das conversões das reações de HDA, HDS e HDN bem como pelos parâmetros cinéticos aparentes de um modelo de lei das potências e lei de Arrhenius.

Os catalisadores dos leitos principais de entrada e saída dos reatores industrial foram os mais desativados e o menos desativado o do leito intermediário sendo estabelecida a seguinte ordem de atividade catalítica residual: R1L3 (meio) > R1L2 (topo) ≥ R2L2 (fundo).

Os resultados de teor e características do coque, contaminantes e propriedades texturais sugerem que mecanismos distintos tenham causado a desativação desses catalisadores: deposição de metais e deposição de coque.

Os mecanismos de desativação foram fortemente influenciados pelo posicionamento das amostras no interior do leito catalítico. No início do leito, a contaminação por metais (notadamente Si e As) revelou-se o principal mecanismo de desativação. Já no final do leito, a deposição de coque foi o mecanismo preponderante e a temperatura de reação identificada como a principal causa para o maior envelhecimento do coque.

Palavras-Chave: Desativação de catalisadores. Hidrotratamento. Unidade piloto. Óleo básico lubrificante naftênico. Caracterização de catalisadores.

Abstract

The main objective of this work is to study the residual catalyst activity and the mechanisms of deactivation of catalyst from a lube-oil hydroprocessing industrial unit.

In order to accomplish this, pilot plant tests were carried out followed by spent catalysts characterization. The residual catalytic activity was determined by HDA, HDS and HDN conversions and adjusted by a power law apparent kinetic model.

Pilot plant tests revealed different levels of residual activity for spent catalyst samples. Catalyst samples taken from the first and last of the five catalytic beds showed higher deactivation than others.

Catalyst characterization results pointed out two mechanisms as the main reason for the catalytic deactivation through the industrial reactor: poisoning by metal deposition (mainly Si and As) and coke deposition. Poisoning was the main deactivation mechanism for the first bed spent catalyst sample, while coke deposition was predominant at the last catalytic bed sample. Reactor temperature was identified as the most important operational parameter considering coke aging.

Key-words: Catalytic deactivation. Hydrotreating. Pilot plant. Naphthenic base-oils. Catalytic characterization.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Equações	xx
1. Introdução.....	1
1.1. Motivação	1
1.2. Objetivos	3
2. Revisão Bibliográfica	4
2.1. Fundamentos de Hidrorrefino	4
2.1.1. Considerações sobre o HDS	11
2.1.2. Considerações sobre o HDN	14
2.1.3. Considerações sobre o HDA	15
2.2. Variáveis Operacionais	17
2.2.1. Critérios de Seleção das Variáveis Operacionais	17
2.2.1.1. Objetivos do Processo: Especificação do Produto.....	18
2.2.1.2. Características da Carga.....	18
2.2.1.3. Catalisadores Empregados: Função e Seletividade	19
2.2.1.4. Características de Projeto.....	20
2.2.2. Temperatura.....	20
2.2.3. Pressão Total	21
2.2.4. Pureza de H ₂ e Pressão Parcial de H ₂	21
2.2.5. Quantidade e Tipo de Catalisador	21
2.2.6. Velocidade Espacial	21
2.2.7. Relação H ₂ /Carga	22
2.3. HDT de Lubrificantes Naftênicos.....	23
2.4. Catalisadores de HDR.....	27
2.5. Desativação de Catalisadores de HDT.....	32
2.5.1. Deposição por Coque	38
2.5.2. Estruturas Grafíticas e Seus Intermediários.....	46
2.5.3. Envenenamento por Metais	50
2.5.3.1. Envenenamento por Arsênio.....	54
2.5.3.2. Envenenamento por Silício.....	55
2.5.4. Envenenamento ou Inibição por Compostos Nitrogenados	57

2.5.5.	Sinterização	58
2.6.	Unidades Piloto.....	61
3.	Materiais e Métodos	64
3.1.	Materiais	64
3.1.1.	Catalisadores de Hidrotratamento	64
3.1.2.	Carga de Teste	67
3.1.3.	Unidades Piloto	69
3.2.	Métodos	72
3.2.1.	Etapas Operacionais em Unidade Piloto	72
3.2.2.	Planejamento Experimental.....	79
3.2.3.	Determinação da Atividade Catalítica em Unidade Piloto.....	84
3.3.	Métodos Analíticos	87
3.3.1.	Densidade 20/4°C (ASTM D4052 - 11).....	88
3.3.2.	Viscosidade Cinemática (ASTM D445 - 15)	88
3.3.3.	Enxofre Total por Fluorescência no Ultravioleta (ASTM D5453 - 12)	88
3.3.4.	Enxofre Total por Fluorescência de Raios X (ASTM 4294 - 10)	89
3.3.5.	Nitrogênio Total por Quimioluminescência (ASTM D5762 - 02).....	89
3.3.6.	Índice de Refração (ASTM D1218 - 12).....	89
3.3.7.	Ponto de Fulgor (ASTM D92 - 12b)	89
3.3.8.	Destilação Simulada (ASTM D2887 - 14)	89
3.3.9.	Distribuição de compostos por Cromatografia em Fluido Supercrítico (PE-4CE-00313-A).....	90
3.3.10.	Determinação de Metais e Silício pelas Técnicas de AAS e ICP-AES (N-2440)	90
3.3.11.	Análise Termogravimétrica (ASTM E1131-08).....	91
3.3.12.	Análise Térmica Diferencial (ASTM E1131-08)	92
3.3.13.	Análise Calorimetria Diferencial de Varredura (ASTM E537).....	92
3.3.14.	Análise Elementar, CHNS (ASTM D5291).....	93
3.3.15.	Propriedades Texturais dos Catalisadores (métodos BET e BJH).....	93
3.3.16.	Fluorescência de Raios X, FRX (ASTM E1621-13)	94
3.3.17.	Difração de Raios X, DRX (PE-4CE-00640-F e PE-4CE-00923-0)	95
4.	Resultados e Discussões	96
4.1.	Resultados de Unidade Piloto por Catalisador.....	97
4.1.1.	Catalisador CV	97

4.1.2.	Catalisador R1L2.....	106
4.1.3.	Catalisador R1L3.....	110
4.1.4.	Catalisador R2L2.....	113
4.2.	Comparativos entre Catalisadores.....	116
4.3.	Histórico Operacional do Reator Industrial.....	127
4.4.	Caracterizações dos Catalisadores Gastos.....	129
4.4.1.	Características do Coque - Perda de Massa e Reatividade à Oxidação.....	130
4.4.2.	Acúmulo de Depósitos de Coque (CHNS).....	140
4.4.3.	Alterações nas Propriedades Texturais.....	142
4.4.4.	Alterações da Composição dos Catalisadores (FRX).....	151
4.4.5.	Avaliação da Acidez dos Catalisadores.....	153
5.	Conclusões e Perspectivas Futuras.....	155
5.1.	Sugestões para Trabalhos Futuros.....	160
6.	Referências.....	161
	ANEXO A: Orientações para Amostragem do Catalisador Gasto.....	169
	ANEXO B: Comparativo Entre as Cargas Coletadas em Momentos Distintos.....	171
	ANEXO C: Comparativo entre Réplicas com CV (Aferição da Unidade Piloto).....	175

Lista de Figuras

Figura 1 – Representação de um processo de HDT e suas variáveis operacionais.	1
Figura 2 - Exemplo de um esquema de refino típico com destaque aos processos de HDR presentes.	2
Figura 3 – À esquerda, exemplo de queima com formação de fuligem, e à direita, gráfico da variação de viscosidade com a temperatura (comparativo entre 2 lubrificantes).....	9
Figura 4 – Transformações na estrutura molecular através do HDR.	11
Figura 5 – Mecanismos reacionais de HDS. Adaptada de Babich & Moulijn, 2003 apud Alvarenga, 2013.	12
Figura 6 – Rotas reacionais do HDS (Breysse, et al., 2003).	13
Figura 7 - Dificuldade do HDS do DBT comparado com o 2,2-dimetil-dibenzotiofeno.....	13
Figura 8 – Alteração da conformação da molécula com impedimento estérico via hidrogenação.....	14
Figura 9 – Principais classes de compostos nitrogenados presentes no petróleo e suas frações.	14
Figura 10 – Ocorrência de nitrogenados e facilidade de reação.....	15
Figura 11 – Limite de conversões causado por aspectos termodinâmicos e influência do aumento da pressão.....	16
Figura 12 – Influência da variável operacional pressão na barreira termodinâmica de reversibilidade química na hidrogenação de aromáticos e efeitos positivos na conversão e no LHSV (adaptada de Stanislaus, et al., 2010).	16
Figura 13 – Rotas reações com aromáticos.	17
Figura 14 – Perfil de compostos sulfurados de uma nafta de FCC (Adaptado de Margotin, 2013).....	19
Figura 15 – Hidrocarbonetos presentes na faixa de destilação de óleos básicos lubrificantes em termos de número de carbono e série homóloga (Adaptado de Speight, 2000).	19
Figura 16 – Influência das variáveis operacionais no desempenho de um processo de HDS (adaptada de Stanislaus, et al., 2010).....	23
Figura 17 – Esquema completo do processo de extração com solvente para produção de lubrificantes. A etapa de desparafinação não é usada para o caso de óleos naftênicos. Adaptado de machinerylubrication.com, 2015.....	25
Figura 18 – Reações do HDT de lubrificantes.	26

Figura 19 – Estrutura típica de catalisador sólido cilíndrico para uso em leito fixo (adaptado de De Jong, 2009).....	28
Figura 20 - Formatos e Tamanhos de Catalisadores de HDR.	28
Figura 21 – Catalisadores de NiMo e CoMo, respectivamente.....	29
Figura 22 – Representação das diferentes espécies de cobalto presentes na superfície da alumina, incluindo-se a fase ativa CoMoS (adaptada de Berhault, 2016).....	30
Figura 23 – À esquerda, microscopia sítios BRIM, e à direita, vacâncias de enxofre (Topsøe, et al., 2005).	30
Figura 24 – Representação dos sítios de hidrogenação (sítios BRIM) e sítios de hidrogenólise (bordas dos cristalitos de Co–Mo–S) (adaptada de Stanislaus, et al., 2010).....	31
Figura 25 – Representação de uma curva de desativação. Temperatura versus desativação, dada em °C/mês.....	33
Figura 26 - Desativação catalítica como função da carga e tempos de campanha (Vogelaar, et al., 2010).....	34
Figura 27 – Espécies causadoras de desativação catalítica química e física (precipitação por instabilidade de asfaltenos indicada pelas linhas tracejadas). Adaptado de Rana, et al., (2014).	36
Figura 28 – À esquerda compostos poliaromáticos e à direita um asfalteno (precursores de coque).	39
Figura 29 – À esquerda, perfis dos fatores envolvidos com a desativação durante o tempo de operação. Ao topo, causa predominante em cada fase. À direita, influência da temperatura na taxa de formação de coque. O tempo de operação está associado ao aumento de temperatura. Adaptadas de Furimsky, et al., 2010 e Moulijn, et al., 2001.....	41
Figura 30 – Esquema das reações e condições operacionais para produção ou inibição da formação de coque.....	42
Figura 31 – Coque térmico. Mecanismo via radical livre para formação de coque a partir de precursores de coque. Favorecido com a temperatura. (Furimsky, et al., 2010).....	42
Figura 32 – Coque catalítico. Mecanismo via carbocátion para formação de poliaromáticos (precursor de coque) a partir do benzeno. Favorecido com ácidos de Brønsted. Etapa 1a: Iniciação (ataque ácido via protonação); Etapa 2a-3d: propagação com eliminação de H; e Etapa 4a: terminação com base de Brønsted. Adaptado de Bartholomew, 2001.....	43
Figura 33 – Deposição de coque sobre a superfície catalítica. Destaque para modelo de deposição em que a região ao redor da fase ativa é mais resistente à formação de coque. Adaptado de Furimsky, et al., (1999).	45

Figura 34 – Efeito do diâmetro do poro na deposição sobre a superfície do catalisador. Curva ascendente (deposição na entrada do poro), curva descendente (deposição dentro do poro). Adaptada de Furimsky, (1998).	46
Figura 35 – Estruturas e propriedades de materiais grafitizáveis e não-grafitizáveis. Adaptado de Freitas, (2000).	49
Figura 36 - Estrutura da porfirina com V e Ni ligados aos átomos de nitrogênio no centro da molécula.	52
Figura 37 – Mecanismo para HDA da porfirina tetrafenilporfirina, em que M pode ser Ni ou V (adaptado de Furimsky, et al., 1999).	53
Figura 38 – Retenção de As com a temperatura e efeito na taxa de reação (Adaptado de Bartholomew, 2001).	54
Figura 39 – Fórmula molecular do silicone (polidimetilsiloxano, PDMS) e sua decomposição no hexametilciclotrissiloxano (D3) e Octametilciclotetrassiloxano (D4), compostos da família dos ciclossiloxanos que provocam desativação catalítica (adaptada de Breivik, et al., 2000).	55
Figura 40 – Efeito do Si nas funções do HDT e fatores que contribuem para retenção de Si. Adaptadas de Breivik, et al., (2000).	56
Figura 41 – Envelhecimento do coque. Aumento do teor de nitrogenados, redução da relação H/C e modificação da morfologia de amorfo para estruturas mais grafíticas (Furimsky, et al., 2010).	57
Figura 42 – Molécula de indol (estrutura bicíclica constituída por um anel benzênico unido a um de pirrol).	57
Figura 43 – Modelo de crescimento do cristalito devido sinterização (A) e migração atômica (B) (adaptado de Bartholomew, 2001).	60
Figura 44 – disposição dos catalisadores industriais amostrados nos reatores do processo industrial de HDT.	65
Figura 45 – Coleta dos catalisadores em 2014 e frascos de armazenamento.	66
Figura 46 – Representação do esquema de refino do HDT de lubrificantes.	67
Figura 47 – Representação esquemática da unidade piloto de HDT.	69
Figura 48 – À esquerda, configuração geral do reator de unidade piloto (adaptado de Alfadhli, et al., 2016), e à direita, imagem real do reator.	70
Figura 49 – Histórico do perfil das temperaturas dos termopares do reator da unidade piloto durante realização da corrida com o R1L3. Descritivo das etapas principais que envolvem a operação de uma unidade piloto.	72

Figura 50 – Diagrama de blocos da unidade piloto, objetivos do processo e balanço de massa simplificado.	78
Figura 51 – Imagens de diversas etapas do carregamento dos catalisadores nos reatores da unidade piloto.	79
Figura 52 – Localização nos reatores industriais dos catalisadores gastos avaliados em unidade piloto.	80
Figura 53 – Organização dos resultados gerados por cada catalisador avaliado em unidade piloto.	96
Figura 54 - Organização dos resultados por temperatura, comparativo de todos os catalisadores avaliados.	96
Figura 55 – Comparativo das variações de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ para cada condição de temperatura do CV.	99
Figura 56 – Ajuste linear entre Conversões HDA, HDN e HDS versus ΔIR	100
Figura 57 – Variação do IR versus variação de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ e ajuste via regressão linear.	100
Figura 58 – Desempenhos em termos de HDS, HDN e HDA para cada condição de temperatura do CV.	102
Figura 59 - Conversão de hidrocarbonetos saturados (X sat) e da função HDA estratificada em mono, di, triaromáticos e aromáticos totais para cada condição de temperatura do CV.	103
Figura 60 – Comparação das curvas de DS da carga vs os produtos gerados pelo CV.	105
Figura 61 – Comparativo das variações de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ para cada condição de temperatura do R1L2.	107
Figura 62 – Variação do IR versus variação de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ e ajuste via regressão linear.	108
Figura 63 – Desempenhos em termos de HDS, HDN e HDA para cada condição de temperatura do R1L2.	108
Figura 64 - Comparação das curvas de destilação simuladas dos produtos do R1L2.	109
Figura 65 – Comparativo das variações de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ para cada condição de temperatura do R1L3.	111
Figura 66 - Variação do IR com variação de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ e ajuste via regressão linear.	111
Figura 67 – Desempenhos em termos de HDS, HDN e HDA para cada condição de temperatura do R1L3.	112
Figura 68 - Comparação das curvas de destilação simuladas dos produtos do R1L3.	112
Figura 69 – Comparativo das variações de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ para cada condição de temperatura do R2L2.	114
Figura 70 - Variação do IR com variação de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ e ajuste via regressão linear.	114

Figura 71 – Desempenhos em termos de HDS, HDN e HDA para cada condição de temperatura do R2L2.	115
Figura 72 - Comparação das curvas de destilação simuladas dos produtos do R2L2.	115
Figura 73 – Comparativo dos catalisadores HDS (%), HDN (%) e HDA (%).	117
Figura 74 – Perfis de acúmulo de coque e metais versus redução da área superficial e volume de poros (adaptado de Furimsky, et al., 2010).	120
Figura 75 – Posição dos catalisadores gastos e resultados de espectroscopia de RMN de ¹³ C em estado sólido e Termogravimetria em atmosfera oxidativa (TGO) (Adaptado de Torres-Mancera, et al., 2015).	121
Figura 76 – Comparativo de redução de densidade dos produtos gerados pelos catalisadores.	122
Figura 77 - Comparação das curvas de DS dos produtos de todos os catalisadores a 340°C, 360°C e 380°C.	123
Figura 78 – Linhas contínuas: redução da atividade catalítica por comparação das diferenças relativas das constantes cinéticas aparentes de cada catalisador gasto com o CV para cada função e temperatura. Linhas tracejadas: resultados antes da correção do WHSV.	127
Figura 79 – Perfil de temperatura do reator industrial dos leitos cujo os catalisadores foram avaliados em unidade piloto.	128
Figura 80 – Resultados dos TGO das amostras CV e R1L2.	130
Figura 81 – Resultados dos TGO das amostras R1L3 e R1L4.	131
Figura 82 – Resultados dos TGO das amostras R2L1 e R2L2.	131
Figura 83 – Deconvolução de picos sobrepostos gerado no ensaio de TGO (adaptado de Guichard, et al., 2009).	133
Figura 84 - Resultados dos DTA das amostras CV, R1L2, R1L3, R1L4, R2L1 e R2L2, nessa ordem.	134
Figura 85 – Oxidação à temperatura programada em conjunto com espectroscopia de massa de catalisador gasto (adaptado de Torres-Mancera, et al., 2015).	136
Figura 86 – Comparativo do teor de coque presente nos catalisadores gastos.	138
Figura 87 – Nas barras tem-se o percentual em massa de carbono presente no coque depositados nos catalisadores gastos em conjunto com a relação H/C em base molar na curva.	141
Figura 88 – Comparativo entre % C via análise elementar e teor de coque via TGO dos catalisadores.	142

Figura 89 – Percentual de redução de ASE dos catalisadores gastos quando comparados com o CV.....	143
Figura 90 – Percentual de redução de VTPE dos catalisadores gastos quando comparados com o CV.....	143
Figura 91 - Percentual de redução de DMP dos catalisadores gastos quando comparados com o CV.....	144
Figura 92 – Isoterma de N ₂ (CV versus R1L2) e Isoterma de N ₂ (CV versus R1L3).....	145
Figura 93 - Isoterma de N ₂ (CV versus R1L4) e Isoterma de N ₂ (CV versus R2L1).....	145
Figura 94 – Isoterma de N ₂ (CV versus R2L2).	145
Figura 95 – Comparativo das histereses das curvas de adsorção-dessorção de N ₂ de catalisador novo (linha contínua) e gasto (linhas pontilhadas) (adaptado de Leyva, et al., 2014).	146
Figura 96 – DTP de todas as amostras de catalisadores gastos e CV para comparação.	147
Figura 97 – Detalhe ampliado das curvas de DTP.	148
Figura 98 – Curvas de DS do DNP-1 e DNP-2 para comparação de similaridade e comparativo da diferença de temperatura de destilação vs reprodutibilidade calculada de acordo com a ASTM D2887.....	173
Figura 99 – Curvas de DS dos Produtos CV_340 e réplica para comparação de similaridade e comparativo da diferença de temperatura de destilação vs reprodutibilidade calculada de acordo com a ASTM D2887.....	179
Figura 100 – Curvas de DS dos Produtos CV_360 e réplica para comparação de similaridade e comparativo da diferença de temperatura de destilação vs reprodutibilidade calculada de acordo com a ASTM D2887.....	179
Figura 101 - Curvas de DS dos Produtos CV_380 e réplica para comparação de similaridade e comparativo da diferença de temperatura de destilação vs reprodutibilidade calculada de acordo com a ASTM D2887.....	180

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Efeitos negativos dos contaminantes presentes no petróleo (adaptada de Brasil, et al., 2011).....	7
Tabela 2 – Sumário das classes de reações envolvidas no HDR.....	9
Tabela 3 - Comparação de propriedades de hidrocarbonetos com seis átomos de carbono.....	11
Tabela 4 - Tabela II do RT nº04 de 199 da ANP. Especificações dos óleos básicos lubrificantes naftênicos.....	27
Tabela 5 – Estruturas do catalisador de HDT (adaptada de Topsøe, et al., 1981).....	29
Tabela 6 – Vida útil de catalisadores de HDT (Furimsky, 2007).....	33
Tabela 7 – Causas da desativação catalítica.	35
Tabela 8 - Contaminantes metálicos mais comuns nos processos de HDT.....	51
Tabela 9 – Nomenclatura das amostras de catalisadores e seleção para corrida em piloto e caracterização.	65
Tabela 10 - Percentual do tempo de campanha destinado à produção dos diversos produtos da unidade industrial baseado no histórico de 2010 a 2014.	68
Tabela 11 - Caracterização físico-química completa da carga (DNP) e parcial do DNM e DNL.	68
Tabela 12 - Papel das diversas camadas de materiais inertes exigidas para o carregamento de um reator piloto.	74
Tabela 13 – Critérios de aceitação de flutuação das principais variáveis de acompanhamento em unidade piloto.	77
Tabela 14 - Condições operacionais de referência da campanha operacional de DNP da unidade industrial.	79
Tabela 15 – Condições operacionais para as corridas em unidade piloto.	80
Tabela 16 - Realização experimental das corridas na unidade piloto.....	82
Tabela 17 – Diferenças de massas dos catalisadores gastos em relação ao CV.....	83
Tabela 18 - Detalhes dos carregamentos do reator piloto (feito no sentido saída-entrada).....	84
Tabela 19 – Análises realizadas para amostras líquidas (cargas e produtos) e sólidas (catalisadores).....	87
Tabela 20 - Configurações dos canais instrumentais do espectrômetro Axios Maxx.....	94
Tabela 21 – Resultados condensados do catalisador CV.	98
Tabela 22 – Tabela com cálculos dos parâmetros cinéticos ajustados para o catalisador CV.	106

Tabela 23 - Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto (R1L2).....	107
Tabela 24 – Resultados condensados do catalisador R1L2.....	107
Tabela 25 – Tabela com cálculos dos parâmetros cinéticos ajustados para o catalisador R1L2.	109
Tabela 26 - Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto (R1L3).....	110
Tabela 27 – Resultados condensados do catalisador R1L3.....	110
Tabela 28 – Tabela com cálculos dos parâmetros cinéticos ajustados para o catalisador R1L3.	112
Tabela 29 - Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto (R2L2).....	113
Tabela 30 – Resultados condensados do catalisador R2L2.....	114
Tabela 31 – Tabela com cálculos dos parâmetros cinéticos ajustados para o catalisador R2L2.	115
Tabela 32 – Resultados condensados da carga e produtos de cada catalisador (valores absolutos).....	116
Tabela 33 – Redução percentual das conversões de HDS, HDN e HDA por catalisador em comparação ao CV.	118
Tabela 34 – Diferenças de temperatura dos primeiros 25% destilados, Comparativo entre produto do catalisador gasto mais ativo (R1L3) e menos ativo (R2L2) com o R1L2 (intermediário).....	124
Tabela 35 – Diferença relativa entre as constantes cinéticas de cada catalisador gasto (k_i) e a do CV (k_{cv}) para o HDS, HDN e HDA respectivamente ($WHSV = 0,78 \text{ h}^{-1}$).....	125
Tabela 36 – WHSV corrigida a partir dos resultados do ensaio de TGO (Tabela 39).	126
Tabela 37 - Histórico de temperaturas médias praticadas nos leitos catalíticos ao longo dos últimos 5 anos de campanha de DNP do reator industrial.....	128
Tabela 38 – Propriedades de interesse investigadas nos catalisadores industriais gastos.	129
Tabela 39 – Percentuais de perdas de massa (TG) dos catalisadores, segregadas por faixas de temperaturas determinadas por picos observados nas curvas de perda de massa e da derivada primeira.....	138
Tabela 40 – Resultados de análise elementar CHNS de amostras sólidas ou viscosas.	140
Tabela 41 – Propriedades texturais de todas as amostras de catalisadores.	142
Tabela 42 – Análise semiquantitativa de catalisadores de HDR não calcinados por fluorescência de raios X.	151
Tabela 43 - Nomenclatura adotada para as amostras de cargas.	171

Tabela 44 - Comparativo de caracterização físico-químicas entre cargas de DNP-1 vs DNP-2.	172
Tabela 45 – Variabilidades atribuídas à unidade piloto para um teste padrão com diesel para aferição da mesma.	175
Tabela 46 – Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto (CV).....	176
Tabela 47 - Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto na réplica com o CV.	176
Tabela 48 - Comparativo da densidade dos produtos das 2 corridas com o CV.	177
Tabela 49 - Comparativo do teor de enxofre e nitrogênio dos produtos das corridas com o CV.	178
Tabela 50 - Comparativo do HDS, HDN e HDA das corridas com o CV.	178

Lista de Equações

Equação 1 – Equação do WABT.....	20
Equação 2 – Equação de Arrhenius.....	20
Equação 3 – Equação de Van't Hoff.....	21
Equação 4 – Velocidade espacial.....	22
Equação 5 – modelos do tipo Langmuir-Hinshelwood. O índice (p) é relativo ao veneno catalítico e o (i) para as demais espécies adsorvidas, cujos os termos K_i costumam ser pouco expressivos.....	51
Equação 6 – Temperatura de Tamman.....	59
Equação 7 – Número de Péclet.....	63
Equação 8 – Principais reações químicas da sulfetação.....	76
Equação 9 – Expressão do balanço material para reatores tubulares em regime estacionário e fluxo empistonado.....	85
Equação 10 – Tempo espacial.....	85
Equação 11 – Lei das potências.....	85
Equação 12 – Lei das potências em termos da pressão parcial de H_2	86
Equação 13 – Constante cinética de ordem 1.....	86
Equação 14 – Constante cinética de ordem n.....	86
Equação 15 – Equação de Arrhenius com índices e linearizada.....	86
Equação 16 – Atividade volumétrica relativa dos catalisadores gastos ao CV.....	87
Equação 17 – Expressão para o cálculo das incertezas combinadas ou propagadas para relação funcional de soma ou diferença de grandezas de entrada (a e b) (Togino, et al., 2009).....	98
Equação 18 - Expressão para o cálculo das incertezas combinadas ou propagadas para relação funcional de produto ou quociente de grandezas de entrada (a e b) (Togino, et al., 2009).....	98
Equação 19 – Expressão para o cálculo do Teor de Coque a partir dos resultados do TGO.....	137

1. Introdução

1.1. Motivação

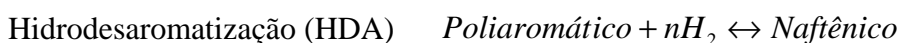
O hidrorrefino (HDR) compreende um conjunto de processos químicos amplamente utilizados na indústria do petróleo para tratamento de suas frações e, em alguns casos, para o craqueamento daquelas mais pesadas. Estes estão entre os mais importantes processos existentes nos parques de refino pelo mundo, sendo imprescindíveis para especificação dos produtos finais ou tratamento de cargas para outros processos.

Os processos de hidrotratamento (HDT) e hidrocrackeamento catalítico (HCC) são subdivisões do HDR e ambos são processos catalíticos heterogêneos. O derivado de petróleo reage com hidrogênio a elevadas pressões parciais, ampla faixa de temperaturas e em certa faixa de velocidade espacial (VE), na presença de catalisadores sólidos. Essas condições operacionais ditam a severidade do processo e estão descritas na [Seção 2.2](#).



Figura 1 – Representação de um processo de HDT e suas variáveis operacionais.

As principais funções do HDT estão exemplificadas abaixo. Destaque para o HDA, fundamental para o HDT de lubrificantes cujos catalisadores são estudados neste trabalho.



O HDT é responsável pelo ajuste de propriedades e especificação de produtos. O HCC converte frações mais pesadas em outras mais leves, igualmente removendo contaminantes e gerando produtos com qualidade superior. Estão sujeitos aos processos de HDT as correntes de destilação direta (DD) e aquelas encaminhadas ou oriundas de outros processos, tais como o craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) e o coqueamento retardado (CR). Estes últimos convertem frações pesadas, ricas em contaminantes, sem a adição de H_2 , por isso seus produtos acumulam ainda mais contaminantes e compostos instáveis.

O cenário atual do mercado nacional de combustíveis e lubrificantes tem exigido produtos de maior qualidade com reduzido impacto ao meio ambiente e à saúde. Também é objeto de interesse o maior aproveitamento das frações pesadas. Para atender a essa demanda, nos últimos anos houve expansão da capacidade de refino no Brasil, com a construção de novas refinarias com unidades de HDT, de novas unidades nas atuais refinarias e ampliação das capacidades de processamento das existentes. O HDT é o segundo processo de refino mais importante em termos de volume de carga processada (Ancheyta, *et al.*, 2005). A Figura 2 é um esquema de refino típico, com destaque aos processos de HDR.

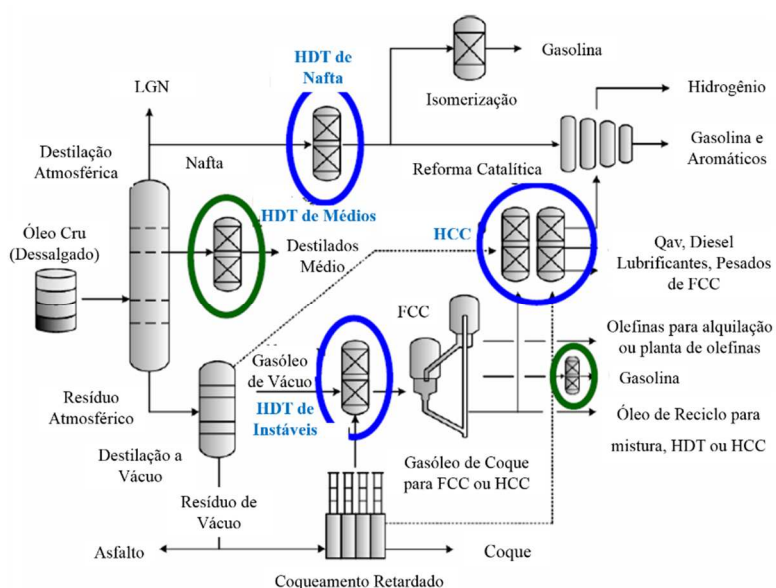


Figura 2 - Exemplo de um esquema de refino típico com destaque aos processos de HDR presentes.

Para seleção de catalisadores de HDT são escolhidos aqueles capazes de cumprir com os objetivos do processo com adequado custo-benefício. São preferidos os de maior atividade, seletividade e estabilidade (Leliveld, *et al.*, 2008). Quanto à estabilidade, é relevante o entendimento acerca da desativação esperada e dos mecanismos envolvidos. O fenômeno de desativação é inerente aos catalisadores de HDT. Ele é quantificado através da taxa de desativação, percebida pelo aumento de temperatura ao longo da campanha para manter a conversão. Assim, são desejados catalisadores mais robustos quanto à desativação catalítica.

Este trabalho está relacionado a uma unidade de HDT de lubrificantes para produção de óleos básicos naftênicos. É estudada a desativação sofrida por seus catalisadores, gerando dados que auxiliem no entendimento do comprometimento da vida útil deles. Os produtos dessa unidade são utilizados na formulação de óleos isolantes para transformadores, graxas lubrificantes, fluidos de corte, etc. Eles diferem da classe dos lubrificantes parafínicos, em geral

automotivos, por estes apresentarem melhor comportamento da viscosidade frente às variações de temperatura, ou seja, melhor índice de viscosidade (IV) (Petrobras, 2015). Estas e outras propriedades de interesse são definidas e discutidas nas Seções 2.1 e 4.1.1.

A principal ferramenta utilizada nesse estudo são as unidades piloto de HDT do Centro de Pesquisas da Petróleo Brasileiro S.A. (Petrobras). A partir delas são obtidos dados sobre a atividade catalítica de catalisadores virgens ou gastos (envelhecidos após usados em uma campanha industrial). As condições operacionais típicas desse processo são reproduzidas de forma controlada e estável, com conversões e seletividades equivalentes às industriais. Também são obtidos parâmetros cinéticos das principais reações do HDT.

A questão da desativação catalítica é muito relevante para o refino. Elucidar suas causas e gerar dados a partir de amostras de catalisadores industriais gastos é a primeira etapa para planejar medidas que auxiliem no prolongamento de campanhas de unidades de HDT, ou seja, definição das características mais apropriadas para futuros catalisadores, novas estratégias de carregamento e operacionais (Vogelaar, *et al.*, 2010).

1.2. Objetivos

Busca-se neste trabalho quantificar a atividade catalítica residual de amostras de catalisadores gastos. Certas propriedades relacionadas à desativação são avaliadas em laboratório. São investigados os efeitos relacionados à localização dos leitos catalíticos distribuídos ao longo do reator industrial e ao tempo de campanha. Busca-se também estabelecer um paralelo entre as características da carga e sua influência nos mecanismos de desativação. Por fim, os catalisadores são comparados com o catalisador virgem e entre si.

Os objetivos específicos são:

- a) Determinar a atividade catalítica residual desses catalisadores através das conversões das reações de HDA, HDS e HDN.
- b) Determinar os parâmetros cinéticos aparentes (constantes de velocidade de um modelo cinético de lei de potências e energias de ativação) das reações de HDA, HDN e HDS.
- c) Identificar as causas da desativação via caracterização dos catalisadores gastos quanto ao tipo e teor de coque, contaminantes e alterações nas propriedades texturais.
- d) Explicar as diferenças de atividades catalíticas entre cada leito do reator industrial.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Fundamentos de Hidrorrefino

Uma visão geral das tecnologias de HDR é apresentada nesta seção. São processos utilizados há décadas para tratamento de derivados de petróleo. Apesar da maturidade deles, ainda apresentam crescente importância em um cenário fortemente dependente desta tecnologia frente às constantes exigências por produtos de maior qualidade (Rana, *et al.*, 2007). Isso significa ganho de desempenho dos produtos finais em função de melhorias de suas propriedades químicas e físico-químicas, associado à mitigação de problemas ambientais e de saúde devido a redução do teor de contaminantes.

Leliveld, *et al.*, (2008) reforçam que mediante a necessidade de investimentos para atender ao crescente mercado consumidor, o HDR é a principal escolha. Isso porque, além de remover contaminantes tais como enxofre e nitrogênio, ainda garante enquadramento às especificações estabelecidas pela agência reguladora competente, no caso do Brasil pela ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis).

Os principais avanços da tecnologia estão pautados nos sistemas catalíticos, com o desenvolvimento de catalisadores mais ativos, seletivos e robustos (Brossard, *et al.*, 2012; Leliveld, *et al.*, 2008; Rana, *et al.*, 2007; Furimsky, 1998). Isso possibilita processamento de maiores volumes de diferentes tipos de cargas e tratamentos ainda mais profundos. Desta forma as unidades industriais já existentes podem ser adaptadas para processar maiores volumes e atender às especificações de combustíveis e lubrificantes cada vez mais restritivas. Custos com a construção de novas unidades podem, então, ser evitados.

Furimsky, *et al.*, (2010) e Leliveld, *et al.*, (2008) discorrem sobre o aumento de performance de unidades que adotam catalisadores mais ativos, selecionados cuidadosamente de acordo com a carga a ser processada. Um resultado importante é a menor temperatura de início de campanha, o que controlará diversos mecanismos de desativação catalítica. Além desse aspecto, os catalisadores ainda têm seu desempenho otimizado e ganho na robustez frente à desativação quando as unidades e a operação são submetidas a melhorias, a saber:

- Seleção apropriada das propriedades do suporte catalítico, específicas para carga.
- Emprego de boas técnicas de carregamento, com melhor aproveitamento do reator.

- Esquemas de carregamento (leito de guarda, gradação de granulometria e atividade, associação de catalisadores).
- Maximização da utilização do leito (boa distribuição de fluxo).
- Não operar com severidade além da necessária para especificação dos produtos.
- Estabilidade e controle operacional (ausência de interrupções não planejadas, disparos de temperatura, falta de H₂ ou de carga, etc).

Brossard, *et al.*, (2012) afirmam que investimentos de baixo custo em novos sistemas catalíticos são capazes de aumentar a flexibilidade operacional e elevar os retornos sobre o investimento, mas a decisão entre a construção de uma nova unidade e a adaptação de uma antiga pode residir principalmente no teor de contaminantes da carga.

Derivados que antes não estavam sujeitos ao tratamento ou cujos os critérios de especificações não eram tão restritivos, atualmente precisam ser tratados. Por exemplo, a crescente demanda por destilados médios tem provocado incorporação de volumes adicionais de cargas mais refratárias, outro fator importante que implica em desafios tecnológicos. Para remoções mais profundas de enxofre para especificação do diesel S-10 (teor de enxofre total limitado a 10 ppm), o HDT de diesel deve alcançar aquelas espécies químicas mais difíceis de reagir que antes não eram alvo do processo devido à maior tolerância na especificação. Esse é o caso da parcela de dibenzotiofenos (DBT) com ramificações em posições que causam impedimento estérico para o HDS (Stanislaus, *et al.*, 2010 e Breysse, *et al.*, 2003).

Para ir ao encontro dessas crescentes demandas por destilados médios, investimentos em unidades de CR e HCC tem sido feito. O pré-tratamento das cargas de HCC via HDT é sensível a contaminantes (compostos nitrogenados), e isso também tem pressionado por catalisadores mais apropriados, inclusive para os leitos de guardas dos HDTs (Leliveld, *et al.*, 2008). A demanda por gasolina está elevada no Brasil, não obstante, as correntes oriundas de FCC e CR também são dependentes de HDTs.

Para maior aprofundamento da importância do HDR e do papel das transformações químicas que ele é capaz de promover, é preciso discorrer sobre a natureza química do petróleo e seus derivados (características e impacto de seus contaminantes), os programas de controle ambiental e as especificações dos produtos. Por outro lado, deve-se conhecer a influência da natureza química dos vários tipos de petróleos e derivados nas propriedades dos produtos e assim, entender como as tecnologias de HDR são usadas para cada objetivo.

“O petróleo é uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como água, matéria inorgânica e gases”

(ASTM, 2002)

Alguns destaques importantes sobre o petróleo, seus derivados e à atividade de refino:

- Pode conter elevada quantidade de enxofre, nitrogênio, metais e outros contaminantes. Até o final da segunda guerra o enxofre sequer era removido.
- A preservação do meio ambiente e saúde é uma das razões para a redução de contaminantes. As razões técnicas são: combustíveis de melhor qualidade e proteção de catalisadores de processos intermediários, como as cargas para reforma catalítica, FCC e HCC. Características tais como odor, cor, densidade, dentre outras, melhoram quando contaminantes são eliminados.
- É desmembrado em suas frações básicas via destilação direta (DD) e destilação a vácuo, tipicamente gerando as seguintes frações em ordem de volatilidade: gás combustível; gás liquefeito de petróleo (GLP); nafta; querosene; gasóleo atmosférico (GOA, fonte de diesel), gasóleo de vácuo (GOV, fonte de lubrificantes), resíduo atmosférico (RA) e resíduo de vácuo (RV), cujos rendimentos são variáveis em função do óleo processado. A partir delas são produzidos combustíveis e produtos especiais (lubrificantes e insumos para indústria petroquímica).
- São utilizados processos de conversão que alteram de forma profunda a composição química de certas frações para aumentar o rendimento de outras. As frações mais pesadas de baixo valor comercial são convertidas em outras mais leves de maior valor através dos processos de CR, FCC e HCC.
- O CR processa resíduo de vácuo (RV) gerando produtos de caráter olefínicos e concentram contaminantes provenientes da carga. Todos os produtos gerados devem passar por processo de tratamento antes da utilização final ou como carga em outros processos. Obtém-se dele frações para incorporação ao *pool* de destilados médios.
- O FCC processa RA, GOV e produtos do CR, produzindo principalmente gasolina de alta octanagem, que precisa ser estabilizada via HDT, e GLP.

- Uma classificação simplificada do petróleo é aquela que o designa em parafínico, naftênico e aromático, a depender da predominância da classe de hidrocarbonetos presentes. Esses hidrocarbonetos têm características próprias que são responsáveis por conferir aos derivados certas propriedades. Isso permite aplicações bem distintas. Outras classificações são em termos da densidade, teor de enxofre e origem.
- Petróleos mais densos, com baixo teor de carbono e elevado de hidrogênio são tipicamente de caráter parafínico e geram maiores rendimentos de frações mais leves. Já aqueles mais densos, com elevado teor de carbono e reduzido de hidrogênio tende a ser mais aromáticos, geram menores rendimentos de frações mais leves e maiores são os teores de contaminantes, inclusive metais (Ni, V, Fe, Si, As).

A respeito dos efeitos negativos dos contaminantes, gases exaustos de veículos automotores liberam além dos produtos de combustão completa (CO₂ e H₂O), CO e hidrocarbonetos não queimados, além de SO_x, NO_x e material particulado (MP) (Stanislaus, *et al.*, 2010). Todos eles impactam o meio ambiente e a saúde das pessoas pela formação de chuvas ácidas, problemas respiratórios, etc. Os problemas relacionados aos compostos poliaromáticos contendo enxofre são a corrosão em equipamentos de refinarias e potencial mutagênico/carcinogênico.

Tabela 1 - Efeitos negativos dos contaminantes presentes no petróleo (adaptada de Brasil, *et al.*, 2011).

Contaminantes	Efeitos Negativos
Sulfurados	Corrosão e Poluição
Nitrogenados	Instabilidade dos produtos (cor, gomas ^a , etc)
	Envenenamento de catalisadores de reforma catalítica, FCC e HCC
Olefinas e Diolefinas	Instabilidade dos produtos (cor, gomas ^a , etc)
	Precusores de coque
Aromáticos e Poliaromáticos	Fuligem (impacto na produção do QAv)
	Restrições ambientais (impacto na produção da gasolina) Redução do número de cetano (impacto na produção do diesel)
Organometálicos	Envenenamento de catalisadores
Oxigenados	Acidez e corrosividade

^aMaterial polimérico formado a partir da oxidação da gasolina (especialmente diolefinas) em presença de ar que podem permanecer em solução ou precipitar, causando problemas diversos ao motor veicular.

A ANP dita a política nacional do petróleo, gás natural e biocombustíveis em todo o território nacional e também compete a ela especificar a qualidade dos derivados. O Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores (PROCONVE) estabelece metas de

melhoria de qualidade do ar, debatidas entre os órgãos do governo, produtores de combustíveis e da indústria automobilística e de equipamentos; bem como as especificações de combustíveis que viabilizem o cumprimento das metas de melhoria de qualidade do ar. A partir disso, a ANP determina as especificações dos combustíveis e derivados a serem atendidas. As caracterizações dos derivados comerciais são feitas mediante o emprego das normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou da *American Society for Testing and Materials* (ASTM).

Fica claro como é implementada na prática a legislação sobre a qualidade dos produtos de petróleo em termos de controle ambiental, limitando-se os contaminantes. Porém, as necessidades de ganho de qualidade desses produtos também se estendem às propriedades físico-químicas, fundamentais para que eles tenham máximo desempenho nos equipamentos e sistemas que os utilizam. Algumas propriedades de determinados produtos como a gasolina, diesel, querosene de aviação (QAv) e lubrificantes são resumidamente apresentadas a seguir.

Número de Octano. É importante para gasolina. Propriedade relacionada com a resistência à detonação. Nos motores a combustão interna (ciclo Otto) é preciso que a ocorrência da combustão da mistura combustível e comburente, comprimidos dentro do pistão do motor, seja exclusivamente no momento da produção da centelha. Isso permite uma combustão controlada com melhor aproveitamento e preservação do motor. Hidrocarbonetos insaturados e alcanos ramificados são mais resistentes à detonação prematura causada pelo aumento da temperatura dentro do pistão. Os alcanos lineares (parafínicos) são mais suscetíveis. O iso-octano (2,2,4-trimetil-pentano) possui número de octanos de 100.

Número de Cetano (NC). É uma propriedade importante para o diesel. Diferentemente do índice de octanos, essa propriedade significa a facilidade à ignição. Isso é necessário para motor do ciclo Diesel, em que é desejado que a mistura combustível e comburente entre em combustão sob efeito da compressão e aumento de temperatura nos cilindros do motor tão logo o combustível seja admitido. Quanto menor o retardo à ignição melhor o desempenho do motor. Hidrocarbonetos parafínicos são apropriados, enquanto os aromáticos e olefínicos não. O n-hexadecano apresenta $NC = 100$.

Ponto de Fuligem. Associado à característica da combustão mais limpa, ou seja, isenta da formação de fuligem. Importante para o QAv, devido as exigências de preservação e confiabilidade do sistema de combustíveis dos motores aeronáuticos. Hidrocarbonetos parafínicos são preferíveis em detrimento de aromáticos e naftênicos.

Índice de Viscosidade (IV). Trata-se da variação da viscosidade com a temperatura. Importante para lubrificantes, pois é esperado que as características de lubricidade sejam preservadas independente das variações de temperatura a que eles são submetidos em uso. Hidrocarbonetos iso-parafínicos são preferíveis em detrimento de aromáticos, pois melhoram o IV, aumentando-o (menor variação da viscosidade entre temperaturas), sem comprometer a capacidade de escoamento (ponto de fluidez), como pode ser o caso dos n-parafínicos.

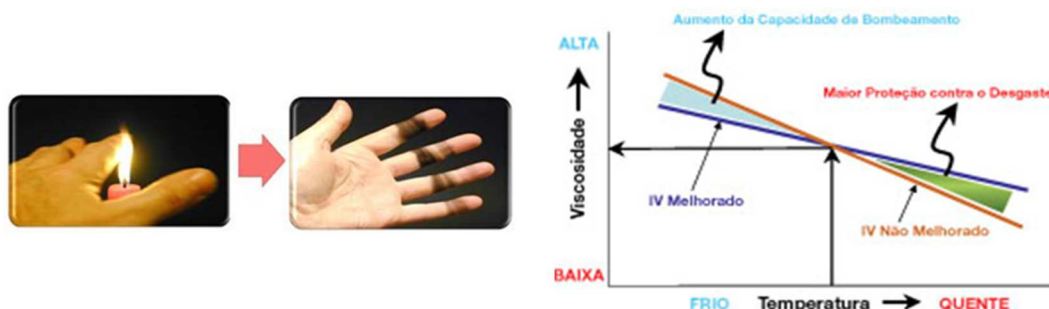


Figura 3 – À esquerda, exemplo de queima com formação de fuligem, e à direita, gráfico da variação de viscosidade com a temperatura (comparativo entre 2 lubrificantes).

O HDR consiste em reações com consumo de H_2 (processos adicionadores de H_2) na presença de catalisador sólido. Essas reações envolvem a hidrogenólise, geralmente a cisão de uma ligação carbono-heteroátomo (S, N, O, Metal) pela ação do H_2 . São elas o HDS, HDN, HDO e HDM. Também fazem parte as reações de hidrogenação de aromáticos e olefinas, HDA e HO. A hidrogenólise carbono-carbono é menos comum e pode ser favorecida quando se almeja craqueamento da carga (HCC) ou isomerizações (HIDW) (Furimsky, 1998).

Tabela 2 – Sumário das classes de reações envolvidas no HDR.

	Classes de Reações	Descritivo
Hidrotreatamento	HDS (hidrodessulfurização)	Remoção de S
	HDN (hidrodenitrogenação)	Remoção de N
	HDA (Hidrodesaromatização)	Saturação de Aromáticos
	HO (Hidrogenação de olefinas)	Saturação de olefinas
	HDM (Hidrodesmetalização)	Remoção de Metais e Semimetais
	HDO (Hidrodesoxigenação)	Remoção de O
	HCC (Hidrocraqueamento Catalítico)	Craqueamento
	HIDW (Hidroisodesparafinação)	Isomerização de parafinas

As reações de HDR são exotérmicas. O reator industrial é adiabático e em muitos casos estão presentes três fases: catalisador sólido, carga líquida e H_2 . Tem-se então um reator *trickle-bed*, largamente utilizados nos processos de HDR e caracterizados pela presença das fases

líquida e gasosa escoando através de um leito catalítico sólido, em co-corrente no sentido de cima para baixo (*downflow*) (Fogler, 1999). O controle de temperatura entre leitos e a reposição parcial do H₂ consumido é geralmente feita com alimentação intermediária de H₂ entre leitos, conhecido com *quench*. O efluente de H₂ em excesso é tratado (remoção de H₂S, NH₃ e hidrocarbonetos voláteis) e recirculado para o reator adicionado de uma reposição de H₂ consumido pelas reações ou perdido pelo processo para o *flare*, no controle de pressão, etc. O H₂ é produzido por reforma a vapor em unidade geradora de hidrogênio (UGH) com elevada pureza. Os catalisadores de HDR são utilizados na forma sulfetada, condição que garante atividades catalíticas mais elevadas. A seletividade é ditada pela formulação da fase ativa (combinação de metais empregados) e características do suporte.

Nas condições usuais de operação de HDT apenas as reações de HDA são consideradas reversíveis. O HDN ocorre mediante hidrogenação do anel aromático antes da hidrogenólise (C-N), por isso essa etapa pode apresentar reversibilidade. Com certos compostos sulfurados ocorre o mesmo (Ancheyta, *et al.*, 2007; Speight, 2000; Furimsky, 1998). Esse efeito da reversibilidade é significativo em temperaturas elevadas, próximas ao fim de campanha. Por exemplo, HDT de instáveis são suscetíveis ao efeito da reversibilidade. Há interesse no HDA para melhoria do número de cetano dos produtos. Assim, a saturação de aromáticos torna-se mais difícil.

A facilidade relativa dessas reações pode ser considerada como: HO > HDS > HDN > HDA, podendo haver exceções relacionadas a efeitos estéricos, presença de inibidores, etc. Em termos operacionais isso se traduz em temperaturas mais moderadas, menor tempo de contato, menor pressão e consumo de H₂. Em termos cinéticos estão envolvidos mecanismos reacionais com etapas mais rápidas e com menores energias de ativação. (Ancheyta, *et al.*, 2007; Speight, 2000; Oballa, *et al.*, 1993).

São diversas as transformações que podem ser promovidas na estrutura molecular da carga, permitindo não apenas a remoção de contaminantes e estabilização do derivado (remoção de heteroátomos e hidrogenação), como alterações nas propriedades físico-químicas tais como ponto de fuligem, NC, número de octanos, IV, etc. De modo a explicitar tais transformações e a grande versatilidade do HDR, a Figura 4 apresenta um esquema das consecutivas transformações a nível molecular, seguida da Tabela 3 com algumas propriedades de cada molécula representada.



Figura 4 – Transformações na estrutura molecular através do HDR.

À medida que a molécula sofre hidrogenação, abertura da cadeia e rearranjos, ela se torna menos condensada e a densidade reduz. Por isso a carga hidrotratada tem sua densidade reduzida, o que é critério de especificação e acompanhamento operacional. Tais transformações dependem da severidade operacional e do catalisador usado.

Tabela 3 - Comparação de propriedades de hidrocarbonetos com seis átomos de carbono.

C ₆	kg/kmol	°C	d _{20/4}
Benzeno	78,11	80,3	0,8845
Ciclohexano	84,16	80,9	0,7834
N-hexano	86,18	69,9	0,6640
i-Metil Pentano	86,18	60,0	0,6579

2.1.1. Considerações sobre o HDS

- As principais formas de enxofre orgânico no petróleo são aquelas ligadas a anéis aromáticos denominados heterociclos sulfurados policíclicos aromáticos (do inglês, *polycyclic aromatic sulfur heterocycles*, PASH), que consistem principalmente de benzotiofenos alquilados (BT) e dibenzotiofenos (DBT), presentes nas frações de GOA e GOV (cargas para produção de lubrificantes). Já os compostos mercaptanos, sulfetos, dissulfetos e tiofenos estão predominante presentes nas frações mais leves como nafta e querosene (Speight, 2000).
- As reações de HDS são exotérmicas e podem ser consideradas irreversíveis. Apesar da constante de equilíbrio decrescer com o aumento da temperatura, ela apenas se torna menor do que a unidade em temperaturas muito acima das praticadas no HDT (Ancheyta, *et al.*, 2007).
- O H₂S é subproduto das reações de HDS. Ele precisa ser separado do produto hidrotratado pois acumularia no gás de reciclo. Ele provoca inibição no próprio HDS (não relacionado a equilíbrio químico e sim a efeitos de inibição cinética nos sítios ativos de HDS, as vacâncias de enxofre). Além do H₂S, compostos orgânicos

nitrogenados (principalmente os de caráter básico) inibem o HDS. (Stanislaus, *et al.*, 2010; Topsøe, *et al.*, 2005).

- É importante garantir adequada relação H_2S/H_2 para manter a condição de sulfetação da fase ativa do catalisador. Está envolvido um equilíbrio termodinâmico sólido/gás de enxofre. A fase ativa sulfetada é primordial para os processos de HDR. Em alguns casos a carga possui elevados teores de enxofre, logo o H_2S disponibilizado no meio reacional garante a condição de sulfetação do catalisador (manutenção da relação H_2S/H_2). Quando necessária remoção profunda de enxofre da carga, o avanço do HDS é conseguido mediante maior purificação do gás de reciclo e até com retirada da fase gasosas entre reatores, operando em 2 estágios, para redução da presença do H_2S no meio reacional (Furimsky, *et al.*, 2010; Vogelaar, *et al.*, 2007).
- Reações químicas das diversas classes de compostos sulfurados e rotas possíveis:

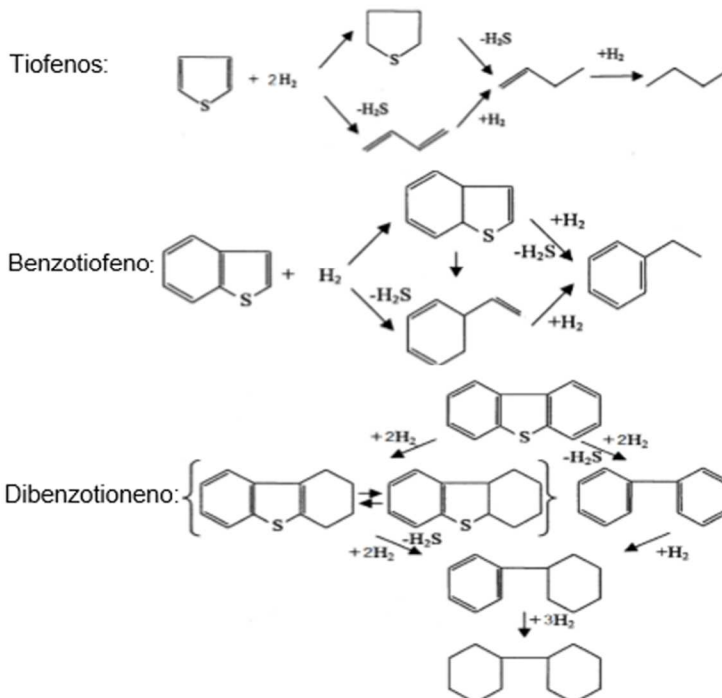
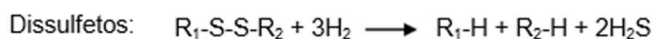
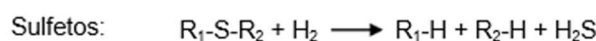
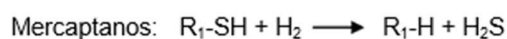


Figura 5 – Mecanismos reacionais de HDS. Adaptada de Babich & Moulijn, 2003 apud Alvarenga, 2013.

- O HDS é relativamente fácil, porém existem as exceções. A maioria das reações são via hidrogenólise (remoção direta do S) e por isso, menor é a dependência da $P_{P_{H_2}}$ e

desnecessário uso de elevadas pressões. Há exceções, pois alguns compostos são mais “refratários” ao HDS (Breyse, *et al.*, 2003).

- Quanto aos mecanismos racionais duas rotas são possíveis: (rota b) hidrogenólise direta (C-S) e (rota a) hidrogenação seguida de hidrogenólise, a depender do catalisador e dos substituintes ligados à molécula. A rota b é mais rápida por não haver hidrogenação anterior à remoção do S.

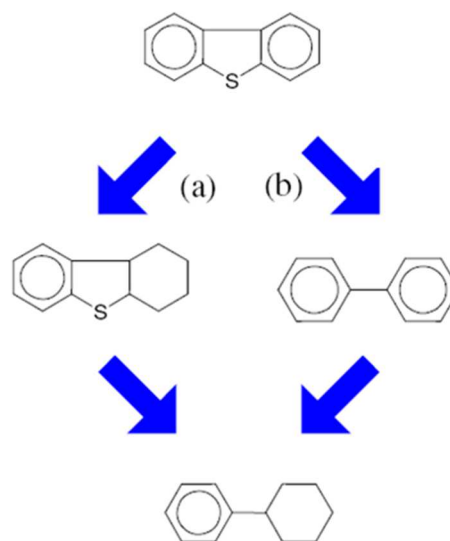


Figura 6 – Rotas reacionais do HDS (Breyse, *et al.*, 2003).

- Moléculas com impeditivo estérico têm maior dificuldade de se adsorver no catalisador, por isso as reações de hidrogenação podem adquirir importância no HDS. A Figura 7 apresenta as dificuldades de reação de compostos da classe dos benzotiofenos. As constantes de velocidade para o HDS são bem diferenciadas devido ao aumento da complexidade configuracional da segunda espécie (2,2-dimetil-dibenzotiofeno) em comparação à primeira, o dibenzotiofeno (DBT).

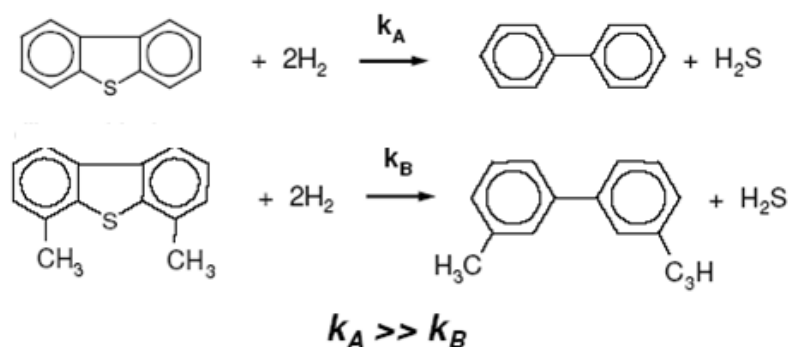


Figura 7 - Dificuldade do HDS do DBT comparado com o 2,2-dimetil-dibenzotiofeno.

A Figura 8 permite visualizar o papel da hidrogenação nos casos em que há efeito estérico. Com a hidrogenação a hibridação sp^2 do anel aromático (configuração planar) é desfeita e uma conformação do tipo cadeira é gerada (sp^3). Com isso, um dos substituintes que contribui com o efeito estérico é deslocado do mesmo plano do átomo de S. Aumenta-se a distância entre eles e a refratariedade desse intermediário hidrogenado diminui.

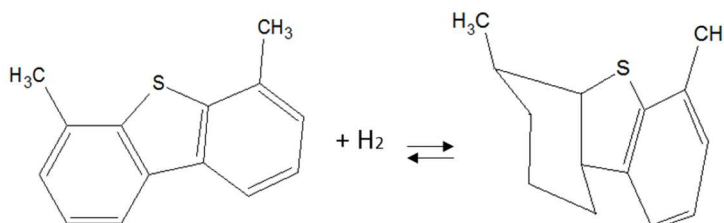


Figura 8 – Alteração da conformação da molécula com impedimento estérico via hidrogenação.

2.1.2. Considerações sobre o HDN

- A maioria dos compostos nitrogenados são aromáticos. Para aqueles não aromáticos a rota usual do HDN é a hidrogenólise (C-N) direta. Os nitrogenados aromáticos seguem preferencialmente a rota hidrogenação seguida da hidrogenólise. A hidrogenação do anel aromático contendo o nitrogênio reduz a energia de ligação entre o átomo de carbono e nitrogênio, por isso a cisão C-N é facilitada. Segundo Ancheyta, *et al.* (2007) a hidrogenação do heterociclo reduz a elevada energia para cisão da ligação carbono-nitrogênio. A energia da dupla ligação entre esses dois átomos é de 615 kJ/mol e a da ligação simples 305 kJ/mol.
- Os nitrogenados de caráter básico são inibidores do HDS e venenos para o HCC. Estudos sugerem que eles contribuem com a formação de coque sobre a superfície catalítica. Maiores detalhes consultar Seção 2.5.3.

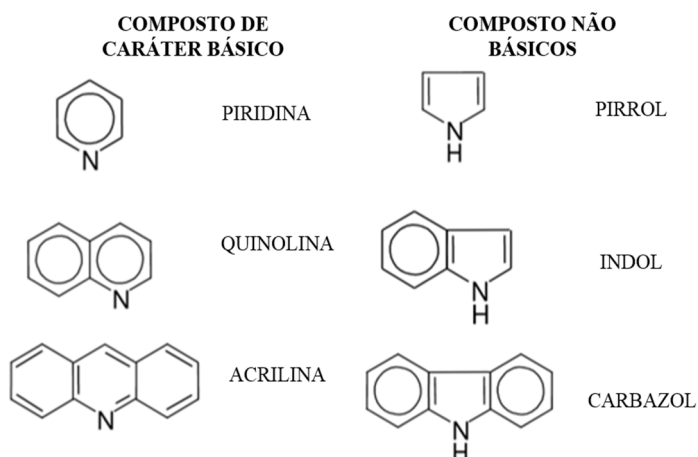


Figura 9 – Principais classes de compostos nitrogenados presentes no petróleo e suas frações.

- O HDN está sujeito à limitação termodinâmica devido estágio preliminar de desaromatização. Apresenta baixa taxa de reação (etapa de dessorção), com longo tempo de residência no reator (Furimsky, *et al.*, 2010).
- É fortemente dependente da P_{PH_2} . Exigem maior severidade para HDN profundo (elevadas temperaturas, Pressões e baixa LHSV). Maiores teores de nitrogenados ocorrem em frações mais pesadas. O ponto final de destilação influencia bastante. A taxa de reação de HDN diminui com o aumento dos anéis aromáticos e limitações estéricas. O NH_3 é subproduto do HDN. Ele precisa ser separado do produto hidrotratado pelos mesmos motivos apresentados para o H_2S . Sua separação se dá através da lavagem do produto hidrotratado com água (Ancheyta, *et al.*, 2007; Speight, 2000; Furimsky, *et al.*, 1999; Oballa, *et al.*, 1993).

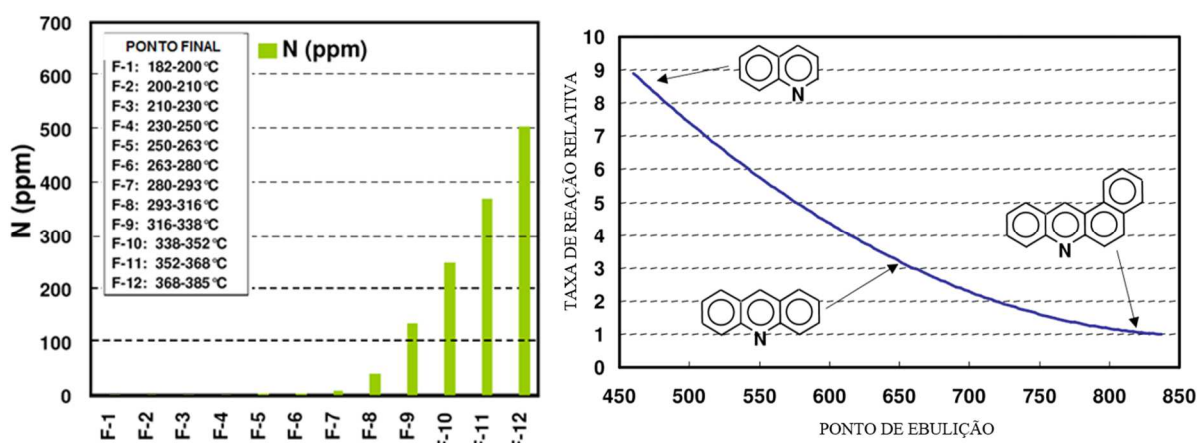


Figura 10 – Ocorrência de nitrogenados e facilidade de reação.

2.1.3. Considerações sobre o HDA

- O HDA é dominado por aspectos termodinâmicos (reversibilidade) e cinéticos. São reações reversíveis, logo não é possível saturação completa dos anéis aromáticos (principalmente os monoaromáticos).
- O aumento da temperatura de reação: leva a uma redução da conversão de equilíbrio muito embora aumente a velocidade das reações (velocidade de aproximação do equilíbrio termodinâmico).
- A reatividade das diversas classes de compostos aromáticos é função do número e grau de condensação dos anéis. (Ancheyta, *et al.*, 2007; Speight, 2000; Oballa, *et al.*, 1993).
 - A reatividade cresce com o n° de anéis: benzeno é o mais resistente ao HDA.

- Apesar da maior facilidade ao HDA dos poliaromáticos condensados, as limitações de equilíbrio químico se pronunciam antes para eles.
- A reatividade melhora com a adição de substituintes: deslocamento da nuvem eletrônica sobre o anel aromático.

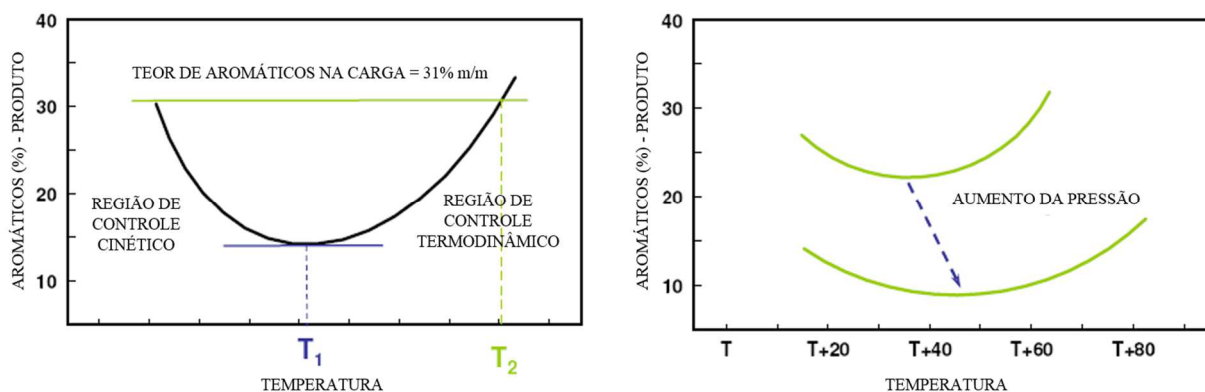


Figura 11 – Limite de conversões causado por aspectos termodinâmicos e influência do aumento da pressão.

- Na **Figura 11** T_1 representa o valor máximo de temperatura reacional para máxima conversão de aromáticos (limiar entre controle cinético e termodinâmico). T_2 representa a temperatura a partir da qual a reação direta é igual à reversa, e a partir desse caso extremo, a desidrogenação de compostos naftênicos produziria mais aromáticos fazendo o teor de aromáticos nos produtos superar ao da carga. T_1 é influenciada pela P_{PH_2} (deslocamento para maiores temperaturas).
- Na **Figura 12** o aumento da pressão no processo de HDA desloca a região de limite termodinâmico para maiores temperaturas, com aumento da conversão em velocidades espaciais (LHSV) ainda maiores.

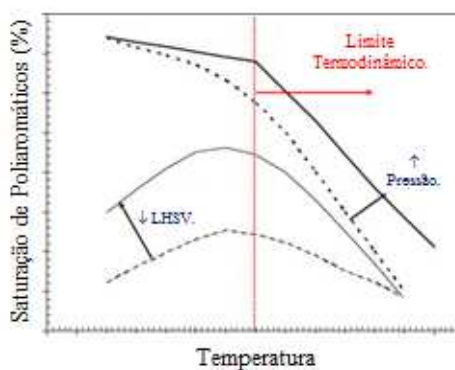


Figura 12 – Influência da variável operacional pressão na barreira termodinâmica de reversibilidade química na hidrogenação de aromáticos e efeitos positivos na conversão e no LHSV (adaptada de Stanislaus, *et al.*, 2010).

- Catalisadores mais ativos permitem temperaturas de operação menores, favorecendo as reações de hidrogenação, já que estas são exotérmicas.
- Os compostos poliaromáticos são precursores de coque. Há uma competição entre os mecanismos de hidrogenação (HDA) e desidrogenação (condensação e posteriormente coque). Baixas pressões favorecem a condensação mesmo em temperaturas menos elevadas, Figura 13 (Ancheyta, *et al.*, 2007; Speight, 2000; Oballa, *et al.*, 1993). À esquerda impacto da temperatura e pressão na formação de compostos poliaromáticos a partir do naftaleno e o-xileno e à direita condições de favorecimento da rota catalítica de hidrogenação e desidrogenação, esta última culminando em formação de coque.

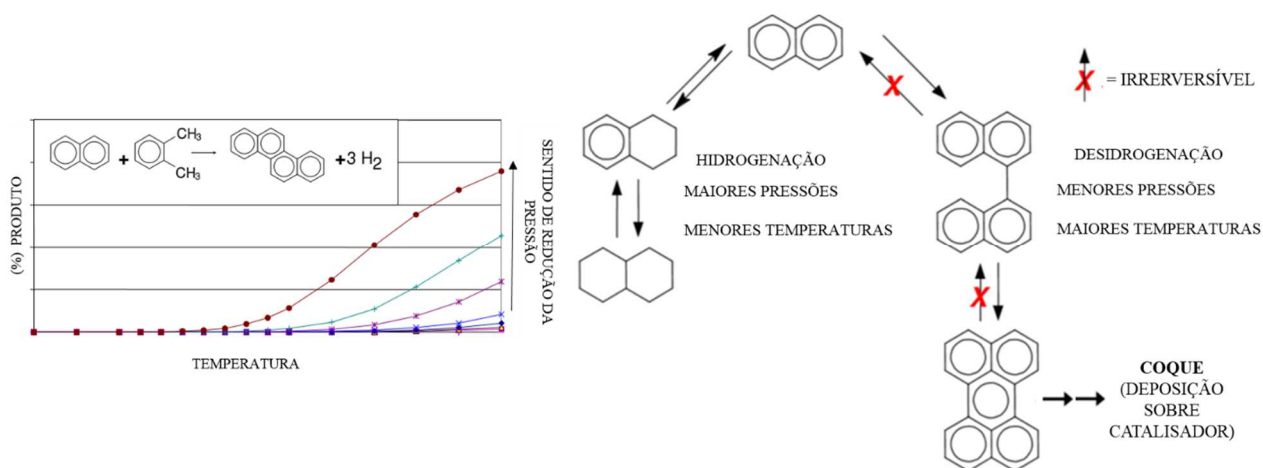


Figura 13 – Rotas reações com aromáticos.

- O HDA desempenha um papel central no HDT de lubrificantes como detalhado na Seção 2.4.

2.2. Variáveis Operacionais

2.2.1. Critérios de Seleção das Variáveis Operacionais

As condições operacionais e a faixa de operação de uma campanha industrial dependem: dos objetivos do processo, das características da carga, dos catalisadores empregados e das características de projeto. Tendo em vista que o principal objetivo deste estudo é avaliar o desempenho de catalisadores industriais gastos, o conjunto de condições operacionais selecionadas para as corridas em unidade piloto devem ser representativas daquelas praticadas na unidade industrial.

2.2.1.1. Objetivos do Processo: Especificação do Produto

Cada processo de HDT deve cumprir com um determinado objetivo de redução de contaminantes e ajustes de propriedades. O primeiro, limitados aos teores exigidos pela legislação em vigor ou àqueles que não causem impactos aos catalisadores de outros processos. O segundo, enquadrando certas propriedades, tais como redução de densidade, redução de viscosidade e melhoria da estabilidade à oxidação (lubrificantes), elevação do número de cetano (diesel) e preservação de outras como a octanagem através de hidrogenação seletiva (nafta de FCC). Desta forma, fica claro que tais objetivos dependem do tipo de carga e sua aplicação final, e são alcançados mediante escolha do sistema catalítico e severidade operacional.

Para lubrificantes é importante a melhoria da estabilidade à oxidação, por meio da redução de poliaromáticos (HDA). Outros exemplos são: para produção de gasolina, a nafta de destilação direta tem por objetivo redução de enxofre (HDS). A nafta de FCC requer hidrogenação branda e seletiva para remoção de diolefinas e preservação das olefinas (HO), além do enquadramento de enxofre (HDS). O QAv objetiva enquadramento da cor e da estabilidade à oxidação (HDN e HDA), adequação do ponto de fuligem (HDA) e redução do teor de enxofre (HDS). O diesel, redução do teor de enxofre (HDS) e hidrogenação (HDA) para elevação do número de cetano.

2.2.1.2. Características da Carga

Dentre as características da carga, a massa molecular e sua composição, são duas das mais relevantes. Quanto maior a massa molecular média da carga, maior a complexidade das espécies químicas presentes. Isso aumenta a dificuldade reacional, implicando em maior severidade operacional. A depender da origem do petróleo, as quantidades relativas destas espécies químicas são distintas. Algumas delas são de natureza mais refratária e geradas a partir de processos de conversão, como o FCC e CR, conferindo instabilidade e maior teor de contaminantes em relação à mesma fração oriunda de destilação direta. A [Figura 14](#) ilustra esta questão. Diversas classes de compostos de enxofre são passíveis de existir quanto maior for a massa molecular, como é o caso dos alquilbenzotiofenos, por isso o ponto final de destilação de uma fração de petróleo exerce forte influência no HDT.

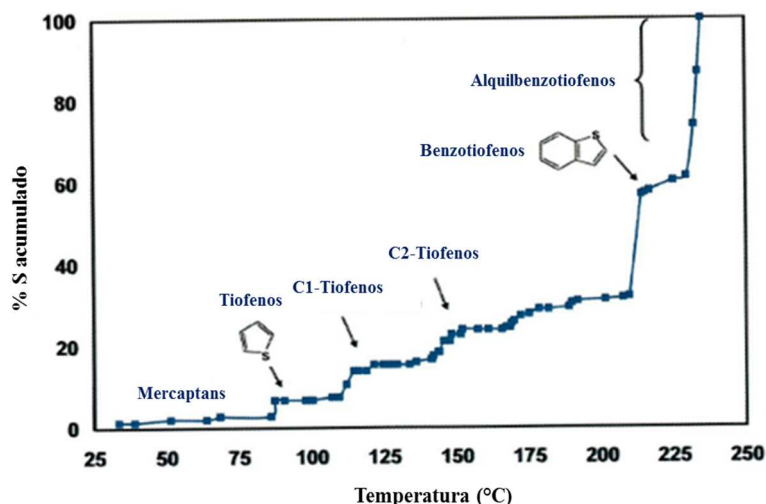


Figura 14 – Perfil de compostos sulfurados de uma nafta de FCC (Adaptado de Margotin, 2013).

Cargas mais pesadas também apresentam maior quantidades de precursores de coque (compostos poliaromáticos, resinas e asfaltenos) e de metais, fatores que comprometem o tempo de vida do catalisador. A faixa de destilação de óleos básicos lubrificantes podem conter hidrocarbonetos poliaromáticos que variam de 15 a 40 átomos de carbono.

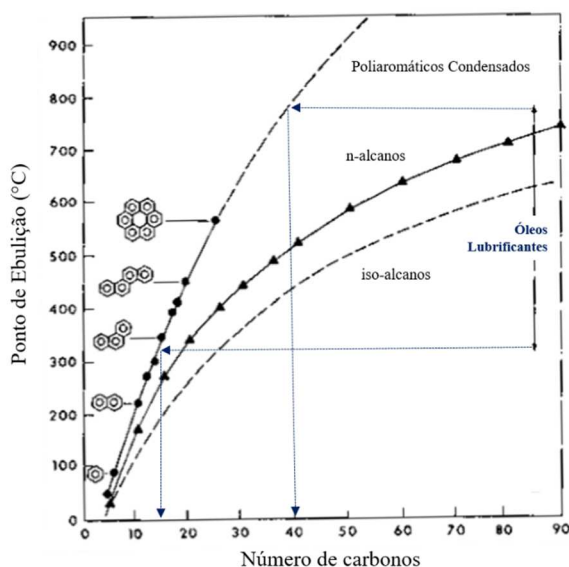


Figura 15 – Hidrocarbonetos presentes na faixa de destilação de óleos básicos lubrificantes em termos de número de carbono e série homóloga (Adaptado de Speight, 2000).

2.2.1.3. Catalisadores Empregados: Função e Seletividade

Alguns catalisadores são mais seletivos para determinadas funções, tais como hidrogenação, HDS, HDN, craqueamento, etc. A depender dos objetivos do processo um determinado sistema catalítico ou conjunto de sistemas catalíticos devem ser selecionados, de

modo que com as condições operacionais mais brandas sejam capazes de promover as conversões desejadas, por exemplo, menores temperaturas de início de campanha.

2.2.1.4. *Características de Projeto*

Normalmente a limitação para o final de campanha está relacionada ao projeto do reator. Há um limite para a máxima temperatura de final de campanha. Uma vez que o fenômeno de desativação catalítica, inerente ao processo, acontecerá, deve-se compensá-lo com o aumento da temperatura do sistema reacional, até o limite ditado pela máxima temperatura do reator, função da metalurgia e aspectos construtivos.

As variáveis operacionais envolvidas em um processo de HDR são: temperatura, pressão total, pressão parcial de H₂, pureza de H₂, quantidade e tipo de catalisador, velocidade espacial e relação H₂/carga.

2.2.2. *Temperatura*

Industrialmente é representada pelo WABT (*weighted average bed temperature*). Uma vez que o reator industrial opera adiabaticamente e as reações de HDT são exotérmicas o perfil de temperatura em um leito não é isotérmico e o WABT é usado para representar a temperatura do leito. Essa variável é manipulável e uma das mais sensíveis do processo. Ela é sistematicamente aumentada à medida que o catalisador envelhece e por isso normalmente é ela que determina o tempo de campanha, ao se atingir os valores limites do projeto do reator ou uma condição de reversibilidade química em alguns casos específicos. A [Equação 1](#) representa a expressão do WABT.

Equação 1 – Equação do WABT.

$$WABT \text{ (}^\circ\text{C)} = \frac{1}{3}T_{\text{entrada}} \text{ (}^\circ\text{C)} + \frac{2}{3}T_{\text{saída}} \text{ (}^\circ\text{C)}$$

O aumento da temperatura de reação causa 2 efeitos, a saber:

- Efeito Cinético: leva a uma maior velocidade das reações (velocidade de aproximação do equilíbrio termodinâmico), de acordo com a relação entre a constante cinética e a temperatura indicada pela equação de *Arrhenius*, [Equação 2](#).

Equação 2 – Equação de Arrhenius.

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_{at}}{R \cdot T}\right)}$$

- Efeito sobre o Equilíbrio Termodinâmico: leva à redução da conversão de equilíbrio devido ao caráter exotérmico das reações de HDR (diminuição da constante de equilíbrio termodinâmico, representada pela letra K). A equação de *Van't Hoff* (Equação 3) estabelece esta relação entre a constante de equilíbrio e a temperatura.

Equação 3 – Equação de Van't Hoff.

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta H}{R.T^2}$$

2.2.3. Pressão Total

O aumento da pressão favorece a conversão de equilíbrio, uma vez que proporciona deslocamento do equilíbrio químico no sentido dos produtos. É uma variável manipulável, dentro dos limites operacionais do projeto da unidade industrial e adquire maior importância em mecanismos que envolvam primeiramente a hidrogenação da espécie química antes da hidrogenólise (HDA e HDN).

2.2.4. Pureza de H₂ e Pressão Parcial de H₂

O aumento da pureza do H₂ de reciclo (redução do teor de H₂S ou P_{H₂S}) favorece a conversão. Quanto maior a pressão total e a pureza do H₂, maior será a pressão parcial de H₂.

É uma variável que pode ser manipulada dentro de certos limites, pois envolve aumento da eficiência do processo de purificação da corrente de reciclo ou do aumento da vazão de purga.

2.2.5. Quantidade e Tipo de Catalisador

O aumento da quantidade e da atividade catalítica do catalisador aumenta a velocidade de reação. Ele também é capaz de influenciar positivamente a velocidade das reações desejadas devido sua seletividade. Assim, quanto mais denso for o carregamento do reator maior sua contribuição em termos de produtividade.

Trata-se de uma variável que apenas pode ser manipulada na etapa de seleção e carregamento, não havendo possibilidade de alterá-la após iniciada a operação.

2.2.6. Velocidade Espacial

Razão entre a vazão volumétrica da carga e o volume do leito catalítico. Equação 4. É o inverso do tempo de residência, cuja unidade é o inverso do tempo (h⁻¹). É preferencialmente

utilizada na indústria por estar relacionada à produtividade. Ela permite estabelecer um comparativo entre o quanto é processado de carga, em relação à quantidade de catalisador carregado, em certo período.

É manipulada pela modificação da vazão de carga durante a operação ou pela alteração do volume de catalisador na parada. O aumento dessa variável leva a uma redução do tempo de reação e, portanto, da conversão. É uma variável bastante sensível, com considerável efeito em todas as reações de hidrorrefino, principalmente naquelas, cuja cinética é mais lenta. Normalmente ela não é alterada ao longo da campanha.

Equação 4 – Velocidade espacial.

$$VE = \left(\frac{Q_{CARGA}}{V_{CATALISADO\ R}} \right)$$

Na prática a velocidade espacial é conhecida por LHSV (*liquid hourly space velocity*, $m^3_{carga}/(h.m^3_{cat})$), vazão volumétrica de líquido por volume de catalisador. Tratando-se de uma corrida em unidade piloto, uma vez definida a LHSV, a vazão de carga é estabelecida. Em um projeto industrial, em que a vazão de carga é um dado de entrada, pode-se então dimensionar o volume do reator. Para o presente trabalho utilizou-se a velocidade espacial em base mássica de catalisador, assim, o termo apropriado é o WHSV (*weight hourly space velocity*, $kg_{carga}/(h.kg_{cat})$).

2.2.7. Relação H₂/Carga

A todo o momento deve haver disponibilidade de H₂ em todo o sistema reacional, do contrário a ocorrência de reações não desejáveis de formação de coque seriam facilitadas. Excesso de reagente aumenta a taxa de reação, além da proteção do catalisador. É uma variável controlada indiretamente pelas vazões de carga, de gás de reciclo e da pureza do H₂. Vale ressaltar que o custo de produção de H₂ é bastante elevado.

Por fim, a [Figura 16](#) evidencia o papel isolado de todas as variáveis operacionais manipuláveis em um processo de HDS, a saber: temperatura, pressão, velocidade espacial (seu inverso é o tempo de residência) e relação H₂/carga. O aumento de cada uma dessas variáveis operacionais favorece a conversão de HDS. O comportamento diferenciado para a variável H₂/carga (igualmente representada por H₂/Óleo), com ocorrência de um ponto de mínimo na conversão de HDS quando em valores muito elevados, deve estar associado ao desequilíbrio

entre H_2S/H_2 , capaz de desencadear mecanismo de desativação por perda da fase sulfetada (Furimsky, *et al.*, 2010 e Vogelaar, *et al.*, 2007).

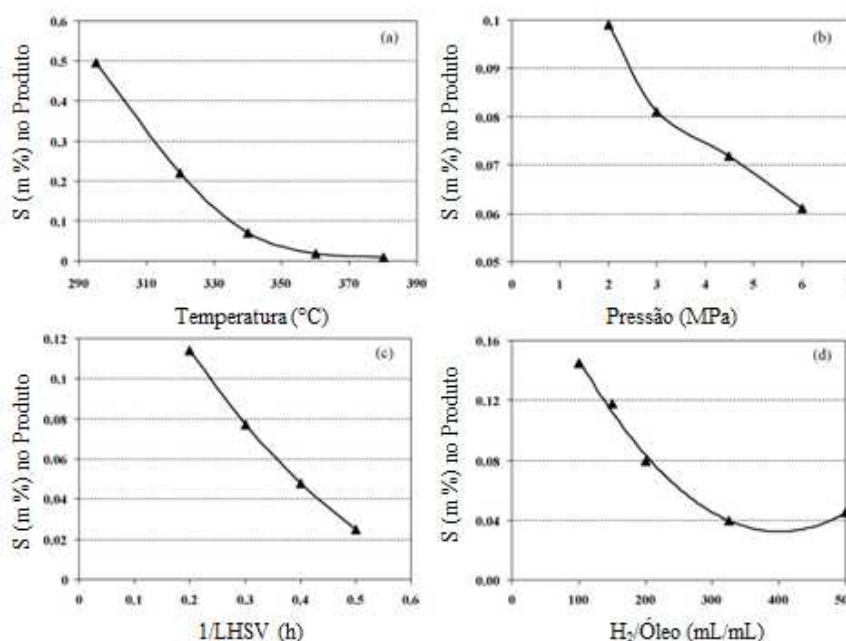


Figura 16 – Influência das variáveis operacionais no desempenho de um processo de HDS (adaptada de Stanislaus, *et al.*, 2010).

2.3. HDT de Lubrificantes Naftênicos

Uma breve discussão sobre o HDT de lubrificantes naftênicos é feita nesta seção, já que os catalisadores avaliados neste trabalho foram usados neste tipo de HDT. Cada processo de hidrorrefino tem particularidades e objetivos próprios, logo, faz-se necessário conhecer as características deste processo com relação às cargas, catalisadores, produtos e reações.

A principal função de um óleo lubrificante é a redução do atrito e do desgaste entre superfícies metálicas ou plásticas que se movem uma contra a outra (ANP 129, 1999). Lubrificantes minimizam o atrito entre partes móveis formando uma fina película protetora. Eles também promovem controle de temperatura, vedação, limpeza e proteção contra corrosão de peças de máquinas e equipamentos (Sharma, *et al.*, 2008). Quando em funcionamento esses elementos mecânicos móveis estão sujeitos a condições de alta severidade e é o lubrificante que evita desgastes ou superaquecimento.

A propriedade que confere essas características aos lubrificantes é a viscosidade. Ela é a medida da resistência ao escoamento do óleo lubrificante a uma determinada temperatura. É uma das características de maior importância do óleo lubrificante (ANP 129, 1999). Ela deve ser

suficientemente baixa para que a temperaturas menores ele escoe (Ancheyta, *et al.*, 2005); por outro lado, em elevadas temperaturas (funcionamento das máquinas e equipamentos), a película deve se conservar (machinerylubrication.com, 2015). Esse comportamento é melhorado com elevados IV, característicos de lubrificantes de boa qualidade. A viscosidade de compostos aromáticos é responsável por conferir baixos IV ao óleo básico lubrificante.

Outra propriedade relacionada é o ponto de fluidez. Menor temperatura na qual o óleo lubrificante flui quando sujeito a resfriamento sob condições determinadas de teste. É principalmente controlado para avaliar o desempenho nas condições de uso em que o óleo é submetido a baixas temperaturas ou em climas frios (ANP 129, 1999).

Por motivos de segurança o ponto de fulgor dos óleos básicos lubrificantes é limitado a um valor máximo. Essa propriedade indica possível presença de compostos voláteis e inflamáveis no óleo. É definido como a menor temperatura, sob determinadas condições de teste, na qual o produto se vaporiza em quantidade suficiente para formar com o ar uma mistura capaz de inflamar-se momentaneamente quando se aplica uma chama sobre a mesma (ANP 129, 1999). O lubrificante estará submetido a condições bem severas de temperatura e pressão quando em uso. Se for volátil, não apenas haverá perdas como estará mais suscetível à combustão.

A presença de compostos instáveis representa outro ponto de grande importância. Deve-se garantir excelente estabilidade à oxidação aos lubrificantes. Essa propriedade é a mais relevante para os lubrificantes atuais. A degradação termoxidativa é a principal responsável por baixas performances de motores (Sharma, *et al.*, 2008) e ela diminui a capacidade de lubrificação. Ela indica a capacidade de resistência à oxidação do óleo quando submetido a longos períodos de estocagem ou sob condições dinâmicas de uso (ANP 129, 1999). Compostos aromáticos tem baixa estabilidade à oxidação e são os principais responsáveis pela degradação dos óleos lubrificantes, acarretando em menor vida útil.

Segundo Lima (2009), “a degradação das graxas lubrificantes sob condições de operação ocorre principalmente através de mecanismos de oxidação. As propriedades de uma graxa podem ser modificadas durante seu armazenamento e seu uso no equipamento, como resultado da evaporação, oxidação, absorção de umidade ou ação da radiação solar, acarretando o “envelhecimento” do lubrificante, resultando na formação de compostos carbonilados (i.e. ácidos carboxílicos, ésteres, aldeídos e cetonas)”. Sobre o processo de degradação térmica, ele ocorre através de dois mecanismos: oxidação e decomposição térmica.

A oxidação ocorreria via mecanismo radical livre e a decomposição térmica através da cisão das ligações C-C (Karacan, *et al.*, 1999 apud Lima, 2009). Sharma. *et al.*, (2008) afirmam que óleos com alto teor de aromáticos polinucleares e espécies que contêm algum teor de enxofre e nitrogênio exibem oxidação mais rápida.

Normalmente são adicionados ao óleo lubrificante básico diversos tipos de aditivos químicos de modo a atender aos requisitos necessários às diferentes aplicações a que se destina (ANP 129, 1999). A propriedade que está relacionada com a capacidade dos óleos lubrificantes manterem-se estáveis com esses aditivos é o seu poder de solvência. Ao ser capaz de solvatar outras moléculas, o óleo básico consegue estabilizar os diversos aditivos adicionados e tem compatibilidade com polímeros e resinas, pigmentos, estabilizam emulsões, além da solvatação de impurezas. Compostos aromáticos apresentam elevado poder de solvência.

Os óleos naftênicos, apesar de apresentarem desempenhos medianos em termos de IV, volatilidade, lubricidade e estabilidade oxidativa quando comparados com os parafínicos, ainda assim tem sua importância por oferecerem elevada capacidade de solvência e baixo ponto de fluidez. Isso porque esses destilados são ricos em cicloparafinas (naftênicos) e também são ricos em compostos aromáticos.

Dois processos são utilizados para produção de óleos básicos lubrificantes naftênicos, um físico e outro químico. São eles, extração com solvente e o HDT.

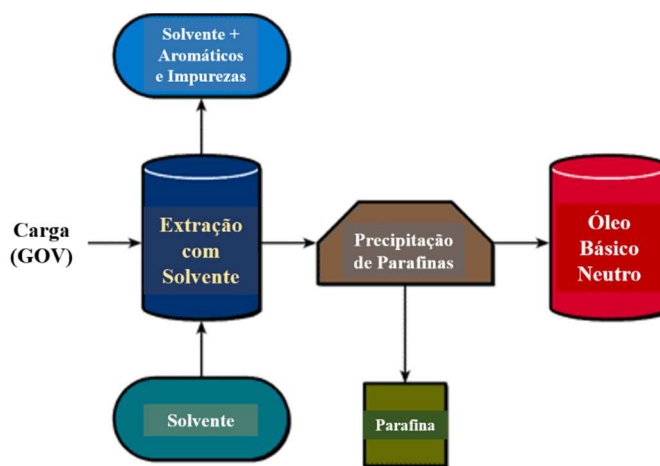


Figura 17 – Esquema completo do processo de extração com solvente para produção de lubrificantes. A etapa de desparafinação não é usada para o caso de óleos naftênicos. Adaptado de machinerylubrication.com, 2015.

A extração consiste na utilização de um solvente para remoção parcial de compostos aromáticos. Os rendimentos variam de 50 a 80% dentre compostos aromáticos, polares, sulfurados e nitrogenados removidos (machinerylubrication.com, 2015). Devido ao caráter naftênico, eles dispensam o uso de um segundo processo, de desparafinação, em que é

promovida a precipitação de uma parcela de compostos parafínicos (parafinas ou cera) também com o auxílio de solvente.

O HDT para produção de lubrificantes deve ser seletivo para saturação de compostos aromáticos em naftênicos. Isso requer catalisador específico, com capacidade hidrogenante e processo com pressão parcial de H_2 muito elevadas. Desta forma, o HDT de lubrificantes:

- Promove hidrogenação de poliaromáticos com maior severidade e flexibilidade que a extração com solvente.
- É ambientalmente mais favorável por não gerar rejeitos durante o processo, como é o caso da rota solvente.

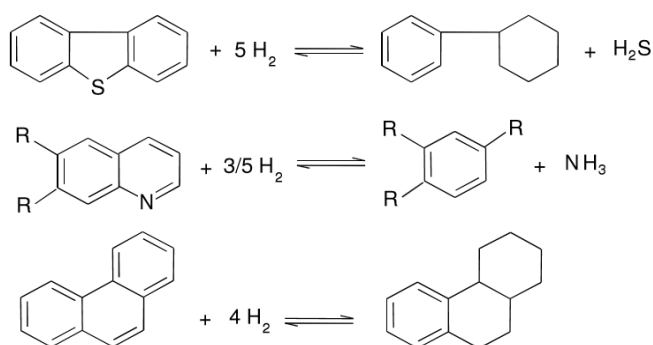


Figura 18 – Reações do HDT de lubrificantes.

Espada, *et al.*, 2008 elencam as cinco frações típicas da destilação a vácuo que são bases para produção de diversos tipos de lubrificantes (por ordem crescente de viscosidade e faixa de destilação): *Spindle* destilado, destilado neutro leve, destilado neutro médio, destilado neutro pesado e o destilado *bright stock*. Essa classificação é tradicionalmente adotada para lubrificantes parafínicos. No caso dos destilados naftênicos, a fração básica do petróleo que é utilizada como matéria-prima para o HDT de lubrificantes naftênicos é o GOV (seja leve, médio ou pesado), classificados a partir de suas faixas de viscosidade em:

- DNL (destilado naftênico leve): 14 a 15 mm^2/s
- DNM (destilado naftênico médio): 30 a 35 mm^2/s
- DNP (destilado naftênico pesado): 260 a 280 mm^2/s

A comercialização dos óleos básicos lubrificantes naftênicos no Brasil segue as especificações constantes do Regulamento Técnico ANP nº 004 de 30 de julho de 1999 do anexo I da Portaria ANP nº 129, de 30.7.1999 e Tabelas II. Ela especifica os óleos básicos

lubrificantes de origem nacional ou importado para comercialização em território nacional. As características contempladas por esta especificação são aquelas de maior importância para a caracterização do óleo básico.

Tabela 4 - Tabela II do RT nº04 de 199 da ANP. Especificações dos óleos básicos lubrificantes naftênicos.

CARACTERÍSTICAS	NH 140	Métodos
Aparência	Límpido	Visual
Cor ASTM, máx.	2,5	ASTM D 1500
Viscosidade, cSt a 40° C ^a	130 - 150	NBR 10441 ASTM D 445
Viscosidade, cSt a 100° C	anotar	NBR 10441 ASTM D 445
Índice de Viscosidade.	anotar	NBR 14358 ASTM D 2270
Corrosividade ao cobre, 3 h a 100° C, máx.	1	NBR 14359 ASTM D 130
Ponto de Fulgor, °C, mín.	210	NBR 11341 ASTM D 92
Ponto de Fluidez, °C, máx.	-18	NBR 11349 ASTM D 97
Resíduo de Carbono Ramsbottom, % massa, máx.	0,15	NBR 14318 ASTM D 524
Índice de Acidez Total, mg KOH/g, máx.	0,05	NBR 14248 ASTM D 974
Cinzas, % massa, máx.	0,005	NBR 9842 ASTM D 482

^aArt. 2º. A comercialização e/ou importação de óleos básicos lubrificantes, com faixas de viscosidade diferentes das explicitadas nesta Portaria, poderá ser realizada mediante acordo entre comprador e vendedor e informada à ANP até 10 dias após sua efetivação.

Na Petrobrás, óleos básicos naftênicos hidrotratados são produzidos e comercializados para formulação de óleos isolantes para transformadores, graxas lubrificantes, fluidos de corte, óleos para compressores e óleos para amortecedores, podendo também ser utilizados como plastificantes de borracha. Esses produtos apresentam boa estabilidade à oxidação, são isentos de enxofre corrosivo e a corrosão ao cobre é pequena, atendendo às especificações dos fabricantes de equipamentos. Recebem aditivo inibidor de oxidação.

2.4. Catalisadores de HDR

Catálise é um processo em que uma reação química, sob a ação de um agente que não é consumido no processo (catalisador), ocorre mais rapidamente ou mais seletivamente do que numa reação não catalisada. Os catalisadores de HDR são ditos multifuncionais pois podem ter como finalidade:

- Hidrogenação de aromáticos, olefinas e dieno,
- Hidrogenólise (S, N e O),
- Craqueamento, e
- Isomerização.

É na fase ativa que ocorrem as reações químicas desejadas. São metais do grupo VIb. Óxidos de Mo (12 a 24% m/m) são mais aplicados para HDS e HDN enquanto óxidos de W (18 a 22% m/m) são mais indicados para hidrogenação. Fazem parte da fase ativa outros metais, normalmente do grupo VIII, considerados promotores. Óxidos de Co (3 a 5% m/m) são promotor de HDN e Hidrogenação. Óxidos de Ni (3 a 5% m/m), para HDS (Speight, 2000).

O suporte proporciona uma alta área específica para a dispersão da fase ativa, favorecendo a acessibilidade dos reagentes a elas, alta resistência mecânica e térmica ao catalisador. São à base de óxidos refratários, tais como a γ -alumina como suporte típico de HDT e a sílica-alumina e zeólitas para HCC e HIDW devido a sua acidez (Furimsky, 2007). Tipicamente apresentam área superficial específica entre 150 e 250 m²/g e distribuição de tamanho de poros em que 75% do volume total de poros está compreendida entre 7 a 13 nm. Quando se tratando de HDT de cargas mais pesadas, o diâmetro médio de poros é maior que 12,5 nm e a área superficial menor (em torno de 120 m²/g) (Eijsbouts, 2009).

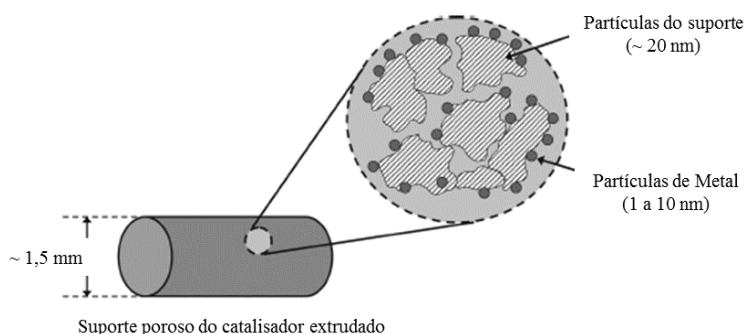


Figura 19 – Estrutura típica de catalisador sólido cilíndrico para uso em leito fixo (adaptado de De Jong, 2009).

O formato e tamanho deve atender às necessidades do processo quanto a:

- Perda de carga;
- Acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos; e
- Distribuição de líquidos no leito catalítico (este último aliado a uma boa técnica de carregamento)



Figura 20 - Formatos e Tamanhos de Catalisadores de HDR.

A combinação NiMo (Níquel-Molibdênio) é preferida para hidrogenação e HDN e CoMo (Cobalto-Molibdênio), preferidos para HDS. NiCoMo (Trimetálico), algumas vezes é uma opção para se alcançar um equilíbrio entre HDN e HDS, porém é mais usual a utilização de leitos distintos ou até mais do que um estágio a depender dos objetivos e características da carga. Combinações de metais (fase ativa e promotores) provocam um efeito sinérgico positivo, de modo que a atividade catalítica aumenta substancialmente (Speight, 2000).



Figura 21 – Catalisadores de NiMo e CoMo, respectivamente.

A forma ativa desses catalisadores é a sulfetada, por isso uma etapa de sulfetação é imprescindível para um bom desempenho do processo (Eijsbouts, 2009; Furimsky, 2007). Diversas fases se fazem presentes em catalisador de hidrorrefino, como pode ser observado na Figura 22 e Tabela 5. No entanto, a fase Co-Mo-S é considerada a fase principal, pois é a que apresenta maior atividade e é nela que são identificados os sítios ativos, onde de fato os mecanismos reacionais ocorrem (Topsøe, *et al.*, 1981). Os átomos de Co e/ou Ni adicionados à fase de MoS₂ se localizam nas bordas das camadas dos cristalitos constituindo a fase ativa. De acordo com as teorias mais recentes, a adição desses promotores pode ser feita tanto na fase MoS₂ como na Co₉S₈, ambas pouco ativas. A adição dos átomos Co se dá no primeiro e dos átomos Mo no segundo, sempre na região periférica, até que uma quantidade limite é alcançada. (Berhault, 2016).

Tabela 5 – Estruturas do catalisador de HDT (adaptada de Topsøe, *et al.*, 1981).

Fase	Fórmula	Observações
Sulfeto de Molibdênio	MoS ₂	Baixa atividade
Sulfeto de Ni(Co)	Ni ₂ S ₃ , Co ₉ S ₈	Baixa atividade
Cristalitos de Ni(Co)-Mo-S	Ni(Co)-Mo-S	Provável fase ativa
Ni(Co) metálico	Ni, Co	Redução na ausência de S
Óxido de Mo (IV)	MoO ₂	Redução na ausência de S

O desenvolvimento de novas gerações de catalisadores, mais ativos e a preços competitivos, requer a minimização da perda de metais da fase ativa (Mo e Co) presentes em espécies não úteis para atividade catalítica, como as espécies de sulfeto de cobalto, cobalto atômico associado ao suporte, sulfetos de molibdênio, etc. Além disso, a redução da dimensão lateral dos cristalitos de NiMo com conseqüente aumento de unidades dispersas pelo suporte, garantem melhor desempenho. Por sua vez, suportes com distribuição de tamanho de poros (DTP) otimizada colaboram na estabilidade e desempenho do catalisador. São necessárias DTP mais estreitas compreendidas na região onde há compromisso entre poros largos o suficiente para minimizar limitações difusionais e até bloqueios prematuros por coque e metais, e poros menores o suficiente para garantir máxima área superficial.

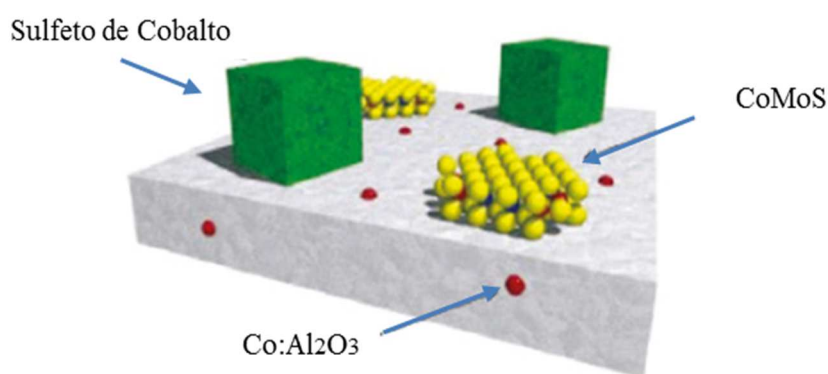


Figura 22 – Representação das diferentes espécies de cobalto presentes na superfície da alumina, incluindo-se a fase ativa CoMoS (adaptada de Berhault, 2016).

Considera-se a existência de pelo menos dois sítios ativos principais na fase ativa do catalisador de hidrorrefino, segundo *Topsøe, et al., (2005)*, cada um responsável por uma função específica. São eles: sítios BRIM: responsáveis pela hidrogenação, localizados nas regiões adjacentes às bordas das estruturas de MoS₂, Co-Mo-S e Ni-Mo-S. e vacâncias de enxofre: responsáveis pelas reações de hidrogenólise. Consultar *Figura 23*.

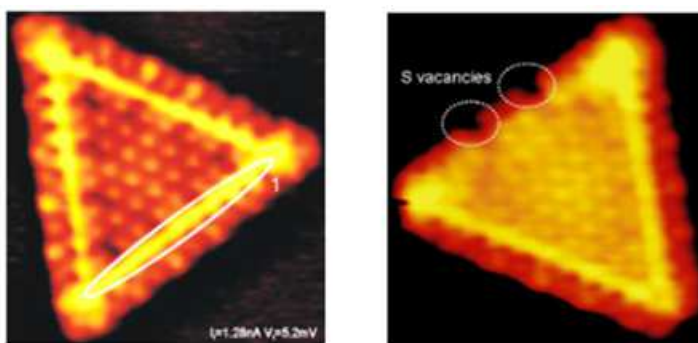


Figura 23 – À esquerda, microscopia sítios BRIM, e à direita, vacâncias de enxofre (*Topsøe, et al., 2005*).

A Figura 24 também representa o cristalito de Co-Mo-S com a presença do promotor nas bordas. Na parte superior tem-se uma representação da reação de hidrogenação junto aos sítios do tipo BRIM e mais abaixo de uma hidrogenólise nos sítios de reação direta para HDS.

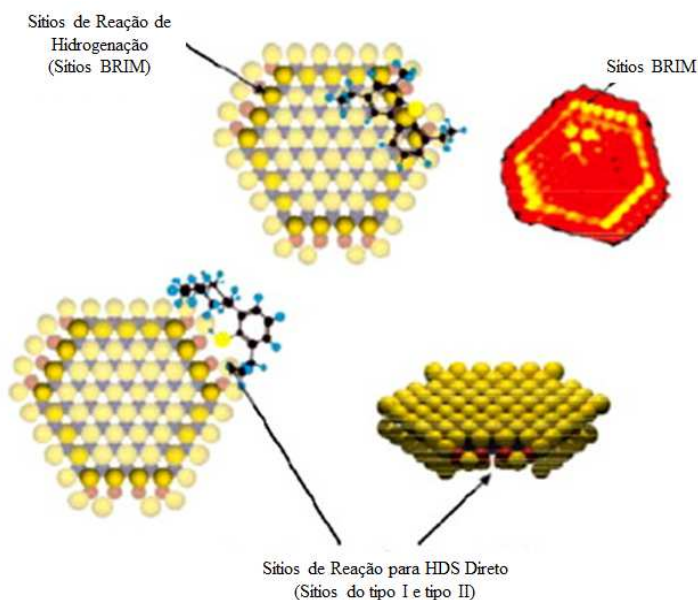


Figura 24 – Representação dos sítios de hidrogenação (sítios BRIM) e sítios de hidrogenólise (bordas dos cristalitos de Co-Mo-S) (adaptada de Stanislaus, *et al.*, 2010).

As vacâncias de enxofre são aniônicas com caráter de ácido de Lewis situadas nas bordas dos cristalitos de Ni-Mo-S. Elas promovem a formação de sítios coordenativamente insaturados (CUS, do inglês, *coordinatively unsaturated sites*) e formam ligações coordenadas com moléculas com elétrons não emparelhados (base de Lewis) (Furimsky, *et al.*, 1999).

De acordo com os levantamentos bibliográficos e estudos desenvolvidos por Berhault, (2016); Topsøe, *et al.*, (2005); Furimsky, *et al.*, (1999); dentre outros, a interação entre fase ativa e suporte catalítico tem grande influência no desempenho do catalisador. Dois tipos de fases ativas de Ni-Mo-S (ou MoS₂ promovida por Ni) podem existir, classificados como Tipo I e Tipo II. A primeira (Tipo I) tem a sulfetação do Mo dificultada, pois ela tem forte interação com o suporte através de ligações Mo-O-Al. Além disso, essas interações aumentam significativamente a energia requerida para formação das vacâncias de enxofre (CUS) e diminuem a capacidade hidrogenante da fase ativa, prejudicando ainda mais a atividade catalítica. A segunda (Tipo II), por apresentar menor interação com o suporte, a sulfetação dos metais fica mais facilitada. A atividade intrínseca de hidrogenação para o Tipo II é até 2 vezes maior que para o Tipo I. Fases do Tipo I podem favorecer a ruptura das ligações C-S da molécula em comparação ao Tipo II, o que estaria associado à elevada polarização da ligação

do Mo-S, causada pela ligação Mo-O-Al, aumentando a densidade eletrônica sobre o átomo de enxofre, porém a inabilidade em formar as vacâncias de enxofre prejudica o desempenho final. As ligações entre fase ativa e suporte são evitadas no procedimento de preparo do catalisador através do uso de aditivos ou agentes quelantes. O uso de outros tipos de suportes, como carbono, também diminui essas ligações. Alvarenga, (2013) desenvolveu estudos para avaliação de alumina recoberta com carbono como suporte de catalisadores em reações de HDS. O uso de elevadas temperaturas para rompimentos das ligações não é desejável já que pode ocorrer sinterização.

2.5. Desativação de Catalisadores de HDT

A fundamentação teórica sobre a desativação catalítica de catalisadores de HDR apresentada aqui está baseada nas abrangentes revisões publicadas por Bartholomew (2001) e Moulijn, *et al.*, (2001) e outras mais específica publicada por Furimsky, *et al.*, (1999 e 2010), além de outros estudos sobre desativação de catalisadores de HDR (Torres-Mancera, *et al.*, 2014 e 2015; Rana, *et al.*, 2014; Chen, *et al.*, 2013; Pérez-Romo, *et al.*, 2012; Centero, *et al.*, 2012; Maity, *et al.*, 2012; Vogelaar, *et al.*, 2010; Guichard, *et al.*, 2009; Vogelaar, *et al.*, 2007; Wood, *et al.*, 2003; Kellberg, *et al.*, 1993; dentre outros).

Como regra geral, quanto mais pesada a carga e maior a severidade do processo, menor é o tempo de campanha de um reator de HDT. Inevitavelmente alguma condição limitante é atingida: limites de temperatura, ditados por restrições metalúrgicas do reator, pela carga térmica do forno e por limitações termodinâmicas (reversibilidade de reações) ou craqueamento excessivo da carga; elevada perda de carga no reator; dentre outras causas. A razão para isso é o fenômeno da desativação catalítica.

A compreensão dos mecanismos responsáveis pela desativação catalítica é etapa inicial para adoção de medidas mitigadoras que assegurem maior estabilidade ao catalisador e ampliação do tempo de campanha industrial. Tais medidas envolvem o desenvolvimento de novos catalisadores (suportes e fases ativas), novos projetos de reatores e seus internos, novas estratégias operacionais, dentre outras ações detalhadas por Furimsky, *et al.*, (2010); Moulijn, *et al.*, (2001); Furimsky, (1998) e Leliveld, *et al.*, (2008).

Medidas para minimizar a desativação prematura do catalisador:

- Seleção adequada do catalisador.
- Boa técnica de carregamento e sulfetação do leito.

- Qualidade da carga (uso de filtros, procedência, contaminação, etc).
- Controle da temperatura (sobrespecificação do produto) e evitar escassez de H₂.
- Estabilidade e acompanhamento do desempenho da unidade.

A desativação de um catalisador consiste na diminuição de sua atividade catalítica ao longo da campanha, o que definirá o tempo de uso do mesmo. A duração de campanha de catalisadores de HDT varia de 1 a 5 anos e a desativação leva ao uso de temperaturas cada vez mais altas para se obter o mesmo efeito sobre a qualidade do produto, até que se atinja o limite superior da faixa de trabalho e seja necessário efetuar a troca do leito.

Tabela 6 – Vida útil de catalisadores de HDT (Furimsky, 2007).

Cargas	Duração (anos) ^a
Nafta DD	5
Gasóleo Atmosférico e GOV	2
Cargas ricas em asfaltenos e metais	1

^aDesde que não haja significativos distúrbio operacionais.

Desativação do catalisador é função de:

- a) Severidade operacional.
- b) Qualidade da carga: massa molecular, ponto final de ebulição, tipos e teores de contaminantes, etc. Quanto mais pesada for a carga maior é o efeito esperado de desativação catalítica.
- c) Eventos operacionais (disparos de temperaturas, despressurização do reator, ausência de carga ou hidrogênio a quente, introdução de correntes pesadas, etc.).

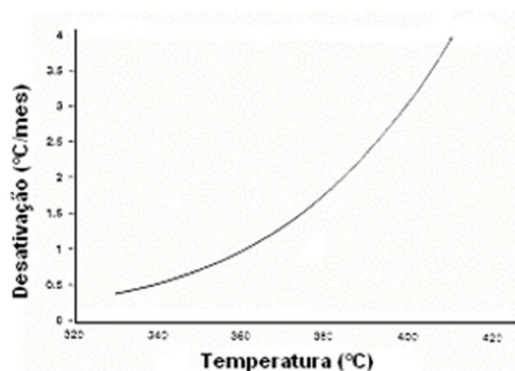


Figura 25 – Representação de uma curva de desativação. Temperatura versus desativação, dada em °C/mês.

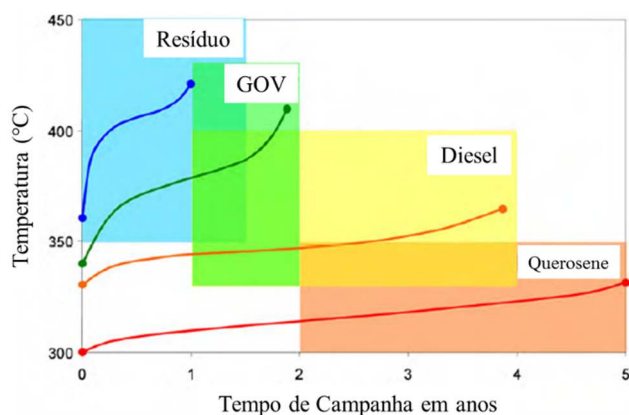


Figura 26 - Desativação catalítica como função da carga e tempos de campanha (Vogelaar, *et al.*, 2010).

Do ponto de vista operacional a desativação é percebida pelo aumento gradual da temperatura para compensar a redução da atividade catalítica. Isso compromete a seletividade (HDA, HDS, HDN), acelera a taxa de desativação e até limita conversões por questões de equilíbrio químico (HDA). Já do ponto de vista científico, três fatores relacionados à cinética e à transferência de massa são afetados isoladamente ou em conjunto, são eles: disponibilidade de sítio ativos (total de sítios ativos, N_T), constante cinética intrínseca (por sítio ativo, k) e fator de efetividade (η) (Moulijn, *et al.*, 2001). Este último indica se as reações em curso são limitadas pela difusão interna nos poros do catalisador ($\eta < 1$) ou limitadas pela taxa de reação ($\eta = 1$) (Fogler, 1999).

Os mecanismos de desativação agem prejudicando esses fatores, reduzindo a atividade catalítica. Então, qualquer alteração no catalisador ou processo que diminua a quantidade de sítios ativos (N_T), modifique sua função catalítica (k) ou restrinja a acessibilidade das moléculas (η), alteram a atividade catalítica.

- O envenenamento e a deposição de metais são responsáveis por diminuir a quantidade de sítios outrora disponíveis (impacto principal) e por impor maior resistência à transferência de massa ao longo do tempo (acúmulo nos poros).
- Depósitos sobre a superfície catalítica impactam na disponibilidade dos sítios, seja como uma barreira física de acesso dos reagentes, seja pela maior resistência à transferência de massa, porém não há alteração da natureza química do sítio ativo.
- A sinterização está relacionada com a modificação da natureza química do sítio ativo.

A desativação catalítica pode ser causada por aspectos de natureza química, mecânica e térmica. A Tabela 7 relaciona as causas de desativação reunindo diversos mecanismos

observados nos processos catalíticos heterogêneos mais comuns no refino, conforme estratificação estabelecida por diversos autores (Rana, *et al.*, 2014; Bartholomew, 2001; Moulijn, *et al.*, 2001 e Furimsky, *et al.*, 1999).

Tabela 7 – Causas da desativação catalítica.

Natureza	Mecanismo
Térmica	Sinterização do catalisador (modificação da estrutura dos cristalitos da fase ativa ou do suporte).
	Envenenamento (adsorção irreversível).
	Inibição (adsorção competitiva).
Química	Perda fase ativa pela formação de composto volátil.
	Corrosão ou lixiviação da fase ativa.
	Modificação da fase ativa devido reação com o suporte, promotores ou reagentes.
	Recobrimento ou deposição por coque da superfície catalítica.
Mecânica	Recobrimento ou deposição por metais e semimetais da superfície catalítica.
	Bloqueio dos poros.
	Degradação das partículas de catalisador (esmagamento, atrito ou erosão).

As causas relacionadas com a desativação geralmente não são independentes entre si. Um processo de deposição localizado na entrada do poro pode levar ao bloqueio do poro. Um processo de envenenamento pode provocar prejuízos semelhantes ao recobrimento da superfície catalítica.

Os mecanismos recorrentemente associados aos catalisadores de HDT são:

- Recobrimento por coque e metais/semimetais.
- Bloqueio dos poros.
- Envenenamento e inibição.

Os gasóleos atmosféricos (GOA, >340°C), produzidos a partir do resíduo atmosférico (RA), e os gasóleos de vácuo (GOV, >565°C), do resíduo de vácuo (RV), são exemplos de frações denominadas “fundo de barril”, ou seja, são cargas pesadas que podem ser utilizadas em HDT de lubrificantes. Uma característica delas é o elevado conteúdo de precursores de coque e compostos organometálicos. Tanto cargas pesadas como o coque tem em comum grande quantidade de metais, enxofre, nitrogênio e baixa relação H/C, cerca de 1,2 a 1,4 para a carga e ainda menor para o coque (Rana, *et al.*, 2007). Os asfaltenos e hidrocarbonetos poliaromáticos são exemplos de precursores de coque típicos. Sob as severas condições operacionais do HDT esses compostos são degradados à coque através da pirólise do carbono mesmo em meio a uma atmosfera reacional redutora, rica em H₂. Contudo, Rana, *et al.*, (2007)

destacam que o H_2 desempenha um papel importante na inibição de formação de coque sobre a superfície catalítica por meio da hidrogenação dos precursores de coque.

Não apenas através de processos químicos o coque pode ser formado, mas também via processos físicos, como a precipitação de asfaltenos por causa da instabilidade deles na carga, caso estejam presentes. Essa instabilidade é fruto da remoção (craqueamento) das ramificações alifáticas presentes nas moléculas de asfaltenos, reduzindo-se a solubilidade deles. Maity, *et al.*, (2012) afirmam que esse processo de instabilidade e condensação de asfaltenos é comum no início de campanha, quando a atividade catalítica está no máximo.

A deposição por coque e metais sobre o catalisador são apontadas como as causas principais para desativação catalítica e afetam a disponibilidade dos sítios ativos (Furimsky, 2007). Essa desativação é muito mais pronunciada para cargas cuja origem são resíduos. Neste caso, os metais podem diminuir bastante o tempo de campanha, comparativamente a um HDT de destilados médios, devido a rápida desativação que eles podem provocar (a depender dos teores e tipos de metais e semimetais presentes). A interrupção operacional para troca de catalisadores gera elevados custos e consumo de tempo (Vogelaar, *et al.*, 2010).

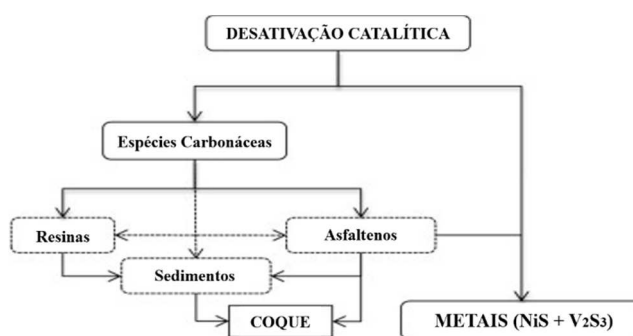


Figura 27 – Espécies causadoras de desativação catalítica química e física (precipitação por instabilidade de asfaltenos indicada pelas linhas tracejadas). Adaptado de Rana, *et al.*, (2014).

A deposição continua enquanto durar a operação. Os metais ligam-se à fase ativa devido forte adsorção a uma taxa relativamente constante até o final de campanha. O coque pode depositar-se por toda superfície catalítica, porém, taxas diferenciadas são observadas durante o ciclo de vida da campanha operacional. Em ambos os casos há também uma taxa diferenciada não apenas no tempo (exclusivo do coque, pois para ele é maior no início e final de campanha), como também no espaço, ou seja, ao longo do comprimento do reator (Centeno, *et al.*, 2012).

No início de campanha a desativação catalítica é acentuada e está associada com deposição de coque provavelmente catalisada por sítios ácidos existentes no suporte do catalisador. Em geral, quanto mais sítios ácidos o suporte possuir mais veloz é o fenômeno de

desativação catalítica pelo coque. Por outro lado, quanto mais pesada a carga, mais sítios ácidos o catalisador deve ter para que promova reações de hidrocraqueamento. Neste momento, grande quantidade de coque é produzida, bloqueando microporos que possam existir e reduzindo significativamente a superfície catalítica. Esse coque inicialmente produzido é denominado de “*soft*” (Maite, *et al.*, 2012). Durante a maior parte do tempo de campanha a deposição por coque é reduzida e sua taxa fica aproximadamente em estado estacionário. No final de campanha a característica do coque muda e ele pode ser classificado como “*hard*”. A deposição de espécies carbonáceas sobre o catalisador não apenas aumenta em quantidade com o passar do tempo por causa do acúmulo delas, como são transformadas em espécies de caráter mais aromático (Guichard, *et al.*, 2009; Gamez, *et al.*, 2005 apud Pacheco, *et al.*, 2011). A depender da distribuição do diâmetro médio de poros, uma elevada redução de atividade catalítica pode ser observada no final de campanha, devido ao severo bloqueio de grande parcela de poros, acompanhado de grande redução da área superficial.

Mesmo aquelas reações sem restrições difusionais (ou seja, sob controle cinético, cuja resistência à difusão interna é negligenciável), no final de campanha, tornam-se influenciadas pela resistência ao transporte molecular pelos poros devido ao acúmulo de metais e coque com o tempo. Por isso diversos autores tem se dedicado a estudar esse aspecto da desativação catalítica (Chen, *et al.*, 2013; Vogelaar, *et al.*, 2007 e Wood, *et al.*, 2003).

Antes do aprofundamento sobre os mecanismos de desativação catalítica, um interessante contraponto a ser destacado sobre o controle da desativação catalítica é a possibilidade de capitalização do processo às custas de um modo operacional que tolera a severização operacional, maximizando a saturação de aromáticos. Apesar do aumento da taxa de desativação catalítica com o incremento da severidade, em alguns casos os ganhos relacionados à expansão volumétrica do produto hidrotratado podem ser bem significativos, contribuindo positivamente na análise econômica de um processo de HDT. A expansão volumétrica é consequência indireta da saturação de aromáticos, quando não associado também ao craqueamento da carga; desta forma, devem ser considerados os custos associados ao consumo adicional de H₂ (Watkins, *et al.*, 2013).

Esse tema, da expansão volumétrica, passou a ser recentemente considerado, pois as unidades de HDT de diesel que operavam em condições de média severidade para especificação de enxofre e hidrogenação moderada de aromáticos para controle do consumo de H₂, atualmente

operam com pressões mais elevadas e velocidade espacial mais baixas, o que provoca reduções de densidades mais expressivas que anteriormente.

Discussões sobre as vantagens e desvantagens em severizar ou não as unidades de HDT vem ocorrendo entre os refinadores e parece não haver consenso, prevalecendo ainda a estratégia de controle da taxa de desativação (sem sobrespecificação de produtos) para estender as campanhas operacionais. Outro fator que contribui para o prolongamento do tempo de campanha são os ganhos na redução de operações transientes de interrupções operacionais para troca de catalisadores.

Operar um sistema catalítico não eficiente na saturação de aromáticos, como é o caso dos catalisadores a base de CoMo, em modo de expansão de volume (elevadas pressões parciais de H₂ e baixa velocidade espacial, o que favorece a hidrogenação de aromáticos, reações lentas e reversíveis) em detrimento de um modo que se restringe à especificação de diesel com baixo teor de enxofre, pode não ser vantajoso. Esse cenário é alterado com o emprego de catalisadores mais apropriados, como os constituídos de NiMo. Em geral, são as unidades de HCC que mais se beneficiam dos ganhos da expansão volumétrica, devido ao craqueamento imposto à carga, e isso é considerado na avaliação financeira dessas unidades.

2.5.1. Deposição por Coque

A deposição por coque ocorre através de reações como a desidrogenação, condensação e polimerização. Ela se origina dos compostos orgânicos olefínicos, poliaromáticos, asfaltenos e nitrogenados. O efeito sobre o catalisador é o bloqueio de sítios ativos, dos poros e até dos espaços entre partículas (situação severa, perda de carga). Em todos os casos, com redução da atividade catalítica. As reações de hidrogenação e o craqueamento parecem ser as mais afetadas pelo coque. A desativação é reversível (queima da matéria carbonácea) (Furimsky, *et al.*, 2010; Moulijn, *et al.*, 2001 e Furimsky, *et al.*, 1999).

O coque é a principal causa pela desativação inicial do catalisador. Segundo Furimsky, *et al.*, 1999 cerca de 1/3 do volume de poros de um catalisador novo é perdido por causa do coque. Aquele coque mais assemelhado ao grafítico é mais facilmente formado no começo da deposição no catalisador (fator temporal) e mais a jusante do reator (fator localização), por ter mais espaço para rearranjos, livre de depósitos anteriores de coque e da presença de metais que se depositam mais a montante. Desta forma, a competição por espaço é menor (Furimsky, *et al.*, 1999). Por outro lado, conforme Guichard, *et al.*, (2009), o coque também pode evoluir para estruturas de caráter mais grafítica em tempos de operação mais longos. Essas estruturas são

mais refratárias, por serem mais condensadas e estáveis. Elas apresentam maior grau de organização e reduzida relação H/C.

Para fins práticos o coque é a parte insolúvel do depósito orgânico remanescente na superfície catalítica após tratamento dos catalisadores gastos com solvente. Diversos autores utilizam solventes distintos em seus estudos, como alcanos (n-pentano, n-hexano, ciclohexano) e compostos aromáticos (benzeno, tolueno, etc). Estes últimos, capazes de remover a porção de asfaltenos sobre a superfície. Furimsky, *et al.*, (1999) alertam para necessidade de uniformização desses procedimentos a fim de permitir comparações entre os diversos estudos.

A análise dos compostos extraídos pelo solvente demonstra a existência de espécies cuja massa molecular é superior à daqueles presentes na carga. São espécies formadas durante a operação do HDT, ou seja, são produtos de mecanismos reacionais ocorrendo em paralelo ou competindo com as reações de HDT. Por exemplo, hidrogenação vs desidrogenação. Esse crescimento molecular sugere mecanismos do tipo polimerização ou policondensação dos precursores de coque. Precursores de coque podem ser encontrados na carga, porém podem ser formados durante a operação caso não haja disponibilidade de hidrogênio ativo sobre a superfície catalítica, que estabilizariam essas espécies antes que elas fossem convertidas a coque. Inclusive moléculas pequenas como o tolueno poderia agir como um precursor de coque na escassez de H₂ (Furimsky, *et al.*, 1999). Isso significa que, a deposição por coque é intrínseca ao processo de HDT e que o papel dos precursores está relacionado com a velocidade de formação de coque e não se coque será formado. A convivência por longos períodos com essa inevitável desativação catalítica é possível porque as taxas das reações de HDT são muito maiores que as das reações de desativação.

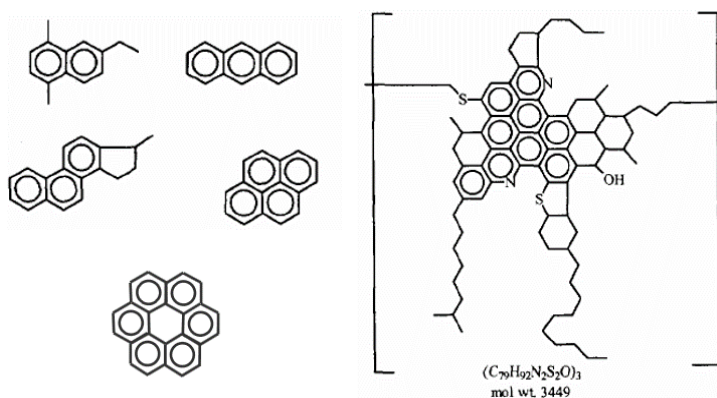


Figura 28 – À esquerda compostos poliaromáticos e à direita um asfaleno (precursores de coque).

Guichard, *et al.*, (2009) afirmam que os depósitos de coque dos catalisadores industriais gastos avaliados por eles são equiparáveis a espécies aromáticas altamente condensadas, baseados em estudos comparativos entre os espectros de RMN de ^{13}C em estado sólido de compostos aromáticos modelos com aquele obtido para o coque dos catalisadores gastos (sinal situado entre 120 e 140 ppm).

Conhecer a natureza do depósito de coque e suas propriedades são de fundamental importância para o entendimento de seu papel na desativação catalítica. Por isso, é relevante discorrer brevemente acerca de algumas técnicas analíticas que auxiliam nesse papel.

A técnica de RMN de ^{13}C em estado sólido não permite a detecção de carbono na forma de grafite, consequência do seu caráter paramagnético capaz de modificar o tempo de relaxamento de outros núcleos nas vizinhanças. Adicionalmente, a presença de metais gera ruídos que interferem no resultado da análise. Desta forma, a quantificação da aromaticidade é subestimada. Uma parcela dos átomos de carbono próximos daquele grafítico ou de átomos de níquel, não apresentam um sinal de RMN similar aos dos outros mais afastados (Torres-Mancera, *et al.*, 2015; Guichard, *et al.*, 2009; dentre outras referências). Uma vez que contaminação por ferro é comum em catalisadores industriais gastos, deve-se ter cuidado com os resultados de RMN dessas amostras. Freitas, (2000) alerta que impurezas com características ferromagnéticas, como compostos de ferro, influencia bastante as medidas de RMN.

A técnica de difração de raio-X (DRX), por sua vez, apenas detecta plano cristalográfico de coque grafítico em amostras regeneradas, conforme detalhado mais à frente. Neste caso, o pico mais intenso é situado a $2\theta \cong 26^\circ$ para radiação $\text{Cu-K}\alpha$, correspondendo à direção perpendicular aos planos basais - índices de Miller 002.

A técnica de espectroscopia Raman permite obter informações sobre a estrutura do coque, relacionadas ao grau de organização. Já a técnica de termogravimetria em atmosfera oxidativa (TGO) distingue os tipos de coque conforme refratariedade à oxidação.

Estudos detalhados sobre decomposição térmica de precursores orgânicos para formação de materiais grafíticos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais podem ser obtidas em Freitas, (2000), que ainda menciona outras técnicas apropriadas para o estudo das transformações de caráter físico-químico-estruturais de materiais carbonosos no estado sólido, tais como espectroscopia de absorção no infravermelho, ressonância paramagnética eletrônica (RPE), cromatografia em fase gasosa, espectrometria de massa, análise térmica diferencial (ATD), microscopia eletrônica de

varredura (MEV), etc; bem como, propriedades físicas tais como densidade verdadeira, área superficial específica, resistividade elétrica, condutividade térmica, calor específico, suscetibilidade magnética, magnetorresistência, etc.

Uma grande fonte em potencial de coque são os asfaltenos. Ao se depositarem sobre a superfície catalítica são adsorvidos e gradualmente convertidos a espécies menores, contudo uma parcela está sujeita a uma outra rota de transformação química transformando-os em uma espécie ainda mais aromática que o próprio asfaleno.

Furimsky, *et al.*, 1999 descrevem a formação de coque como função da temperatura. Até 375°C as chances de polimerização dos precursores são maiores, pois a cinética de conversão deles em espécies mais leves é lenta e com isso a permanência dos precursores sobre a superfícies é estendida. Eles também afirmam que a taxa de conversão de resinas é superior à de asfaltenos, o que levaria à instabilidade e precipitação destes últimos. As reações de hidrogenação ganham mais importância em temperaturas mais altas, passando a competir com a polimerização. Desta forma a conversão desses precursores é aumentada. Em temperaturas a partir de 440°C reações de desidrogenação seguidas de policondensação ganham importância. Observa-se redução da relação H/C do coque. Em 500°C a desidrogenação passa a governar e isso levaria a grandes diminuições dessa relação H/C, com conseqüente aromatização ou envelhecimento do coque. Essa faixa intermediária de temperatura em que a formação de coque é minimizada seria passível de aumento com a elevação da pressão parcial de H₂.

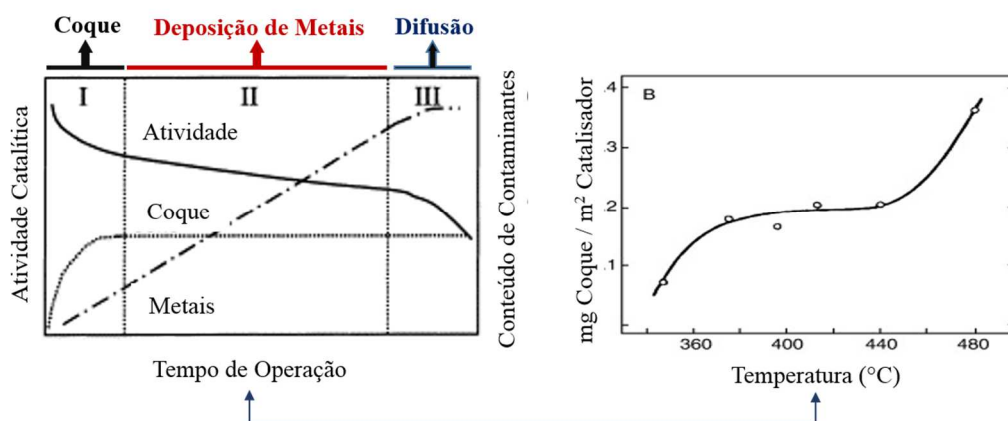


Figura 29 – À esquerda, perfis dos fatores envolvidos com a desativação durante o tempo de operação. Ao topo, causa predominante em cada fase. À direita, influência da temperatura na taxa de formação de coque. O tempo de operação está associado ao aumento de temperatura. Adaptadas de Furimsky, *et al.*, 2010 e Moulijn, *et al.*, 2001.

A formação de coque é favorecida com o aumento da acidez do catalisador e com o aumento do caráter básico dos precursores. Estariam envolvidas tanto sítios ácidos de Lewis

como de Brønsted. No primeiro caso, as espécies básicas ficariam por mais tempo adsorvidas aumentando as chances de formação de coque. No segundo caso, com a doação de um próton (ataque ácido), poderia desencadear mecanismos de formação de coque relacionados a intermediários do tipo carbocátions, como descrito no próximo parágrafo.

Mecanismos relacionados à presença de carbocátions e também de radicais livres parecem estar presentes nas diversas reações que levam à formação de coque. O primeiro seria desencadeado pela ação de sítios ácidos de Brønsted que levaria a reações de desidrogenação. Este coque é denominado de catalítico. O segundo seria por ação térmica, com reações de condensação de radicais livres de compostos aromáticos. Esse coque é denominado de térmico. No primeiro caso, a supressão desses sítios ácidos reduziriam a formação de coque. No segundo, a supressão dependeria de hidrogênio ativo sobre a superfície (Moulijn, *et al.*, 2001; Bartholomew, 2001 e Furimsky, *et al.*, 1999).

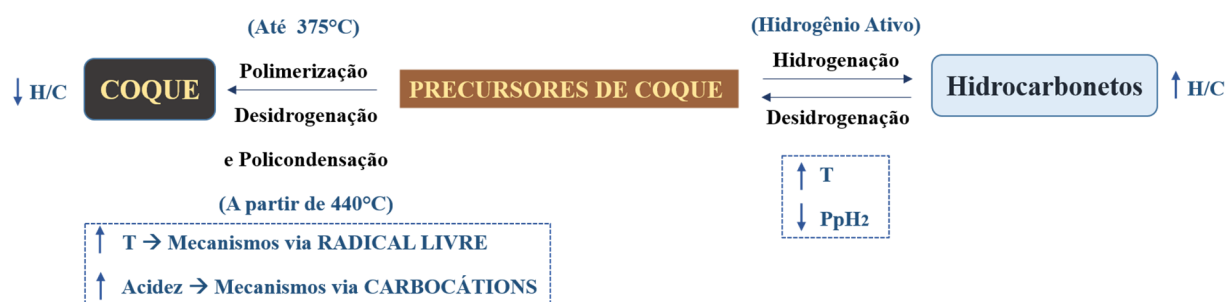


Figura 30 – Esquema das reações e condições operacionais para produção ou inibição da formação de coque.

As figuras a seguir (Figura 31 e Figura 32) representam alguns dos mecanismos propostos de formação catalítica e térmica de coque. Bartholomew, (2001) afirma que a reatividade das reações para formação de coque é dependente da estrutura do precursor. Precursores polinucleares estabilizam melhor os intermediários gerados. A sequência apresentada por ele é: aromáticos polinucleares > aromáticos > olefinas > alcanos ramificados > alcanos normais.

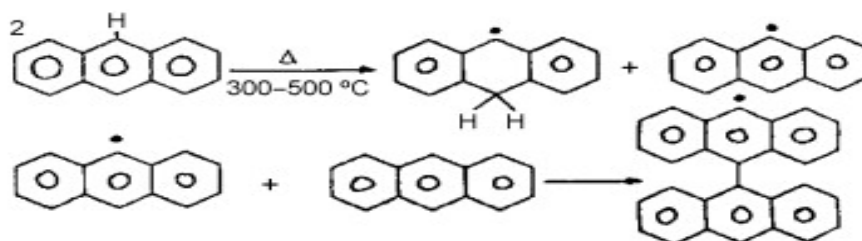


Figura 31 – Coque térmico. Mecanismo via radical livre para formação de coque a partir de precursores de coque. Favorecido com a temperatura. (Furimsky, *et al.*, 2010).

Um radical livre não apresenta carga e possui um elétron desemparelhado. São produzidos via homólise de ligações covalentes. São espécies altamente reativas, especialmente os menores, cujo tempo de vida é muito curto, pois buscam o rápido emparelhamento de seu elétron. Uma característica das reações radiculares é o efeito de propagação de cadeia, pois ao reagirem produzem um outro radical que continuam com a reação, podendo ocorrer uma reação em cadeia. Normalmente está envolvido uma etapa iniciadora que produz o radical livre e uma etapa de terminação, que pode se dá por acoplamento de radicais. Essa etapa de iniciação pode ocorrer por ação do calor. Polímeros são sintetizados por esse mecanismo, porém, tendo como iniciadores peróxidos ou catalisadores de Ziegler-Natta (Solomons, 2012).

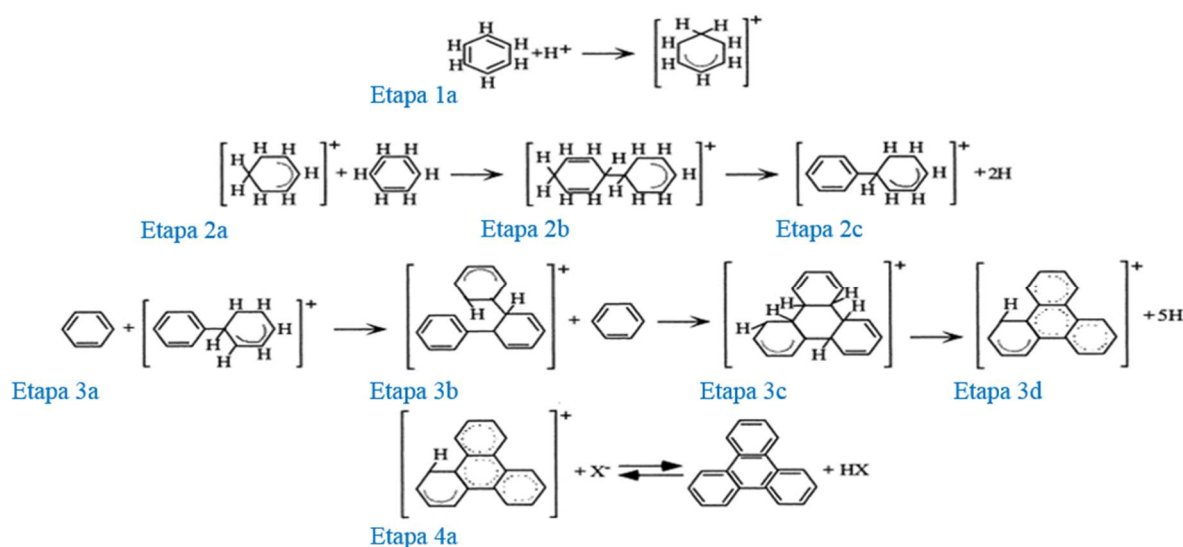


Figura 32 – Coque catalítico. Mecanismo via carbocátion para formação de poliaromáticos (precursor de coque) a partir do benzeno. Favorecido com ácidos de Brønsted. Etapa 1a: Iniciação (ataque ácido via protonação); Etapa 2a-3d: propagação com eliminação de H; e Etapa 4a: terminação com base de Brønsted. Adaptado de Bartholomew, 2001.

Um carbocátion consiste em uma espécie química em que um átomo de carbono trivalente (sp^2) tem carga formal positiva, resultado da heterólise de uma de suas ligações. O átomo de carbono deficiente em elétron, com apenas 6 em sua camada de valência, torna-se então um eletrófilo ácido de Lewis, cujo orbital atômico p do carbono está vazio. Semelhantemente aos radicais livres, são bastante reativos e tem uma vida curta. Geralmente são intermediários de muitas reações. A estabilidade dessas espécies é função da dispersão ou deslocalização por hiperconjugação, efeitos indutivos e de ressonância da carga do carbocátion. O papel da sobreposição parcial dos orbitais ligantes preenchidos, adjacentes ao orbital p vazio, promove estabilização (Solomons, 2012).

O crescimento de cadeia de um poliaromático culmina na condensação de coque sobre o catalisador. Devido sua grande estabilidade, carbocátions intermediários prosseguem com o aumento da molécula ainda sobre a superfície catalítica por um longo tempo até que haja terminação da reação (Bartholomew, 2001).

O coque consiste em uma estrutura irregular distribuída por quase toda superfície catalítica, seja o suporte ou a fase ativa. Em alguns casos, ele está em menor quantidade nas proximidades dos sítios ativos, sendo preferencialmente depositado sobre o suporte. Em catalisadores de Co-Mo-S essa deposição se daria igualmente entre suporte e fase ativa, diferentemente daqueles de Ni-Mo-S, onde há preferência pela deposição sobre o suporte. A região mais periférica da fase ativa dos cristalitos de Ni-Mo-S é responsável por ação hydrogenante superior à encontrada nos de Co-Mo-S, minimizando a formação de coque imediatamente ao redor desses cristalitos a partir dos precursores. No entanto, especialmente quando há grande acúmulo de coque, o efeito estérico do depósito ao redor da fase ativa contribui para redução da atividade global do sistema catalítico. Consultar Figura 33. A natureza desses coques também é diferente. Aquele sobre o suporte tende a ser mais refratário que o formado junto da fase ativa, onde os sulfetos metálicos (Ni-S) limitam o grau de condensação (H/C mais elevado). Em um ensaio de termogravimetria com catalisadores gastos essas diferenças podem ser percebidas através de 2 zonas de combustão, uma a temperaturas menores e outra em temperaturas maiores. Da mesma forma, resultados de RMN ¹³C indicam a presença de coque mais condensado (aromático) e outro mais alifático. Quando analisando isoladamente o coque presente na alumina sem fase ativa depositada, ele é mais refratário e mais condensado, porém, a quantidade formada é menor do que a observada em um catalisador de HDT (Berhault, 2016; Guichard, *et al.*, 2009; Moulijn, *et al.*, 2001).

Outro trabalho de avaliação de catalisadores gastos de Pt-Sn-K/Al₂O₃ recobertos por coque (Luo, *et al.*, 2015) pode ser citado devido seus resultados terem sugerido a existência de 3 tipos de coques diferentes, cada qual localizado em regiões distintas do catalisador: sobre o metal do sítio ativo, no seu entorno e no suporte afastado do sítio ativo, cujas energias de ativação para combustão desses diferentes tipos de coque crescem nessa mesma sequência. Assim, pode-se inferir que o coque formado exclusivamente sobre o suporte é mais refratário.

O coque térmico teria uma tendência para formar aglomerados enquanto o catalítico se espalharia pela superfície. O coque deposita-se sobre o próprio coque e esses depósitos podem formar várias camadas e ter porosidade. Consultar Seção 2.5.1.1. para mais detalhamento. Um

coque mais envelhecido ou cujos precursores são moléculas mais condensadas propiciam a formação de uma estrutura compacta mais semelhante à de um coque grafítico. Já precursores cuja estrutura apresenta ramificações alifáticas a deposição é menos compacta e a porosidade desses depósitos é maior. Furimsky, *et al.*, 2010 citam trabalhos que afirmam que o coque teria uma estrutura de caráter mais amorfo na entrada do reator e mais grafítica na saída. Isso seria forte consequência do aumento de temperatura na direção da saída do reator devido a exotermicidade das reações de HDT.

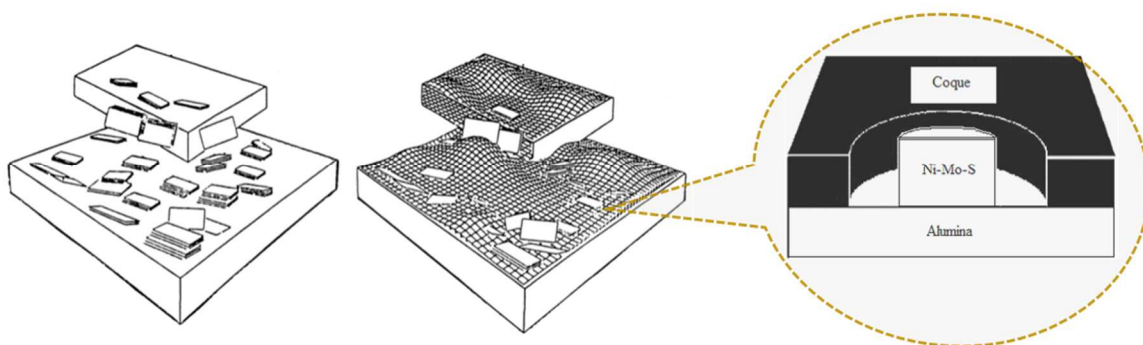


Figura 33 – Deposição de coque sobre a superfície catalítica. Destaque para modelo de deposição em que a região ao redor da fase ativa é mais resistente à formação de coque. Adaptado de Furimsky, *et al.*, (1999).

Chu, *et al.*, (1996) apud Furimsky, *et al.*, (1999) demonstraram que apesar da resistência à formação de coque nas proximidades dos sítios ativos, ainda assim existe uma correlação entre a perda de atividade catalítica e o acúmulo de coque, desde que desconsiderada aquela parcela acumulada nos microporos (desativação inicial do catalisador). Wood, *et al.*, (2003) informa que o coque formado no início da operação deposita-se predominantemente em poros com diâmetros inferiores a 5 nm. Além disso, a quantidade formada é elevada e causa significativa redução da área superficial, não explicada exclusivamente pela redução do diâmetro de poros, mas pelo bloqueio deles. Poros com diâmetros entre 2 e 5 nm estão na faixa inicial considerada como mesoporos, característico de catalisadores de HDT, muito embora estes apresentem distribuição de poros mais deslocada para valores entre 7,5 e 25 nm (Brasil, *et al.*, 2011). A contribuição dos microporos na atividade catalítica quando o HDT envolve grandes moléculas pode ter pouca utilidade, o que reforça o argumento sobre a relação entre acúmulo de coque e redução da atividade catalítica ser estabelecida após a deposição inicial.

A formação de coque, sua deposição, tipo de estrutura formada, quantidade, dentre outros fatores é dependente da estrutura e propriedades do catalisador (suporte e fase ativa), condições operacionais, características da carga, etc. Quanto ao papel do diâmetro dos poros do

catalisador, a **Figura 34** representa como se dá a deposição de coque em função do diâmetro. É evidente que maiores poros permitem acúmulo distribuído do depósito por sua extensão, já poros mais reduzidos o acúmulo é localizado na entrada deles. Isso provoca limitações difusionais e posteriormente bloqueio completo do poro. A formação do coque é influenciada também pelas estruturas presentes na superfície. A quantidade de coque formada, em condições operacionais idênticas, é bem diferente entre um catalisador constituído apenas pelo suporte ou com pequena dispersão de fase ativa e um catalisador normal. Para o segundo caso a quantidade formada é maior (Furimsky, *et al.*, 2010). Esse coque formado está associado às reações de HDT e ele é referenciado como um coque de reação química. Guichard, *et al.*, 2009 apresentam um modelo em 3 etapas para a evolução do coque. Inicialmente ele se deposita na alumina em pequenas estruturas, em seguida com a segregação de parte do Ni (promotor da fase ativa), há significativo crescimento desse coque. Por fim, ocorre maior organização da estrutura do coque com empilhamento e conseqüente aprisionamento do Ni na matriz formada. Esse modelo assemelha-se com o apresentado por Berhault, (2016). Observa-se que o papel de metais como Ni, Fe, e outros, é importante para acelerar a formação de coque. Apenas para exemplificar, nanotubos de carbono são produzidos a partir do Ni presente em catalisadores de reforma a vapor (Bartholomew, 2001).

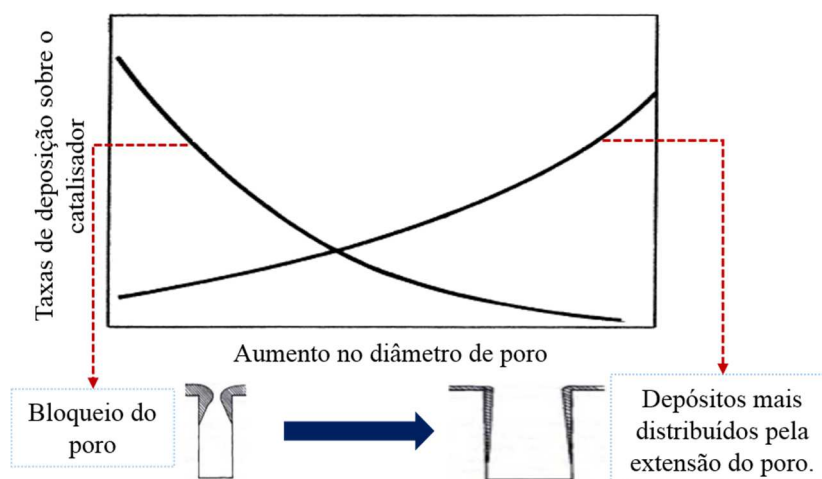


Figura 34 – Efeito do diâmetro do poro na deposição sobre a superfície do catalisador. Curva ascendente (deposição na entrada do poro), curva descendente (deposição dentro do poro). Adaptada de Furimsky, (1998).

2.5.2. Estruturas Grafíticas e Seus Intermediários.

Como foi apresentado até então, muitos trabalhos sobre desativação de catalisadores de HDT citam que o envelhecimento do coque e sua tendência em se grafitizar ao longo da campanha, torna-o mais refratário, cujo impacto nas funções de HDT é maior. A fim de

aprofundar o entendimento sobre as características e mecanismos de formação de coque grafitico e seus intermediários, de um ponto de vista diferenciado ao que é comum aos trabalhos de desativação por coque de catalisadores de HDT, a seguir é feito um resumo do trabalho de Freitas, (2000) que trata sobre os fenômenos envolvidos na carbonização de materiais carbonosos por decomposição térmica, com rica contribuição quanto as alterações de natureza química, física e estrutural presentes nesse processo. Ele fez uso de várias técnicas analíticas para acompanhamento das reações de pirólise do precursor, tais como RMN ^{13}C , DRX e RPE. Apesar desse processo ser controlado e bem específico, diferentemente do coqueamento que ocorre em um reator de HDT, todavia seus princípios podem ser utilizados para estabelecer analogias e comparações.

Os átomos de carbono dos compostos poliaromáticos condensados, benzeno e etileno são constituídos por ligações químicas do tipo sp^2 , cuja orientação de suas ligações é trigonal planar, consistindo em 3 ligações do tipo σ , onde há sobreposição das densidades eletrônicas desses orbitais entre os átomos de carbono e deles com outros átomos, como o hidrogênio. Uma ligação do tipo π também é formada a partir do orbital atômico não hibridizado p , porém sem sobreposição das densidades eletrônicas, já que eles são perpendiculares ao plano formado pelas ligações σ . Elétrons deslocalizados são gerados ao longo de todo o plano aromático por causa dessas ligações π , que por sua vez conferem grande estabilidade à molécula. Moléculas sujeitas a efeitos de ressonância tem sua energia potencial diminuída por causa da deslocalização das cargas (Solomons, 2012).

O grafite consiste em planos empilhados formados por inúmeros anéis aromáticos condensados (grafenos), resultando na maioria dos casos em um arranjo policristalino de grãos, com eles mais ou menos alinhados a depender do método de obtenção e tratamentos. Uma disposição aleatória dos planos de grafenos conduz a uma estrutura denominada turbostrática, que em geral apresentam defeitos, causando maior afastamento entre os planos. Esse é o caso de materiais pré-grafíticos, cujo processo de grafitação não se completou, e apresentam estruturas com imperfeições e limitadas em sua extensão, chamadas de microcristalites tipo grafite. Essa é uma estrutura intermediária entre a grafitica e a amorfa. Entre essas unidades existem ligações cruzadas de heteroátomos ou ramificações alifáticas. A predisposição a se manterem orientados e a quantidade e tipo de ligações cruzadas formadas entre os microcristalites em um material em processo de carbonização ditam se ele é ou não grafitizável. Esses materiais passam por uma mesofase cuja mobilidade das lamelas dos microcristalites

permite se orientarem, com posterior grafitação. O coque de petróleo e materiais orgânicos são precursores, capazes de gerar compostos que se assemelham ao grafite. Catalisadores com a presença de ferro, cobalto, etc, influenciam nos mecanismos de grafitação.

Na produção do grafite sintético, o precursor sofre pirólise, via tratamentos térmicos na ausência de ar em temperaturas entre 2000 e 3000°C. A carbonização primária ocorre entre 400 e 1000°C, produzindo uma estrutura pouco organizada preservando alguns elementos como enxofre, hidrogênio e oxigênio, apesar de haver perda de grupos alifáticos e liberação de heteroátomos na forma de compostos voláteis (H₂O, CO₂, HCl, etc). Na carbonização secundária uma estrutura mais organizada e extensa constituída quase que exclusivamente por carbono é produzida. O elemento H é perdido na forma de CH₄ e H₂. Tem-se então:

- (i) quebra de ligações nos sítios mais reativos, dando origem a radicais livres;
- (ii) reorganização desses radicais formando compostos intermediários mais estáveis;
- (iii) polimerização dos compostos intermediários;
- (iv) eliminação de hidrogênio a partir das unidades polimerizadas.

Durante a pirólise, há cisão homolítica de ligações entre átomos ou grupos ligados ao precursor, produzindo radicais livres bastante reativos, por serem do tipo *s*. Eles são responsáveis pelo início da formação de estruturas aromáticas condensadas. Na carbonização primária, entre 400 e 600°C tem-se a máxima concentração de radicais livres de notória estabilidade, logo, importantes no mecanismo de carbonização. Isso porque são radicais do tipo *p* em que o elétron desemparelhado está deslocalizado ao longo do plano aromático, situação não encontrada no caso de um radical formado em um orbital tipo *s*. Neste momento, a diminuição da relação H/C, está associada à eliminação de átomo de H, já que grandes planos aromáticos estão se formando. A detecção desses intermediários pode ser acompanhada pelos sinais gerados em RPE por meio desses radicais livres estabilizados e pelos elétrons deslocalizados que vem acompanhados nessas estruturas. Essas estruturas aromáticas condensadas, cujos radicais estão cada vez mais estáveis, avançam com reações de condensação e rearranjo da estrutura dos microcristalites tipo grafite então formada, ocorrendo diminuição dos radicais livres e conseqüente encerramento das reações.

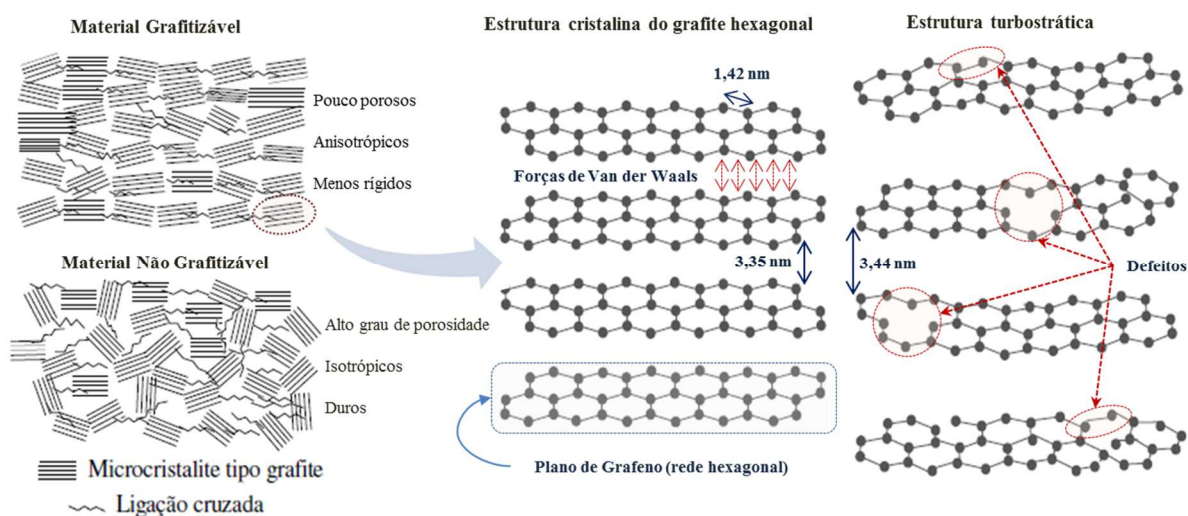


Figura 35 – Estruturas e propriedades de materiais grafitizáveis e não-grafitizáveis. Adaptado de Freitas, (2000).

O estudo conduzido por Lu, *et al.*, (2001) para caracterização de amostras de carvão estabelece correlação entre vários parâmetros estruturais e químicos, tais como aromaticidade, altura dos microcristalites tipo grafite, distância entre planos de grafenos, carbono cristalino, carbono amorfo e matéria volátil. Amostras de caráter mais aromático apresentaram distância entre planos mais próxima do grafite, maior altura dos microcristalites, menor quantidade de carbono amorfo bem como menor percentual de matéria volátil.

2.5.2.1. Regeneração de Catalisadores de HDT

A regeneração do catalisador gasto por coque pode ser realizada para restaurar parcialmente sua atividade catalítica, por meio de um procedimento de combustão controlada entre 450 e 550°C. Esse processo pode provocar a redispersão dos óxidos precursores da fase ativa para uma condição semelhante à do catalisador virgem antes da sulfetação o que é igualmente benéfico para melhoria de sua atividade (Berhault, 2016).

A regeneração de catalisadores leva à eliminação do coque, principalmente daquele menos refratário. A estrutura do coque influencia diretamente em sua combustão e igualmente em processos de gaseificação (Lu, *et al.*, 2001). Esse processo pode acarretar no aumento da cristalinidade do coque mais refratário remanescente. Por isso que apenas em amostras regeneradas de catalisadores de HDT a detecção por DRX dessas estruturas é possível, até porque nessa situação elas não estão mais em meio àquelas menos organizadas (Torres-Mancera, *et al.*, 2015), o que melhora a qualidade da análise devido a eliminação do ruído de fundo causado pelo carbono amorfo ou não aromático ora presente (Machado, *et al.*, 2013; Lu, *et al.*, 2001).

Behera, *et al.*, (2013) avaliando o coque depositado em catalisadores gastos de FCC também atestam que o coque presente no catalisador regenerado é mais condensado que aquele encontrado no catalisador gasto. Eles concluem que o papel da temperatura está mais relacionado com a evolução das estruturas do coque, enquanto a carga e as condições operacionais estariam mais relacionadas à natureza e composição do coque formado.

Quando a desativação catalítica é devida a presença de contaminantes tais como V, Ni, As, Na, Si, F, etc, presentes na carga e capazes de contaminar o catalisador irreversivelmente, a regeneração não pode realizada satisfatoriamente (Berhault, 2016).

Outra particularidade durante a regeneração é que sítios ácidos de Brønsted podem ser formados. Torres-Mancera, *et al.*, (2015) observaram correlação entre quantidade de sítios ácidos gerados e o hidrocraqueamento do isopropilbenzeno (cumeno).

Freitas, (2000) ainda mencionam que compostos a base de silício são utilizados no recobrimento do material grafítico como medida de proteção à oxidação, ou seja, para o aumento da refratariedade. O SiO₂ dificulta a difusão de O₂. Tal circunstância sugere que o processo de regeneração por queima do material carbonáceo depositado pode ser dificultado nos casos de forte contaminação por silício.

2.5.3. Envenenamento por Metais

O envenenamento consiste na ocupação irreversível de um sítio ativo por espécies químicas que tem grande afinidade por ele, tornando-o inacessível aos reagentes. Por outro lado, considera-se inibição quando adsorbatos mais forte que os reagentes competem pelo sítio, da mesma forma, reduzindo a atividade catalítica; no entanto, ela pode ser reestabelecida ao serem removidos do meio reacional. Em ambos a estrutura básica do sítio ativo é preservada. Por causa dessa grande afinidade pelo sítio, esses venenos e inibidores catalíticos, se presentes na carga, podem causar rápida desativação mesmo que em pequenos teores. Isso explica o fato deles se concentrarem preferencialmente na entrada do reator. A nível molecular podem se concentrar nas entradas dos poros, a depender das dimensões relativas molécula-poro, cujo acúmulo localizado pode restringir o acesso dos reagentes. Em uma modelagem cinética os inibidores devem ser considerados no termo de inibição, normalmente proporcionais à concentração deles e computados no denominador em modelos do tipo *Langmuir-Hinshelwood*. Os efeitos dos venenos devem ser incorporados à constante cinética da reação (k_A), por essa considerar o total de sítios ativos disponíveis (Furimsky, *et al.*, 1999).

Equação 5 – modelos do tipo *Langmuir-Hinshelwood*. O índice (p) é relativo ao veneno catalítico e o (i) para as demais espécies adsorvidas, cujos os termos K_i costumam ser pouco expressivos.

$$r_A = \frac{k_A f(C_A)}{(1 + K_P C_P + \sum K_i C_i)^n}$$

Além do bloqueio dos sítios ativos, outros mecanismos secundários estão envolvidos com a presença de contaminantes, principalmente quando se tratando de catalisadores metálicos (mássico). Nestes casos, sítios ativos adjacentes podem sofrer interferência pela presença da espécie química ali adsorvida. Devido à forte ligação química formada (quimissorção), pode ainda haver modificação eletrônica no entorno, interferindo na capacidade adsorventes. Além desses, outros mecanismos também são reportados por Bartholomew, (2001).

Espécies químicas que são venenos em determinadas condições de temperatura podem não o ser em outras. É o caso do arsênio (As) e silício (Si) no HDT de nafta craqueada quando presentes na carga. Em temperaturas mais baixas típica de reatores de dienos (*Selective Hydrogenation Unit*, SHU) a capacidade de retenção desses contaminantes é reduzida comparada com as praticadas no reator de HDS, onde há retenção majoritária dessas espécies.

De maneira geral, os metais V e Ni são os principais contaminantes presentes no petróleo e nas suas frações mais pesadas. De acordo com Furimsky, (2007) nos RV e RA de petróleos pesados, eles podem superar 1 000 ppm. O primeiro concentra-se principalmente na entrada dos poros e o segundo ao longo da superfície catalítica e (Maity, *et al.*, 2012). Fe também é corriqueiramente encontrado. Além dele, outros contaminantes (metais e semimetais) podem ser encontrados no petróleo, tais como Ca, Mg, Si, As, etc.

Tabela 8 - Contaminantes metálicos mais comuns nos processos de HDT.

Metais	Ocorrência	Efeito
Ni e V	Principalmente em correntes pesadas	Bloqueio da fase ativa e recobrimento
Fe	Correntes pesadas, oriundo de corrosão no refino	Bloqueio da fase ativa e recobrimento
Na	Presente no petróleo, má-operação da dessalgadora	Bloqueio da fase ativa e neutralização de acidez
Si	Presente no petróleo, adição de silicone como antiespumante	Recobrimento
As	Presente no petróleo	Bloqueio da fase ativa e recobrimento

A presença de metais alcalinos, quando observada, pode estar associada a falhas na dessalgação do petróleo. Ca e Mg são menos comuns e eles se acumulam na superfície externa. A seguir é apresentada uma ordem proposta de desativação causada por certo metais (Furimsky, *et al.*, 1999).

V > Fe > Na > Mg > Ni (Para hidrogenação)

Na >> Mg > Ni > Fe (Para hidrocraqueamento)

Os metais estão presentes na forma de complexos organometálicos em estruturas como as das classes de moléculas orgânicas porfirinas. Elas são as principais responsáveis pela existência de metais nas cargas, representando mais que a metade dos metais presentes (Chen, *et al.*, 2013). A Figura 36 é a estrutura da porfirina, um heterociclo tetrapirrólico. Ela é formada por quatro anéis pirrólicos (4C e 1N) ligados entre si por pontes metilênicas. O centro é normalmente ocupado por metais de transição que possuem orbitais atômicos *d* e *f* livres capazes de receber elétrons ligantes. Esse átomo é dito receptor, ou seja, é um ácido de Lewis. Ele coordena-se com os átomos de nitrogênio ao seu redor (átomo doador, base de Lewis). A outra parcela de metais está associada a moléculas de asfaltenos, onde são mais estáveis. Assim as porfirinas reagem mais facilmente frente ao HDM e o entendimento do seu mecanismo reacional requer atenção.

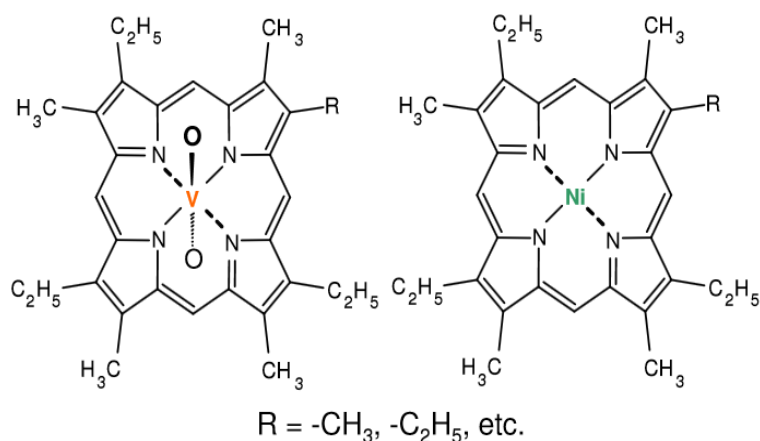


Figura 36 - Estrutura da porfirina com V e Ni ligados aos átomos de nitrogênio no centro da molécula.

Conforme Rana, *et al.*, (2007), esses compostos quelantes depositam-se sobre o catalisador sob a forma de sulfetos metálicos (Ni₃S₂, V₃S₂ e V₃S₄). Maity, *et al.*, (2012) afirmam que os metais promotores presentes nos cristalitos são substituídos pelo V. O Fe deposita-se na superfície catalítica de acordo com os estudos apresentados por Vogelaar, *et al.*, (2010). Eles reportam inclusive que: “FeS_x catalisam formação de coque, o que pode resultar em um mecanismo de desativação por bloqueio da entrada do poro mais acentuado”. Rana, *et al.*, (2014) complementam que esses microcristalitos de sulfetos metálicos estariam localizados nas proximidades daqueles de MoS₂ e que possivelmente eles apresentem alguma atividade catalítica, embora inferior à do MoS₂.

A Figura 37 é um mecanismo reacional proposto para o HDA de uma molécula de porfirina. Há sucessivas hidrogenações e por fim ocorre rompimento de ligações da molécula, que por sua vez se fragmenta em estruturas aromáticas menores. O metal liberado possivelmente interage com o H_2S do meio reacional e deposita-se na superfície catalítica como sulfeto metálico. As consecutivas hidrogenações não são dependentes da presença de catalisador, porém para etapa final onde ocorre a hidrogenólise (C-N), passa a ser crucial. Diferentes metais devem ter pouca influência no mecanismo reacional.

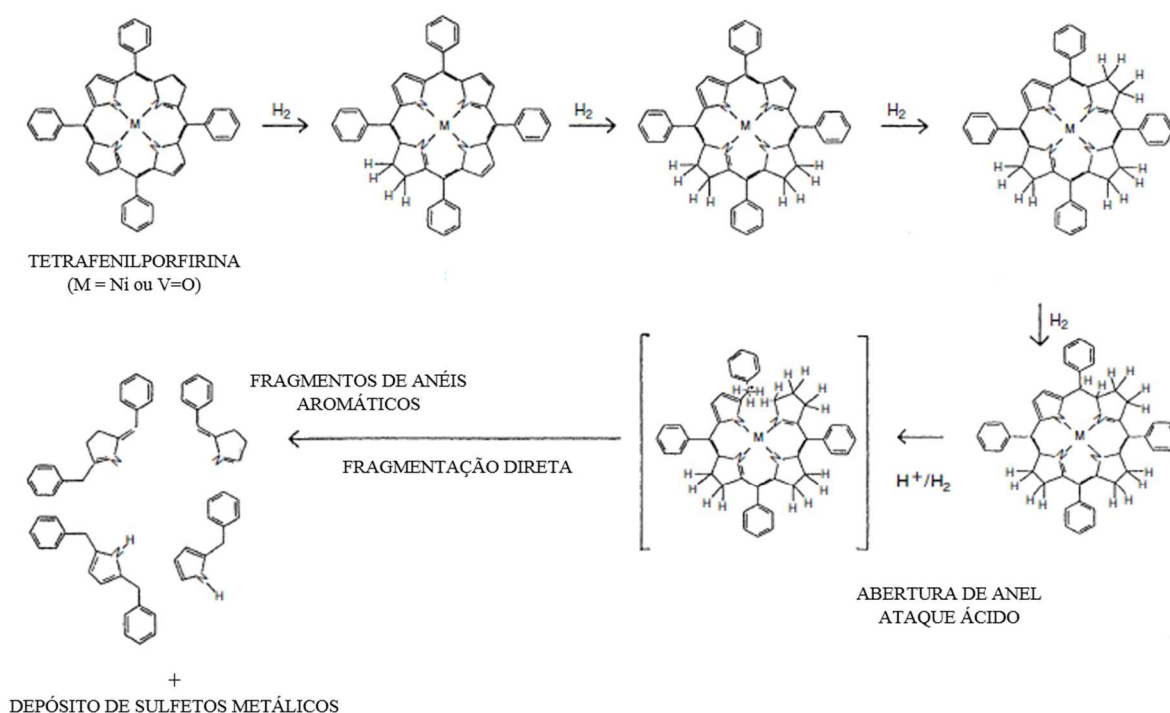


Figura 37 – Mecanismo para HDA da porfirina tetrafenilporfirina, em que M pode ser Ni ou V (adaptado de Furimsky, *et al.*, 1999).

A deposição de metais ocorre a uma taxa aproximadamente constante e sua influência na desativação catalítica torna-se mais significativa à medida que a campanha industrial se estende. Essa taxa é função do tipo de metal. Furimsky, *et al.*, (1999) alertam que nem todos os sítios ativos e tipos de sítios existentes são completamente envenenados por um determinado contaminante. Desta forma, é possível que haja saturação da capacidade de retenção desse contaminante no sistema catalítico sem extinguir por completo sua função.

Quando espécies adsorvidas se condensam ou polimerizam sobre a superfície do catalisador a terminologia deposição é mais apropriada. Furimsky, *et al.* (1999) comentam sobre vários estudos que sugerem que esses compostos organometálicos podem se depositar paralelamente à superfície catalítica com interação entre a base de Lewis (parte nucleofílica da

molécula, ou seja, as ligações π dos anéis da porfirina) e os ácidos de Lewis presentes na superfície catalítica ou de Brønsted (grupos SH-) responsáveis por reduzir o excesso de carga negativa. A partir de 250°C se inicia a decomposição térmica sobre o catalisador mesmo na presença de H₂, o que resulta em formação de coque. Desta forma, além da redução da atividade catalítica relacionada ao metal depositado sobre o catalisador, esses compostos organometálicos tem sua contribuição na desativação por coque.

Diversos outros metais e semimetais são igualmente prejudiciais. Destaca-se neste trabalho os venenos Si e As, uma vez que eles foram encontrados depositados nos catalisadores em estudo neste trabalho.

2.5.3.1. Envenenamento por Arsênio

Poucas publicações sobre desativação catalítica no HDT causados pelo As estão disponíveis na literatura apesar dele ser reconhecido como um veneno muito prejudicial. Além da forte desativação catalítica, é grande a preocupação com o manejo de catalisadores gastos contaminados com As devido aos efeitos à saúde humana (toxicidade e carcinogênico).

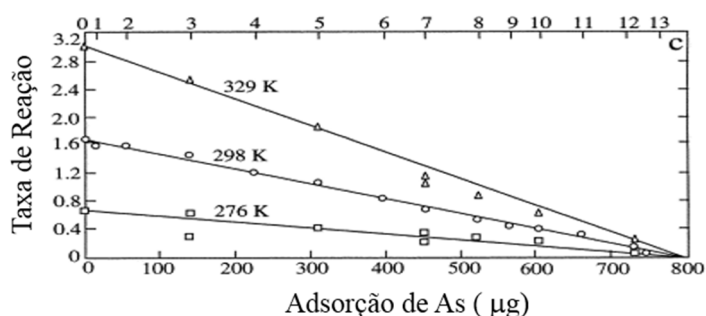


Figura 38 – Retenção de As com a temperatura e efeito na taxa de reação (Adaptado de Bartholomew, 2001).

Chang, *et al.*, (1991) estudaram o efeito do As na quimissorção de moléculas de H₂ em catalisadores de Ni/SiO₂. Eles concluíram que o mecanismo envolvido não se tratava apenas de um simples bloqueio dos sítios. Cada átomo de As se ligaria com 3 átomos de Ni e interagiria com vários outros de modo que eles se tornariam inacessíveis para quimissorção do H₂. À medida que aumenta a quantidade de As na carga a influência por átomo de As sobre os de Ni diminui, embora globalmente a atividade catalítica deva reduzir. Isso demonstra que mesmo pequenas contaminações com As causariam grande impacto na atividade. Esse mecanismo de envenenamento do As foi considerado mais severo que aquele causado por contaminação por enxofre em processo de hidrogenação.

Furimsky, *et al.*, (2010) informam que é comum a ocorrência de As orgânico em vários petróleos podendo se concentrar em frações mais leves; deve-se ter preocupações ambientais e de saúde; nas condições de HDT ele é muito reativo (um veneno muito severo) e a função HDS seria mais afetada que a de hidrogenação. Contaminações de apenas 0,3% m/m impediriam a reutilização de catalisadores regenerados para HDT em condições operacionais moderadas. Embora na regeneração ele seja em parte decomposto a arsina (AsH_3) e liberado com o produto gasoso, outra parte permanece adsorvido na superfície catalítica. Uma vez presente no catalisador e nas condições de processo do HDT, ele seria convertido a sulfeto.

2.5.3.2. Envenenamento por Silício

As duas principais fontes de contaminação por Si são os antiespumantes a base de silicone utilizados na atividade de produção de petróleo e no processo de CR. Compostos a base de silício (siloxano, especialmente D-3, D-4 e D-5) são normalmente identificados nas frações de nafta, querosene e diesel. Os efeitos negativos se estendem não apenas ao processo de HDT, como na qualidade dos produtos e no envenenamento de catalisadores de reforma catalítica que processam correntes de nafta.

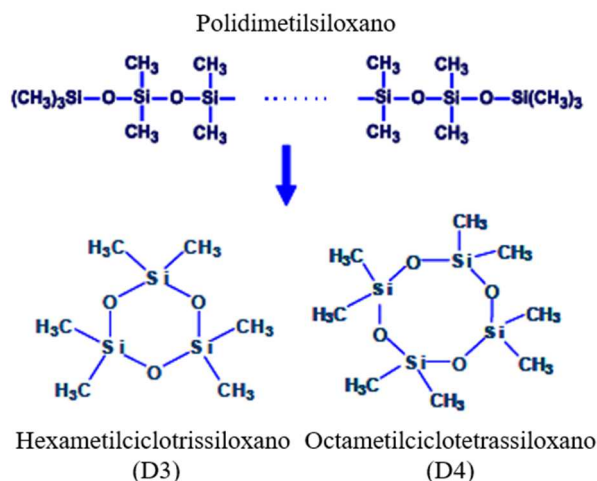


Figura 39 – Fórmula molecular do silicone (polidimetilsiloxano, PDMS) e sua decomposição no hexametilciclotrissiloxano (D3) e Octametilciclotetrassiloxano (D4), compostos da família dos ciclossiloxanos que provocam desativação catalítica (adaptada de Breivik, *et al.*, 2000).

Durante a operação do CR o silicone é decomposto por cisão do polímero, gerando espécies mais leves como o octametilciclotetrassiloxano (D4), da família dos ciclossiloxanos (Pérez-Romo, *et al.*, 2012). Breivik, *et al.*, (2000) também relatam que o silicone é craqueado ou decomposto termicamente formando sílica gel modificada e fragmentos, podendo gerar uma série homóloga de ciclossiloxanos.

Os ciclossiloxanos são facilmente adsorvidos na superfície da alumina. Lá eles são convertidos à sílica gel modificada consistindo em sílica (SiO_2) com vários grupos de superfície como SiOH , Si(OH)_2 e espécies metiladas e metoxiladas ($=\text{Si}(\text{CH}_3)_2$, $=\text{SiOHCH}_3$ e $\equiv\text{SiCH}_3$). A deposição de Si é semelhantemente à deposição causada por coque, sem formação de ligações químicas com a alumina e sem a formação de sulfetos, no entanto, diferentemente da deposição por coque, a deposição de Si é irreversível (Pérez-Romo, *et al.*, 2012, Breivik, *et al.*, 2000 e Kellberg, *et al.*, 1993).

O acúmulo de Si pode causar redução da área superficial e do volume de poros. Outra consequência é o aumento da acidez do catalisador, inclusive com o surgimento de ácidos de Brønsted (espécies metiladas e metoxiladas). Quanto ao HDT, o Si reduz a atividade catalítica, por causarem diminuição da quantidade de sítios ativos e é apontado por grande redução da atividade catalítica para o HDN (Breivik, *et al.*, 2000).

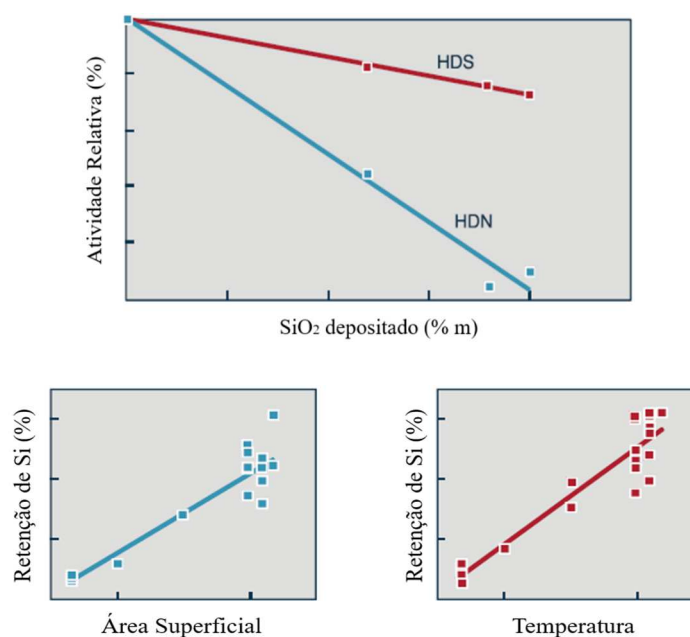


Figura 40 – Efeito do Si nas funções do HDT e fatores que contribuem para retenção de Si. Adaptadas de Breivik, *et al.*, (2000).

Dois fatores devem ser considerados quanto aos leitos de guarda para proteção dos catalisadores principais contra Si. Capacidade de captura antes da curva de ruptura (ou seja, quantidade de Si que é retida no leito sem que haja passagem para o leito seguinte) e máxima capacidade de retenção de Si, neste caso, mesmo após a passagem de Si para o leito seguinte ainda continua o acúmulo de Si no leito de guarda até sua completa saturação. Esses fatores são favorecidos com a disponibilidade de área superficial de alumina e maiores temperaturas de operação.

2.5.4. Envenenamento ou Inibição por Compostos Nitrogenados

Compostos nitrogenados tem um papel de destaque na desativação catalítica, especialmente aqueles de caráter mais básico. Eles não apenas bloqueiam os sítios ativos por mais tempo devido sua forte adsorção como participam na formação de coque (Vogelaar, *et al.*, 2010). Compostos nitrogenados poliaromáticos podem apresentar taxas de dessorção muito menores que aquelas observadas para as demais reações em curso. A Figura 41 indica aumento do teor de nitrogenados com a evolução do coque, que por sua vez sofre aromatização.

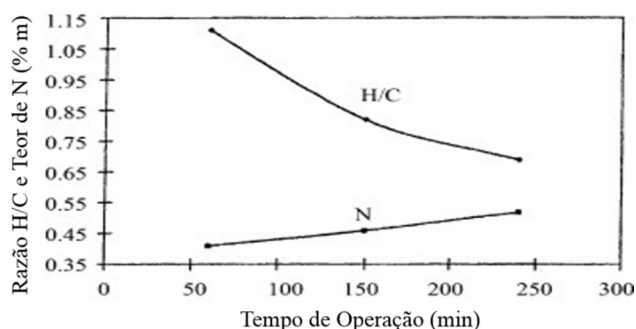


Figura 41 – Envelhecimento do coque. Aumento do teor de nitrogenados, redução da relação H/C e modificação da morfologia de amorfo para estruturas mais grafíticas (Furimsky, *et al.*, 2010).

Furimsky, *et al.*, (1999) citam um estudo de um caso de HDS do DBT que transcorreu mais que dois dias para recuperar seu desempenho após interrompida a carga contaminada com a molécula de indol, responsável pela inibição. O par de elétrons não ligante do anel de pirrol da molécula de indol participa da ressonância da molécula aromática, reduzindo seu caráter básico, daí a reversibilidade da contaminação.

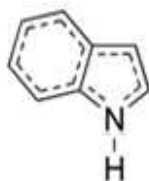


Figura 42 – Molécula de indol (estrutura bicíclica constituída por um anel benzênico unido a um de pirrol).

O par de elétrons do nitrogênio e as ligações π dos anéis aromáticos são nucleófilos presente nos compostos nitrogenados que interagem com sítios ácidos existentes na superfície catalítica. Eles também podem interagir com prótons de ácidos de Brønsted, formando espécies carregadas positivamente, ou seja, seu par conjugado (Topsøe, *et al.* 1989). Há uma correlação direta entre basicidade e força de adsorção desses compostos, exceto quando está envolvido efeitos estéricos. A presença desses compostos afeta as funções HDS e hidrogenação. O HDS

tende a ser mais afetado, exceto quando há efeitos estéricos envolvidos. Isso sugere que os compostos nitrogenados são preferencialmente adsorvidos nos sítios ativos para HDS e menos nos de hidrogenação (Furimsky, *et al.*, 1999). Aquela parcela de compostos nitrogenados que, causam desativação catalítica, permanecem fortemente adsorvidos nos sítios ativos sem sofrer alteração química ou se polimerizam com seus pares. Em qualquer situação se justificaria o efeito de inibição, pois a dessorção de polímeros formados é igualmente difícil.

A presença de compostos nitrogenados não significa que a função HDN não desempenhe nenhum papel. Na verdade, catalisadores específicos para o HDN existem no mercado e muitas vezes, quando o objetivo é o HDS, é importante a ocorrência do HDN de modo a facilitar maior avanço do primeiro. Geralmente o HDN envolve etapas de hidrogenação anterior à hidrogenólise do nitrogênio. Furimsky, *et al.*, (2010) relatam que esses intermediários hidrogenados contendo nitrogênio apresentam caráter básico ainda mais elevado que o composto de origem na carga. Desta forma, entende-se porque a cinética do HDN é lenta e que o ápice do efeito de inibição não é no início do leito catalítico. A inibição causada por eles diminui a capacidade hidrogenante do catalisador, o que é fundamental não apenas para o HDT bem como para o controle da taxa de formação de coque. Então, a contribuição para formação de coque relacionada aos compostos nitrogenados é favorecida mais a jusante do reator.

Com relação a influência da temperatura, a inibição causada por compostos nitrogenados diminui com temperaturas mais elevadas já que a força de adsorção é inversamente proporcional. Quanto ao subproduto do HDN, a amônia (NH_3), ele também é fortemente adsorvido pelo catalisador, porém, menos intenso que os compostos nitrogenados presentes na carga.

2.5.5. Sinterização

Mecanismos de desativação que levem à sinterização são fortemente dependentes da temperatura. Eles passam a exercer alguma influência em temperaturas acima de 450°C no leito catalítico. Por isso, não é comum sua ocorrência durante um ciclo operacional típico de HDT, já que mesmo no final de campanha as temperaturas praticadas são inferiores àquelas que levariam a esse mecanismo. A sinterização consiste na alteração da estrutura dos cristalitos de NiMoS (fase ativa), por mecanismos de difusão de partículas ou até agregados sólidos, e de sua interação com o suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Pode haver crescimento do cristal da fase ativa ou a

formação de estrutura inativas entre a fase ativa e o suporte (NiAlO_4). A perda de atividade é irreversível.

Segundo Moulijn, *et al.*, (2001) a sinterização é um mecanismo de caráter físico incluído na categoria de degradação térmica, que abrange transformações químicas e evaporação da fase ativa. Um catalisador está sujeito à sinterização em todo seu ciclo de vida. Na sua preparação (calcinação), redução ou sulfetação, durante a operação e na regeneração. Para isso basta que haja desvios como *hot-spots*, descontroles operacionais que levem a disparos de temperatura, má distribuição no leito, etc.

Uma referência quanto a propensão à ocorrência da sinterização é o ponto de fusão das espécies químicas da fase ativa e suporte. Por exemplo, a chamada temperaturas de Tamman é um indicativo a partir de qual temperatura esse mecanismo pode se tornar relevante. É uma relação semiempírica.

Equação 6 – Temperatura de Tamman.

$$T_{\text{Tamman}} = 0,5T_{\text{fusão}}$$

Suportes cerâmicos são preferencialmente utilizados por serem termoestáveis e possuírem elevadas temperaturas de Tamman. A alumina e o MoS_2 apresentam respectivamente T_{Tamman} são de 886°C e 456°C (Moulijn *et al.*, 2001). No entanto, uma vez atingida temperaturas que permitam a sinterização ela se intensifica exponencialmente com aumentos adicionais de temperatura. Em atmosfera redutora (H_2), a sinterização torna-se mais lenta, enquanto que na presença de O_2 ou H_2O ela é facilitada. O desenvolvimento de catalisadores cada vez mais ativos permitem temperaturas mais moderadas, logo a sinterização torna-se ainda mais difícil de ocorrer (Barthlomew, 2001).

Furimsky, *et al.*, (1999) afirmam que nos casos de operação por um tempo prolongado (na ordem de anos) pode haver alterações estruturais no catalisador, que foram descritas por eles por: segregação da fase ativa, seguida pela difusão de metais da fase ativa para o suporte e/ou recristalização. Eles também citam a possibilidade conversão da estrutura da fase ativa do tipo II (mais ativa) para do tipo I (menos ativa). Informações sobre os tipos de fases ativas de catalisadores de HDT podem ser encontradas na Seção 2.4 bem como em Furimsky, 2007 e Topsøe, *et al.*, 2005. Uma maior interação da fase ativa com o suporte, diminuição das multicamadas e aumento do lateral das lamelas da fase ativa, implica na redução das bordas dos cristalitos que compõem a fase ativa, onde os sítios ativos estariam presentes. Berhault, 2016

trata sobre as modificações na fase ativa em consequência dos mecanismos de sinterização-particular ou segregação do promotor. Em ensaios de termogravimetria com catalisadores de HDT pode-se observar que em temperaturas muito elevadas, na ordem de 800 a 900°C, há perdas de massas atribuídas a eliminação de parte dos metais da fase ativa.

Como resultado da exotermicidade das reações de HDT, a região mais a jusante do leito catalítico é mais sensível à sinterização. Por outro lado, a presença de metais na carga pode fomentar o mecanismo de sinterização. Modificações da fase ativa podem ocorrer após a deposição, sobre o catalisador, de metais presentes na carga. Por sua vez, esses metais interagiriam com o promotor da fase ativa.



Figura 43 – Modelo de crescimento do cristalito devido sinterização (A) e migração atômica (B) (adaptado de Barthlomew, 2001).

A elucidação dos mecanismos de desativação catalítica muitas vezes requer o planejamento de experimentos em condições controladas (com compostos modelo, contaminação da carga, envelhecimento artificial, etc). Para acelerar uma desativação catalítica, especialmente quanto aos mecanismos de deposição de coque, é preciso manipular as variáveis operacionais, severizando o processo através da elevação temperaturas, redução da relação H_2 /Carga e altas conversões (Vogelaar, *et al.*, 2010). Em se tratando de estudos em unidade piloto, seja em métodos de envelhecimento de catalisadores ou na avaliação de catalisadores gastos, deve-se ter o cuidado com a escolha da temperatura máxima a ser utilizada. Apesar do interesse em acelerar os mecanismos de envelhecimento artificial em unidade piloto, elevando-se demasiadamente a temperatura, pode haver grandes desvios de similaridade com um catalisador industrial gasto. Teores de coque elevados e com naturezas distintas podem ser obtidos, além de possibilitar ocorrência de mecanismos não próprios ao ciclo de vida industrial, como a sinterização. Temperaturas típicas de final de campanha é uma escolha mais apropriada (i.e. 400°C - 430°C para HDT de diesel). Furimsky, *et al.*, (2010) relatam estudos de desativação acelerada em que o uso de temperaturas superiores às praticadas industrialmente causou maior crescimento lateral da fase ativa em comparação com o catalisador gasto industrial, que apenas apresentara alterações sutis.

2.6. Unidades Piloto

No desenvolvimento da atividade científica o pesquisador faz uso de modelos para predição do comportamento aproximado de sistemas reais a partir de dados experimentais. O modelo matemático estabelece relações entre variáveis relevantes envolvidas na descrição de um sistema, permitindo a previsão do comportamento e quantificação de resultados. Alguns modelos tem fundamentação teórica, outros são empíricos. Na engenharia química eles consistem em sistemas de equações de balanços de massa, de energia, equações cinéticas, relações termodinâmicas, etc. Também existem os modelos conceituais, em que não há vínculos quantitativo entre variáveis, apenas qualitativo. Por sua vez, a unidade piloto pode ser considerada um modelo físico real. Devido suas simplificações em relação à unidade industrial ela representa uma aproximação da realidade. Segundo [Schwaab, et al., \(2007\)](#) a unidade piloto é um modelo físico capaz de reproduzir o comportamento dos sistemas reais, em escala significativamente reduzidas. Isso evita o uso do próprio sistema real (unidade industrial) para realização de experimentos, o que muitas vezes é inviável. Ela é utilizada em uma etapa anterior à produção industrial, para que o comportamento do sistema real seja conhecido e avaliado, assegurando-se as melhores condições de segurança e custos reduzidos.

A utilização de unidade piloto assegura significativa economia já que o consumo de materiais tais como catalisadores (na ordem de algumas gramas) e das próprias cargas e H₂ são consideravelmente reduzidos, aliado aos menores custos de operação. O fator de redução de escala chega à ordem de 100 000 ([Sie, et al., 1996](#)). Entretanto, esta redução de escala implica em alterações nos aspectos hidrodinâmicos e de fenômenos de transporte (massa e calor) no sistema reacional, o que pode refletir no desempenho observado nas unidades piloto em comparação com a unidade industrial ([Burkhard, et al., 2002](#)). [Carruthers, et al., \(1988\)](#) afirmam que o padrão de fluxo em um reator de unidade piloto se diferencia bastante do industrial devido as significativas diferenças no empacotamento do leito, das distribuições das frações líquidas e gasosas e das baixas velocidades superficiais.

Unidades piloto podem operar em regime contínuo e são capazes de reproduzir em escala reduzida o processo industrial, desde que certas medidas sejam obedecidas, principalmente quanto à técnica de carregamento do catalisador no pequeno reator. A operação da unidade se dá de forma controlada e precisa o que assegura dados confiáveis para projetos de P&D, para avaliação de novos catalisadores, de novas condições operacionais, dos efeitos de contaminantes na carga ou na geração de dados para projetos (*scale up*). Isso devido à

precisão e flexibilidade do *hardware*, específicos para esse tipo de aplicação. Todas estas avaliações tem permitido significativos avanços no desempenho do processo em escala comercial. Por isso não apenas os próprios refinadores lançam mão desta ferramenta como os próprios fornecedores de catalisadores (Carruthers, *et al.*, 1988).

Uma das diferenças em comparação com a operação e características da unidade industrial é que o fluxo desta é descendente (*down-flow*). O tipo de fluxo adotado no projeto em piloto é especialmente importante a fim de garantir um melhor molhamento do leito catalítico pela fração líquida, que diferentemente da fase gasosa (H_2), que possui propriedades físico-químicas distintas e está em elevado excesso, causam pouca influência neste sentido no desempenho do sistema reacional no tocante à plena utilização ou acesso ao leito catalítico. Estudos apontam que um fluxo ascendente, em comparação com um descendente, promove melhor utilização do leito catalítico, diminuindo a dispersão axial no pequeno reator da unidade piloto que opera a baixas velocidades superficiais. Esta medida ajuda a garantir a representatividade do processo industrial pelas unidades piloto (Burkhard, *et al.*, 2002).

Nesta mesma linha, Carruthers, *et al.*, (1988) afirmam ter observado diferenças entre o fluxo ascendente e o descendente, no desempenho do processo. Isto estaria associado a um incompleto molhamento do leito, elevada dispersão axial e interfaces limitadas para transferência de massa, causando utilização ineficiente do leito. Isto seria o resultado das baixas velocidades superficiais dos reagentes, especialmente a fase líquida, típicas de plantas piloto que usam pequeninos leitos catalíticos. Em reatores *trickle-bed* os efeitos hidrodinâmicos citados são ainda muito mais significativos (Carruthers, *et al.*, 1988), devido as complexidades relacionadas à presença das fases líquido e gasosa escoando através de um leito catalítico sólido.

Uma vez que o reator de unidade piloto não dispõe de acessórios internos, algumas das funções encontradas no reator industrial não existem no reator de unidade piloto. É preciso garantir que haja mistura entre as fases líquidas e gasosa da mistura reacional. O reator industrial dispõe de pratos distribuidores que auxiliam nessa tarefa. No caso da unidade piloto é realizado o carregamento de algumas camadas de material inerte com gradação de tamanho de partícula que, além de cumprir o papel de suporte do leito, promovem a mistura entre as fases. Assim, há melhor utilização do sistema catalítico (Carruthers, *et al.*, 1988). Uma outra função dessa zona preenchida com esse primeiro material inerte é o fornecimento de carga térmica para mistura reacional a fim de alcançar a temperatura requerida pelo processo, ou seja, a energia de ativação. Diferentemente do processo industrial, não há um forno e trocadores de

calores para aquecimento dos reagentes antes de chegar na seção de reação. O fornecimento dessa energia se dá no próprio reator, porém antes da zona onde está carregado o catalisador.

O leito catalítico por sua vez é misturado com material inerte como o carvão de silício, SiC (carborundum) em proporções de típicas de 1:1 em volume. Ele garante uma diluição e expansão do leito. Isso é favorável quanto a dispersão térmica e de massa, promovendo controle da isothermicidade e do padrão de fluxo (Guzman, *et al.*, 2010). Aliado ao escoamento ascendente (*up-flow*) em relação ao descendente é esperado que haja melhoria na distribuição do tempo de residência com menor dispersão axial (Burkhardt, *et al.*, 2002). Quanto maiores forem os possíveis problemas de caminhos preferenciais, maior será o desvio do perfil de escoamento do tipo empistonado. O preenchimento dos espaços vazios do leito minimiza tais ocorrências já que nesses espaços ocorrem as maiores variações de velocidades lineares responsáveis pelo aumento da dispersão axial (Carruthers, *et al.*, 1988). Adicionalmente, esta diluição ainda permite que o leito catalítico seja atendido por 2 ou 3 das zonas de aquecimento e de controle de temperaturas da fornalha, trazendo maior confiabilidade e controlabilidade do reator. A não existência de alimentações de *quench* de H₂ intermediárias, como no reator industrial, comprometeria o controle de temperatura ao longo do reator. Por isso a importância dessa dispersão térmica provocada pela diluição do leito.

Vale ressaltar que o grau de dispersão é conhecido como número de Péclet (Pe), Equação 7. Este por sua vez está relacionado com o número de Reynolds e é capaz de estabelecer a extensão desses efeitos dispersivos que tanto afetam a performance do reator da unidade piloto. Ele relaciona a taxa de transporte por convecção com a de transporte por difusão. O número de Péclet também é função do diâmetro de partícula, assim, é de se esperar que diâmetros menores tenham um efeito benéfico nos gradientes de concentração axial. A utilização de SiC misturado ao catalisador promove este efeito (Carruthers, *et al.*, 1988).

Equação 7 – Número de Péclet.

$$Pe = \frac{u \cdot D_p}{D_a}$$

D_p é o diâmetro da partícula, D_a é difusividade mássica (dispersão axial efetiva) e u é a velocidade mássica do líquido.

A descrição detalhada da unidade piloto utilizada neste estudo é feita no Capítulo de Materiais e Métodos.

3. Materiais e Métodos

Os seguintes materiais são objetos de estudo:

- Amostras de catalisadores gastos de cada um dos leitos de uma unidade industrial de HDT de lubrificantes.
- Amostra de catalisador virgem equivalente ao usado na unidade industrial.

Os catalisadores foram obtidos durante troca do inventário dos leitos da unidade industrial após cumprida toda a campanha operacional. O catalisador virgem, dos estoques para estudos da Petrobras. Dentre as ferramentas para realização dos testes experimentais, destacam-se as unidades piloto. Essas unidades de estudo reproduzem de modo controlado e preciso as condições operacionais representativas da operação industrial. Por fim, utilizou-se um conjunto de métodos analíticos para caracterização das cargas e produtos gerados durante as corridas, bem como para os catalisadores. Os materiais citados aqui, bem como as unidades piloto e os métodos aplicados são descritos nas seções a seguir.

Um total de 5 corridas em unidade piloto foram realizadas, sendo 1 delas réplica. Cada corrida avalia uma amostra de catalisador. Assim, 4 amostras distintas de catalisadores foram avaliadas, 3 gastos (R1L2, R1L3 e R2L2) e 1 virgem (CV). Cada corrida é composta por 3 testes com temperaturas distintas.

3.1. Materiais

3.1.1. Catalisadores de Hidrotratamento

Os catalisadores estudados possuem como fase ativa molibdênio, promovida por níquel, submetida à sulfetação e suportada em alumina ($\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). A sulfetação dele é realizada *in-situ*, ou seja, no próprio reator. No HDT de lubrificantes eles são selecionados para produção de óleos básicos lubrificantes por causa de sua função hidrogenante, importante para o HDA.

A diferenciação entre as amostras está no nível de desativação catalítica como resultado do tempo de campanha e da posição relativa nos diversos leitos catalíticos no reator industrial. A única exceção é o catalisador do leito de guarda cuja formulação se diferencia dos demais e objetiva a retenção de particulados e à função de HDM. A [Figura 44](#) ilustra esquematicamente o arranjo dos leitos do reator industrial, que na verdade é dividido em 2 reatores em série, reator 1 e reator 2. Observam-se as posições relativas de cada uma das amostras, conforme indicado na [Tabela 9](#). São 6 amostras, representativas de cada um dos leitos existentes nos 2 reatores. O

sentido de alimentação da carga nos reatores segue a sequência numérica Leito 1 do Reator 1 ao Leito 02 do Reator 02.

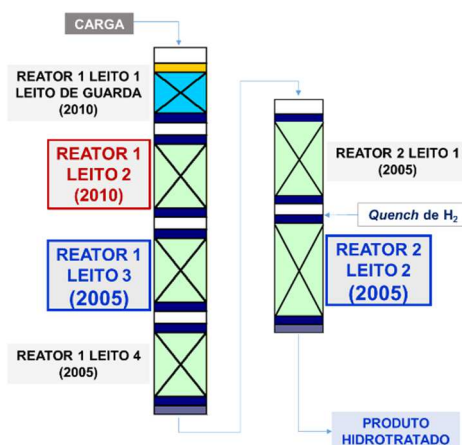


Figura 44 – disposição dos catalisadores industriais amostrados nos reatores do processo industrial de HDT.

Uma amostra do catalisador industrial virgem foi adotada para comparação. Ao todo são 7 amostras de catalisadores. Vale ressaltar que não obrigatoriamente o lote deste catalisador virgem é o mesmo daquele utilizado à época dos 2 carregamentos realizados nos reatores industriais ao longo de seu tempo de campanha (carregamento original foi feito em 2005, e em 2010, os leitos de guarda e o primeiro leito catalítico foram trocados). No entanto, trata-se do mesmo catalisador (mesmo fabricante, mesma formulação e mesmas funções). Todas as amostras foram avaliadas em laboratório em termos de suas características. Apenas 4 dessas amostras foram selecionadas para corridas em unidade piloto.

Tabela 9 – Nomenclatura das amostras de catalisadores e seleção para corrida em piloto e caracterização.

Leito do Catalisador	Nomenclatura	Seleção
Reator 1 / Leito 1	R1L1	Não selecionado
Reator 1 / Leito 2	R1L2	Caracterização e Corrida em Unidade Piloto
Reator 1 / Leito 3	R1L3	Caracterização e Corrida em Unidade Piloto
Reator 1 / Leito 4	R1L4	Caracterização
Reator 2 / Leito 1	R2L1	Caracterização
Reator 2 / Leito 2	R2L2	Caracterização e Corrida em Unidade Piloto
Catalisador Virgem	CV	Caracterização e Corrida em Unidade Piloto

Por catalisador principal entende-se aquele à base de NiMoS/ γ -Al₂O₃ responsável pela consecução dos objetivos do HDR, diferenciando-se do catalisador do leito de guarda (R1L1), cuja formulação, dimensões, formatos, nível de atividade catalítica e funções são distintas e específicas para proteção dos demais leitos catalíticos principais.

- R1L1: Amostra de catalisador industrial gasto (leito de guarda) em serviço de 2010 a 2014 do 1° reator e 1° leito no sentido do fluxo da carga.
- R1L2: Amostra de catalisador industrial gasto (catalisador principal) em serviço de 2010 a 2014 do 1° reator e 2° leito no sentido do fluxo da carga.
- R1L3: Amostra de catalisador industrial gasto (catalisador principal) em serviço de 2005 a 2014 do 1° reator e 3° leito no sentido do fluxo da carga.
- R1L4: Amostra de catalisador industrial gasto (catalisador principal) em serviço de 2005 a 2014 do 1° reator e 4° leito no sentido do fluxo da carga.
- R2L1: Amostra de catalisador industrial gasto (catalisador principal) em serviço de 2005 a 2014 do 2° reator e 1° leito no sentido do fluxo da carga.
- R2L2: Amostra de catalisador industrial gasto (catalisador principal) em serviço de 2005 a 2014 do 2° reator e 2° leito (último leito) no sentido do fluxo da carga.
- CV: amostra de catalisador virgem (catalisador principal) representativo daquele usado industrialmente.

Todas as amostras de catalisadores gastos foram coletadas em março de 2014. Esta coleta transcorreu de acordo com o procedimento descrito no Anexo A. Todos foram armazenados em frascos de PEAD (polietileno de alta densidade) de 1 L completamente imerso em *spindle* hidrogenado de modo a minimizar o contato com o ambiente externo, protegendo-os de contato com gás oxigênio, umidade e sais. Escolheu-se o *spindle* hidrogenado por ser uma fração de destilado médio de destilação direta submetida previamente à hidrogenação a fim de eliminar as espécies químicas responsáveis por causar instabilidade.



Figura 45 – Coleta dos catalisadores em 2014 e frascos de armazenamento.

3.1.2. Carga de Teste

O HDT de lubrificantes opera em regime de campanhas. São realizadas quatro campanhas com 3 cargas distintas por vez, gerando 4 produtos distintos. As cargas são correntes oriundas de frações de destilação à vácuo (GOV), cuja natureza química é naftênica, denominadas como destilados naftênicos leve (DNL), médio (DNM) e pesado (DNP), e os produtos como óleos básicos lubrificantes naftênicos.

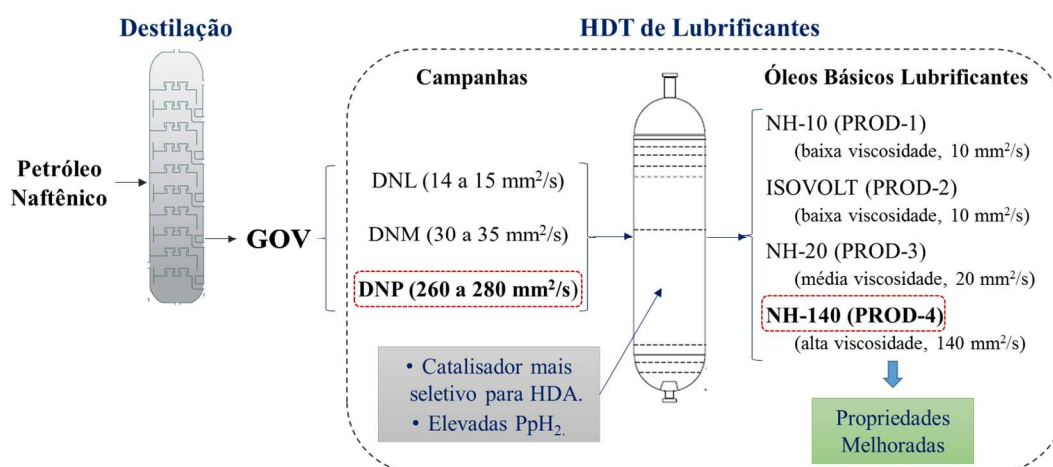


Figura 46 – Representação do esquema de refino do HDT de lubrificantes.

A determinação da carga de teste é de suma importância por ser uma das principais variáveis responsáveis pelo desempenho e severidade operacional do processo. Na unidade piloto é utilizada carga real, equivalente àquela da unidade industrial, para manter a similaridade. Na Tabela 10 está apresentada uma distribuição percentual dos tempos de campanha dedicados para produção dos produtos da unidade industrial, referenciados por PROD-1, PROD-2, PROD-3 e PROD-4, baseado nos registros do histórico operacional de 2010 a 2014. Mais da metade do tempo de campanha desta unidade fora destinado à produção do PROD-4. O destilado naftênico carga para a campanha do PROD-4 é a fração mais pesada dentre os destilados (DNP). Quanto mais pesada for a fração de DN, maior é o efeito esperado de desativação catalítica. O tempo de operação também é igualmente influente neste aspecto. A partir de uma perspectiva de desativação catalítica, adotou-se como carga representativa para realização das corridas em unidade piloto, o DNP. Essa carga foi coletada diretamente no tanque de carga do processo industrial em dois momentos distintos. Este fato motivou uma discussão à parte sobre a consideração de equivalência entre essas cargas, descrita no Anexo B, em que se pode concluir que ambas eram equivalentes.

Tabela 10 - Percentual do tempo de campanha destinado à produção dos diversos produtos da unidade industrial baseado no histórico de 2010 a 2014.

Tempo de Campanha entre 2010 e 2014 ^a			
PROD-1	PROD-2	PROD-3	PROD-4 (Carga: DNP)
3,21%	16,01%	26,68%	51,03%

^aOs percentuais de tempo de campanha são equivalentes aos volumes processados.

Tabela 11 - Caracterização físico-química completa da carga (DNP) e parcial do DNM e DNL.

Propriedade	Carga DNP	DNM	DNL
Densidade 20/4°C (g/mL)	0,9440	0,9237	0,9090
Índice de Refração a 70°C	1,5053	-	-
Ponto de Fulgor (°C)	214,0	-	-
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	261,050	-	-
Viscosidade Cinemática a 60°C (mm ² /s)	68,710	-	-
Viscosidade Cinemática a 100°C (mm ² /s)	12,555	-	-
Enxofre Total, Fluorescência no UV (mg/kg)	4 408	-	-
Enxofre Total, Fluorescência de Raios X (mg/kg)	4 620	-	-
Nitrogênio Total, Quimioluminescência (mg/kg)	1 827	1 128	569
Destilação Simulada, PIE e PFE (°C)	313,6 / 534,6	235,4 / 485,8	220,3 / 449,4
Distribuição de compostos por SFC:			
Saturados (% m/m)	59,3	58,4	64,5
Monoaromáticos (% m/m)	15,5	15,7	13,5
Diaromáticos (% m/m)	16,3	18,9	17,1
Triaromáticos (% m/m)	6,4	6,2	4,6
Poliaromáticos (% m/m)	2,6	0,7	0,3
Total de aromáticos (% m/m)	40,8	41,5	35,5
Teor de Metais:			
Ni (mg/kg) e Fe (mg/kg)	<0,5	<0,5	<0,5 (Ni) / 0,6 (Fe)
V (mg/kg) e Si (mg/kg)	<1,0	<1,0	<1,0 (Ni) / 1,1 (Si)
As (µg/kg)	60	82	20

3.1.3. Unidades Piloto

A unidade piloto utilizada é composta de uma estrutura metálica (*skid*) contemplando todos os equipamentos, vasos, tubulações, painel de força e de controle. Ela é instrumentada e automatizada, permitindo que a operação seja assistida a partir de sala de controle onde uma equipe de operação monitora e controla o processo através de um sistema supervisor.

A unidade é dividida nas seguintes seções: seção de abastecimento de carga líquida; seção de abastecimento de gases; seção de reação; seção de separação gás/líquido; seção de recebimento de produto; e seção de medição de gás. Uma representação ilustrativa pode ser vista na Figura 47.

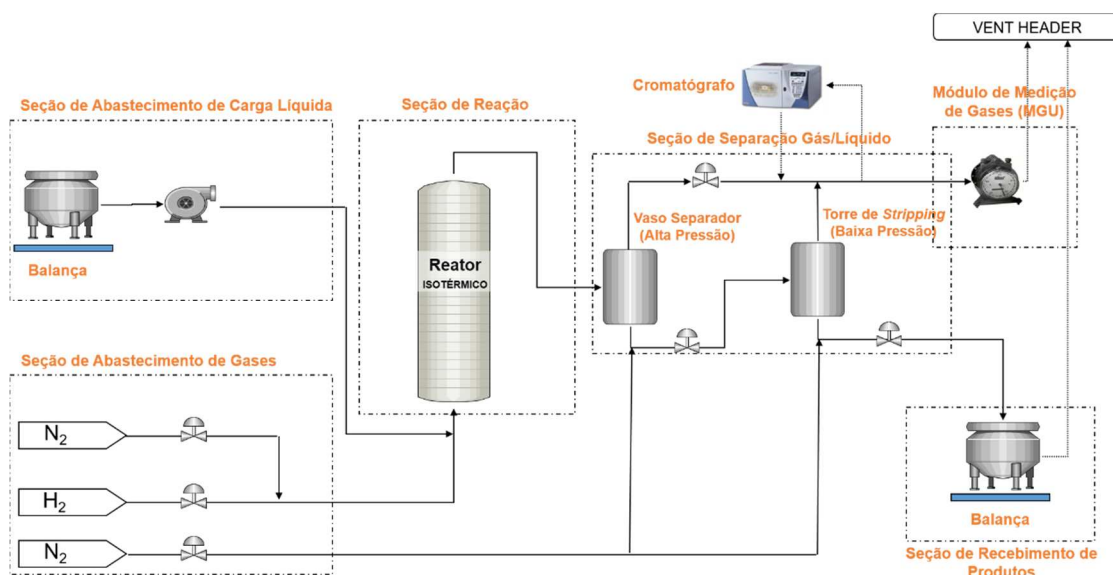


Figura 47 – Representação esquemática da unidade piloto de HDT.

Ela permite que o usuário tenha elevado grau de flexibilidade no controle e operação, sendo capaz de processar ampla variedade de cargas, desde as mais diversas frações básicas do petróleo, tais como, naftas, destilados médios, gasóleo atmosférico, gasóleo de vácuo com elevada viscosidade, biolubrificantes e parafinas procedentes da reação *Fisher-Tropsch*. Elas dispõem de sistema de controle de aquecimento de linhas até 160°C e vasos de carga pressurizados. Daí a flexibilidade em utilização de cargas leves e pesadas. As vazões da carga líquida variam de 0 a 3 mL/h e a de H_2 , de levada pureza (99,995% V/V), até 300 NL/h. Dessa forma, as variáveis de processo razão gás-carga (H_2/H_c) e velocidade espacial (LHSV) podem ser aplicadas em uma ampla janela operacional, cobrindo desde processos mais brandos até os mais severos. Como produtos gerados tem-se as frações citadas acima hidrotratadas ou inclusive hidrocraqueadas. Como subprodutos há o gás sulfídrico (H_2S) e a amônia (NH_3),

retidos em vasos com solução absorvente de soda cáustica e outra de água, convertendo-os em sais de sulfeto (exemplos, Na_2S) e em hidróxido de amônio (NH_4OH) respectivamente.

As correntes de carga líquida e de H_2 são misturadas em linha e encaminhadas para seção de reação. Esta corrente combinada é admitida no reator em fluxo ascendente (*up-flow*). O reator é um tubo metálico cilindro de aproximadamente 1,0 polegada de diâmetro e 850 mm de comprimento. É do tipo leito fixo onde há fluxo de reagentes em fase líquida e gasosa através do leito catalítico sólido, e está contido em uma fornalha que provê a carga térmica e controle de temperatura ao longo de toda sua extensão por meio de 4 zonas independentes. De acordo com Carruthers, *et al.*, (1988) a utilização de fornalhas elétricas com zonas independentes de temperatura tem sua maior importância ao permitirem rápido resfriamento e aquecimento do reator durante a operação, embora outros tipos de sistemas de aquecimento sejam mais apropriados para minimizar os gradientes térmicos radiais, apontados como responsáveis por significativos desvios da performance ideal esperada de uma operação isotérmica.

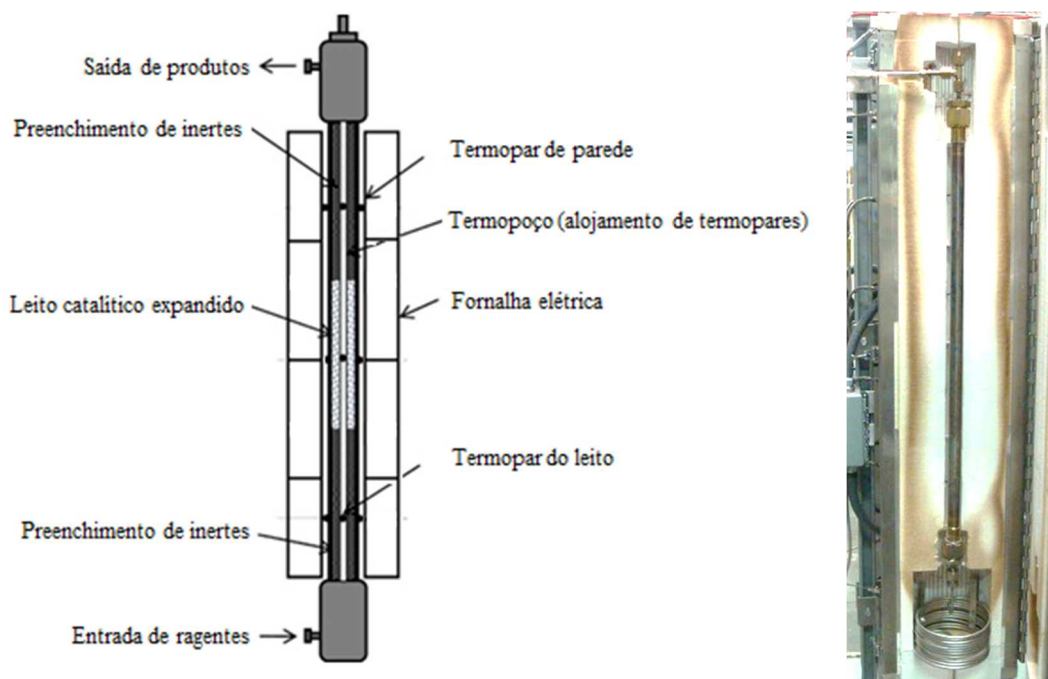


Figura 48 – À esquerda, configuração geral do reator de unidade piloto (adaptado de Alfadhli, *et al.*, 2016), e à direita, imagem real do reator.

O reator industrial é adiabático, mas em unidade piloto é isotérmico. Isso permite o controle da temperatura, variável que mais impacta o desempenho do processo. Quatro termopares estão presentes no interior do leito catalítico. Cada um deles se localiza em uma das zonas de aquecimento da fornalha, que por sua vez possuem termopares de parede. A similaridade de temperaturas entre o reator industrial adiabático e o da unidade piloto

isotérmico se dá através do WABT. Esta é uma consideração consagrada baseada em resultados experimentais de cinética quando da determinação da atividade catalítica inicial dos catalisadores (Pacheco, *et al.*, 2011). A Equação 1, descrita na Seção 2.2.2, representa a expressão do WABT.

A seção de separação é composta por dois sistemas principais. O primeiro é um vaso de separação gravitacional que opera nas mesmas condições de pressão do reator. O nível da fase líquida é controlado por válvula de controle de nível, enquanto que a fração vapor ou gasosa é encaminhada para tratamento (lavagem para retenção de H₂S e NH₃), seguindo para cromatografia e por fim, totalizada em equipamento específico (medidor de gás úmido, MGU). O controle de pressão de toda unidade se dá nesta seção, através de válvula de controle de pressão imediatamente a jusante deste vaso separador, na saída da corrente gasosa. A fase líquida a baixa pressão, é encaminhada para uma torre de *stripping* (esgotamento) com recheio randômico (anéis de vidro), onde é admitido um fluxo de N₂ pelo fundo em contrafluxo com a corrente líquida. Apenas os constituintes mais voláteis, os gases não condensáveis (H₂ e N₂) e os subprodutos da reação (H₂S e NH₃), são separados do produto hidrotratado que é recolhido em vaso de produtos. A adequada operação dessa torre é de fundamental importância para garantia da qualidade dos resultados relativos à função de HDS. A presença de H₂S dissolvido no produto hidrotratado devido ineficiência no esgotamento pode causar dificuldades de interpretação do comportamento do HDS, principalmente quando os níveis de remoção de enxofres são elevados (Pacheco, *et al.*, 2011).

A unidade piloto é dotada de um conjunto de malhas de controle, malhas de intertravamentos e dispositivos de segurança, tais como válvulas de segurança e alívio (PSV) constituindo-se o sistema de supervisão e controle (SSC) e o sistema instrumentado de segurança (SIS). A função dos dispositivos de segurança é garantir uma operação segura e proteger os equipamentos contra qualquer risco de temperaturas e pressões excessivas. Reatores, vasos de carga e vasos separadores são protegidos por válvulas de segurança. Os aquecimentos por resistências elétricas possuem proteção contra disparo de temperatura. Todas as variáveis (pressão, nível, temperatura) têm 4 níveis de alarmes: LOLO (*Low-Low*, muito baixo), LO (*Low*, baixo), HI (*High*, elevado) e HIHI (*high-high*, muito elevado). O nível HI ou LO é informativo. O segundo nível de alarme HIHI ou LOLO gera uma ação de segurança (intertravamento) automaticamente. Ainda existem os botões de parada de emergência, um localizado na estrutura da unidade e outro para acionamento remoto a partir da sala de controle. Ambos causam a parada imediata da unidade em caso de emergência.

3.2. Métodos

3.2.1. Etapas Operacionais em Unidade Piloto

As etapas operacionais na unidade piloto compreendem o condicionamento (preparo da unidade, com carregamento e testes de pressão), operação em condições de estado estacionário e finaliza com o descomissionamento (descarregamento do reator e limpeza da unidade).

A Figura 49 retrata as principais etapas operacionais de uma corrida. Ela apresenta o perfil da variável temperatura dos 4 termopares internos ao reator durante a corrida com o R1L3. Ela foi adaptada a partir do sistema de registro de dados das unidades industriais, *Plant Information* (PI). Ao todo foram pelo menos 15 dias de operação envolvendo um ciclo que vai desde a secagem do catalisador, passando pela sulfetação, estabilização, testes a 3 condições distintas de temperatura e resfriamento do reator. Percebe-se também que não houve interrupção operacional e foi mantida a estabilidade por toda a corrida.

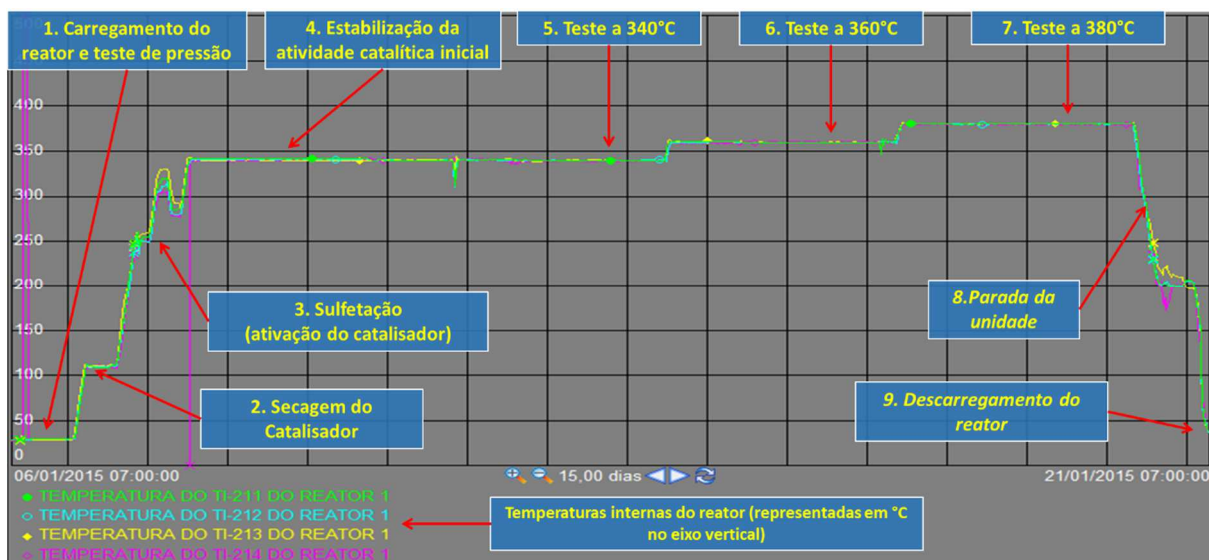


Figura 49 – Histórico do perfil das temperaturas dos termopares do reator da unidade piloto durante realização da corrida com o R1L3. Descritivo das etapas principais que envolvem a operação de uma unidade piloto.

Uma etapa de extração com solvente de parte do material carbonáceo e resíduo de óleo impregnado nas amostras de catalisadores gastos foi executada previamente às corridas na unidade piloto. Pacheco, (2008) discorre sobre este assunto, avaliando-se a influência de outros solventes e detalha a metodologia que foi adaptada para o presente trabalho. Os catalisadores gastos foram lavados com n-hexano em várias etapas até que não fosse mais percebido escurecimento do solvente. Em seguida, para eliminar este solvente, os catalisadores foram submetidos à secagem em atmosfera isenta de O₂, para que não houvesse queima do material

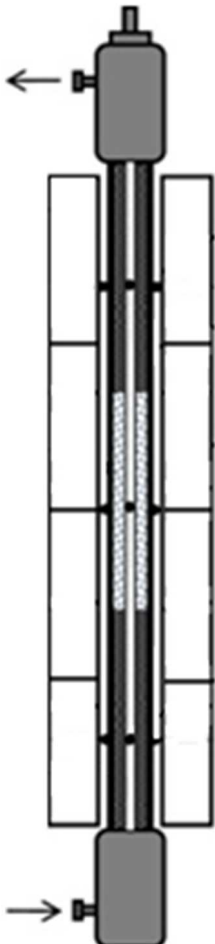
carbonáceo ainda presente neles, responsáveis pela desativação. Utilizou-se a própria unidade piloto para a etapa de secagem. Uma corrente de N_2 foi alimentada, ao mesmo tempo em que os catalisadores tratados com solvente eram submetidos a um protocolo de aquecimento. Furimsky, *et al.*, (1999) alertam para necessidade de uniformização desses procedimentos de extração a fim de permitir comparações entre os diversos estudos.

Alternativamente pode-se utilizar um extrator tipo *Soxhlet* e permitir que haja um refluxo por 7 horas com o solvente. Tal vidraria foi utilizada para o preparado dos catalisadores para caracterização e análises laboratoriais, seguido de secagem a 250°C em mufla com atmosfera inerte. A partir de agora, para fins práticos neste trabalho, o material orgânico (carbonáceo) remanescente nos depósitos dos catalisadores gastos após a extração com n-hexano é referenciado apenas como coque.

Para o caso de catalisadores virgens, antes do carregamento eles precisam ser secos em estufa e pesados. A massa de catalisador é uma das variáveis operacionais que estabelecerá a vazão de carga para atendimento da velocidade espacial e, a partir disso, a vazão de H_2 para atendimento da razão H_2/Carga . A determinação precisa da massa de catalisador (desconsiderando os depósitos) é de fundamental importância. Uma discussão mais aprofundada sobre esta questão é feita no final da [Seção 4.2](#).

O carregamento do reator é outra etapa que requer bastante cuidado em sua execução. Devem ser respeitadas certas particularidades quanto ao carregamento de determinadas camadas de materiais inertes. A [Tabela 12](#) resume a estratégia de carregamento do reator da unidade piloto. As diversas zonas de leito catalítico e de materiais inertes tornam as corridas representativas de uma unidade industrial, ao promoverem os fenômenos de transporte e os processos reacionais no reator piloto.

Tabela 12 - Papel das diversas camadas de materiais inertes exigidas para o carregamento de um reator piloto.

Posição no Reator	Material Carregado	Funções dos Inertes
 <p>Topo (Saída)</p>	Apenas material inerte (areia tratada) com gradação de granulometria	Empacotamento do leito principal, limitação de perdas térmicas na saída do reator e evita alterações no regime de escoamento predominante no reator.
Centro (Leito Catalítico)	Catalisador diluído com material inerte de menor granulometria (SiC)	Melhoria da distribuição do tempo de residência da mistura reacional devido atenuação da dispersão axial, reflexo da maior homogeneização e minimização de caminhos preferenciais; controle da exotermicidade devido ao efeito da própria diluição e consequente controle da isotermicidade; expansão do leito para mais do que uma zona de aquecimento e controle da fornalha; melhoria do molhamento do catalisador; e diminuição das resistências interfaciais de transferência de massa.
Fundo (Entrada)	Apenas material inerte (areia tratada) com gradação de granulometria e camada de SiC.	Empacotamento do leito principal, mistura entre as fases (Hc e H ₂) e zona (meio) que promove a transmissão da carga térmica aos reagentes ^a .

^aCalor sensível para o caso estudado nesse mestrado. Para cargas mais leves como nafta, em que a reação ocorre em fase gasosa, deve-se falar também em calor latente ou entalpia de vaporização.

Antes de ser admitida carga na unidade e iniciada a operação, deve-se verificar a condição de estanqueidade de toda unidade. Esse procedimento é dividido em 2 etapas. A primeira utiliza N₂ para identificação dos pontos de maiores vazamentos. Posteriormente H₂ permite a localização dos vazamentos de menor magnitude. Detectores portáteis de H₂ auxiliam nesta tarefa. O critério de aceitação é de uma queda admissível de 1 bar em 3 h. A pressão do teste é função da classe de pressão de cada seção da unidade. Sendo que valores de pelo menos de 10% acima da pressão de operação são requeridos. A taxa de pressurização e despressurização são controladas. Neste momento o reator está instalado e carregado, logo é preciso preservar o empacotamento do leito catalítico.

A partir desse momento, realiza-se a secagem do catalisador através de fluxo contínuo exclusivo de H_2 a $110^\circ C$ por 2 h. Temperaturas superiores podem provocar a redução dos óxidos metálicos da fase ativa. As espécies reduzidas são mais difíceis de serem sulfetadas em relação aos óxidos. A presença de umidade acima de certos limites é responsável por interferir negativamente na atividade catalítica (Carruthers, *et al.*, 1988). Valores acima de 1% em massa de água são capazes de influenciar negativamente a sulfetação do catalisador (Technical Bulletin Criterion, 2015). Outro efeito negativo que catalisadores umedecidos com água podem estar sujeitos é a vaporização brusca da água, devido às elevadas temperaturas da mistura reacional, podendo gerar danos na estrutura do catalisador.

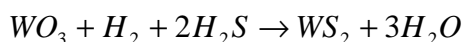
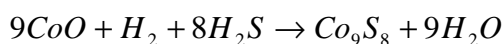
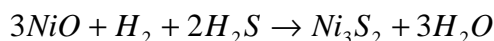
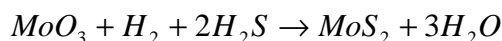
Um procedimento de sulfetação deve ser realizado para ativação do catalisador. Existem várias técnicas de sulfetação. Alguns catalisadores podem vir pré-sulfetados ou sulfetados. Outros são sulfetados *in-situ* no próprio reator, onde uma carga líquida com elevado teor de enxofre em sua composição é utilizada ou é feita dopagem de um agente sulfetante como o dimetildissulfeto (DMDS) e o dissulfeto de carbono (CS_2) a uma carga estável. Mais detalhes sobre essas técnicas de sulfetação e seu papel nos catalisadores de HDT pode ser consultada em Eijsbouts, (2009). Neste trabalho foi utilizada sulfetação *in-situ* com agente sulfetante dopado à carga líquida, um *spindle* hidrogenado dopado com CS_2 (carga de sulfetação: 16 mL de CS_2 em 1 L de *spindle* hidrogenado).

Todas as amostras de catalisadores selecionados para corridas foram submetidos à sulfetação e não apenas o CV. Os mecanismos causadores de perda da atividade catalítica, sejam eles recobrimento por coque, envenenamento ou sinterização da fase ativa, não são alterados pelo procedimento de sulfetação, que neste caso em particular objetiva garantir que qualquer sítio ativo que tenha retornado à forma de óxido possa ser convertido novamente à forma de sulfeto, assim preservando a atividade catalítica residual imediatamente anterior ao descarregamento, ou seja, no térmico de campanha. Guichard, *et al.* (2009) adotaram a mesma abordagem na avaliação de catalisadores industriais.

O procedimento se dá em duas etapas. A carga dopada com CS_2 é alimentada ao reator em presença de H_2 , respeitando-se taxas de aquecimentos devido aos riscos de descontroles de temperatura, consequência da exotermicidade dessas reações. Disparos de temperatura ou operação sem a presença de H_2 ou de carga impactam negativamente o leito catalítico. Por isso, caso haja algum desses eventos, deve-se avaliar sobre a repetição do carregamento do reator. Na Equação 8 são apresentadas as reações químicas típicas desta etapa de sulfetação que podem

ser utilizadas para o cálculo estequiométrico das necessidades de agente sulfetante, baseadas no teor de metais presentes em cada formulação de catalisadores.

Equação 8 – Principais reações químicas da sulfetação.



Concluída a sulfetação, o nível de atividade catalítica está em seu valor máximo. Antes do início dos testes com a carga de teste (DNP) deve-se proceder com uma etapa de estabilização da atividade catalítica inicial. É esperado que dentro do domínio de tempo em que as corridas são realizadas a atividade catalítica não sofra alteração, de modo a garantir representatividade dos resultados. Essa estabilidade catalítica é naturalmente obtida após passado o início de campanha. Em unidade piloto adota-se a prática de alimentação de uma carga menos reativa que a carga de teste (*spindle* destilado). Após poucos dias de operação a condição de estabilidade é alcançada, através da estabilidade da densidade do produto gerado. Pelo menos três resultados consecutivos de densidade devem ser iguais (dentro da reprodutibilidade do método) e, além disso, deve ser observado se esses valores não estão apresentando tendência de aumento ou diminuição, mesmo que suas diferenças forem inferiores a reprodutibilidade. Por fim, antes de serem iniciados os testes propriamente ditos, é feita a comutação pela carga de teste. Novamente é preciso atender aos critérios de estabilidade catalítica via densidade.

Finalizada esta etapa de estabilização, os testes para avaliação da atividade catalítica podem ser iniciados. Eles consistem em realizar balanços de massas de tempos em tempos, mantendo-se todas as variáveis operacionais estáveis e inalteradas. É importante que seja respeitado o critério de tolerância para o aceite do balanço de massa, pois isso é um indicativo da consistência do teste. Caso o balanço de massa da fase líquida fique entre 98% e 102% ele já pode ser aprovado. Isso porque os processos de HDT não devem provocar craqueamento da carga, sem alteração significativa faixa de destilação da carga em relação ao produto. As correntes gasosas efluentes do vaso separador de alta pressão e da torre de *stripping* são enviadas para cromatografia, permitindo o fechamento completo do balanço de massa.

O balanço da fase líquida consiste em comparar diretamente a massa recolhida no vaso de produto e a massa consumida do vaso de carga. O termo de acúmulo é mantido nulo uma

vez que os vasos de acúmulo de líquido (vaso separador e torre de *stripping*) tem seus níveis mantidos constantes. Para cada condição de temperatura, realizou-se 4 balanços de 4 h cada. Os produtos destes balanços são recolhidos e misturados, gerando um único produto, encaminhado juntamente com a carga para caracterização analítica.

A execução das corridas segue as etapas indicadas na [Figura 49](#). No entanto, são nas etapas de testes (balanços de massa) que o estabelecimento das condições para avaliação da atividade catalítica é feito. Para que os testes realizados nesta etapa possam ser considerados consistentes, ou seja, isento de desvios ou flutuações operacionais que comprometeriam o desempenho catalítico, além da realização de balanços, as variáveis operacionais devem permanecer constantes e o processo estável. Isso pode ser avaliado através do histórico das variáveis de processo durante os testes e pelo acompanhamento da densidade e presença de H₂S dissolvido no produto.

Para validação dos testes, são estabelecidos limites de aceitação das flutuações das variáveis operacionais. A [Tabela 13](#) resume esses valores para cada uma das principais variáveis monitoradas. Caso haja variações delas durante a realização do balanço, alterações no desempenho catalítico e por consequência nas conversões deverão ocorrer. Isto impacta nas características do produto gerado que não poderá ser considerado como representativo daquele conjunto de variáveis operacionais estabelecidos para corrida.

Tabela 13 – Critérios de aceitação de flutuação das principais variáveis de acompanhamento em unidade piloto.

Variável	Faixa de Aceitação (Valor Desejado)
Vazão de carga	± 5 %
Vazão de H ₂	± 2 %
Vazão de N ₂ da torre <i>stripper</i>	± 5 %
Temperatura interna do reator (pontos no leito catalítico)	± 1 %
Pressão do reator	± 1 %

É feito monitoramento da densidade da carga e do produto no início e no fechamento do período de balanço, assim, é possível verificar a condição global de estabilidade catalítica durante o balanço. Não é aceitável que haja alterações superiores ao erro do instrumento de determinação de densidade (0,0005). Da mesma forma, é preciso garantir que haja remoção, da corrente de produto, do H₂S gerado no processo. Do contrário, a avaliação da função HDS ficaria comprometida.

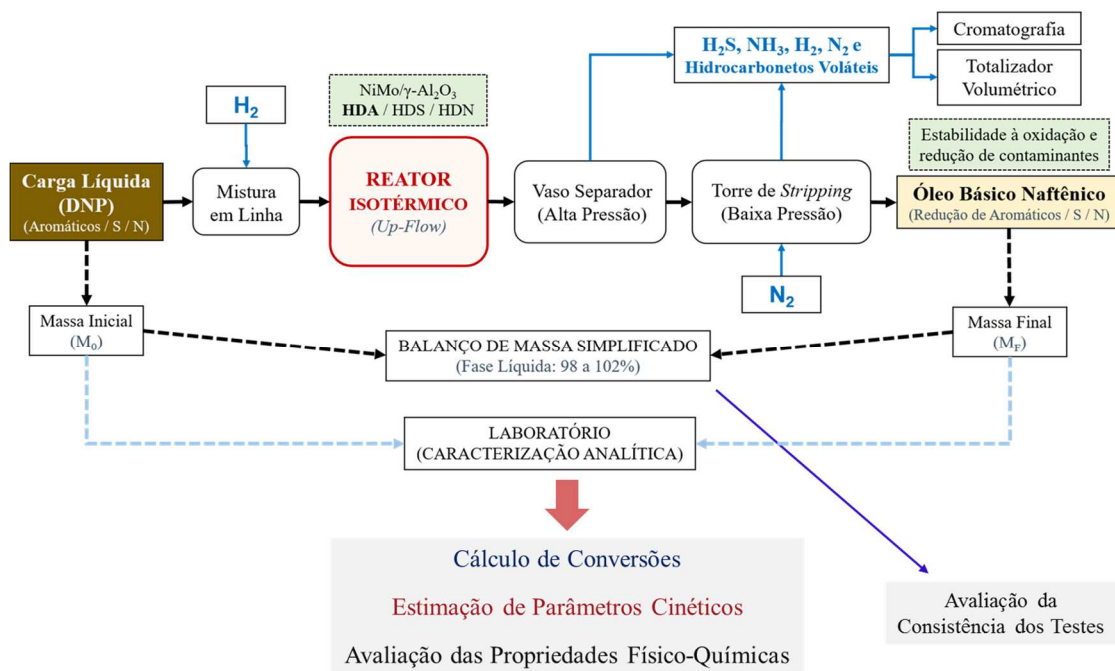


Figura 50 – Diagrama de blocos da unidade piloto, objetivos do processo e balanço de massa simplificado.

A cada nova condição operacional (novas temperaturas) deve-se respeitar um tempo de *hold-up*, ou seja, período a ser cumprido de modo que todo o inventário de carga presente na unidade possa ser renovado, pois do contrário uma parcela de produto resultante da condição anterior estaria sendo enviada para o vaso de produto.

Por último, a unidade é levada à condição de parada, em que a carga de teste é interrompida e substituída por uma carga de limpeza, normalmente querosene de aviação. A temperatura do reator é gradativamente reduzida e um protocolo de interrupção completa da operação é cumprido até que seja possível realizar o descarregamento do catalisador.

A Figura 51 apresenta uma sequência de fotografias relacionadas a algumas das etapas do carregamento dos catalisadores. A Imagem A é do CV sendo pesado em balança analítica. Percebe-se a coloração esverdeada característica de catalisadores a base de NiMo. A Imagem B apresenta a mistura do CV com o carbeto de silício (SiC). A Imagem C é do carregamento da mistura catalisador gasto e SiC no reator da unidade. Percebe-se coloração enegrecida do catalisador gasto recoberto por coque. A Imagem H é representativa de todas as amostras de catalisadores gastos. A Imagem D é uma vista superior do funil de carregamento do reator. Percebe-se que ele mantém o termopoço centralizado. A Imagem E apresenta o final do carregamento com a última camada de areia grossa. A Imagem F mostra uma placa sinterizada acoplada em uma gaxeta para finalização do empacotamento e vedação do reator. A Imagem G indica a finalização do carregamento e aguardo para instalação na unidade. Houve preocupação

em manter o sistema reacional protegido da atmosfera externa. A **Imagem I** apresenta o reator instalado na fornalha de aquecimento pronto para os testes.

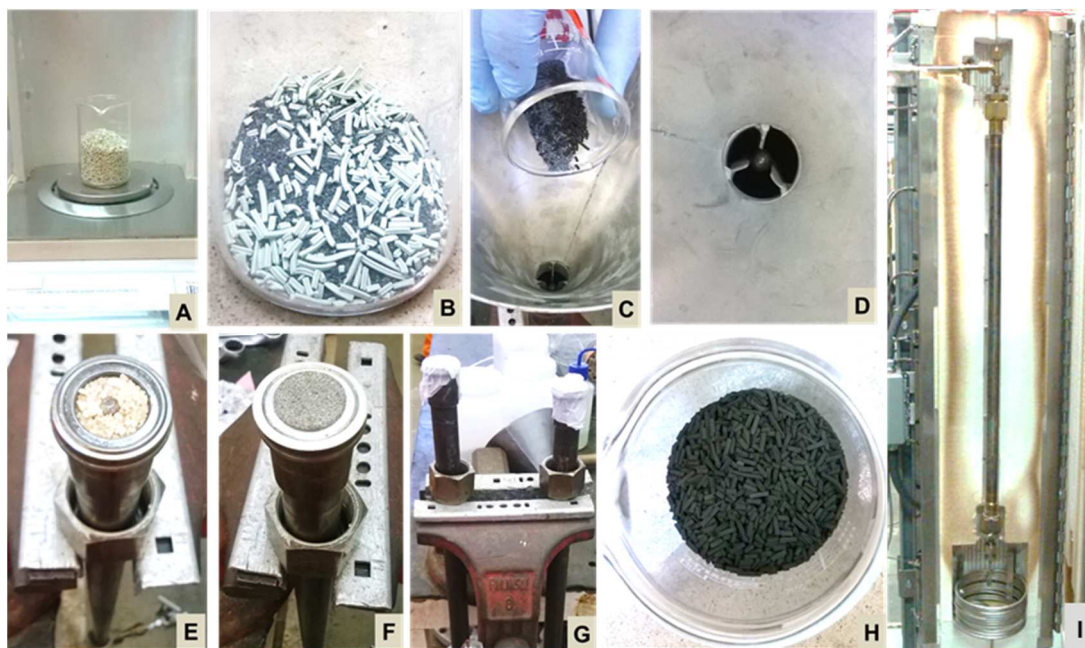


Figura 51 – Imagens de diversas etapas do carregamento dos catalisadores nos reatores da unidade piloto.

3.2.2. Planejamento Experimental

As condições operacionais da unidade industrial estão reunidas na **Tabela 14**. Esses são valores médios baseados no histórico operacional dos últimos 4 anos de operação e restritos às condições praticadas na campanha com a carga de DNP. A definição das variáveis operacionais das corridas em unidade piloto foi baseada nela.

Tabela 14 - Condições operacionais de referência da campanha operacional de DNP da unidade industrial.

Variável de Processo	Valor
WHSV (h^{-1})	0,78
H_2 /Carga (NL/L)	475
Pressão Total (bar)	130
Pressão Parcial de H_2 (bar)	110
Temperatura de Início de Campanha ($^{\circ}\text{C}$) ^a	330 a 340
Temperatura de Final de Campanha ($^{\circ}\text{C}$) ^a	380 a 390

^aWABT. Usa-se uma faixa, pois as temperaturas dos leitos catalíticos dos reatores industrial não são iguais e variavam entre esses limites.

A **Tabela 15** reúne as condições operacionais utilizadas nas corridas em unidade piloto. O planejamento experimental consistiu na manipulação de duas variáveis: o catalisador e a

temperatura. Para cada corrida uma amostra de catalisador foi avaliada em três temperaturas distintas, mantidas as demais condições operacionais.

Tabela 15 – Condições operacionais para as corridas em unidade piloto.

Condições para os Testes	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Carga	DNP	DNP	DNP
Vazão de DNP (mL/min)	0,98	0,98	0,98
Vazão de DNP (g/min)	0,93	0,93	0,93
Vazão de H ₂ (NL/h)	28,03	28,03	28,03
Pressão do Reator (bar)	110	110	110
Temperatura do Reator (°C)	340	360	380

A seguir é detalhado os critérios para seleção das amostras e das condições operacionais das corridas, estabelecendo o vínculo entre os dados da Tabela 14 e Tabela 15.

Seleção das amostras: apenas algumas das amostras de catalisadores foram selecionadas. Adotaram-se critérios como a localização no reator industrial e o tempo de operação. Decidiu-se por selecionar as amostras localizadas nos pontos mais extremos, ou seja, o primeiro leito catalítico (R1L2) e o último (R2L2). Isto aumenta a sensibilidade da avaliação do efeito da localização dos catalisadores nos reatores industrial. Uma vez que o leito (R1L2) foi substituído durante a metade da campanha operacional, uma outra variável estava envolvida. O leito R1L3 também foi selecionado, por ser o leito mais ao topo do primeiro reator industrial remanescente do carregamento original. Desta forma os catalisadores mais extremos e com tempos de operação distintos foram objetos de avaliação juntamente com o CV. A Figura 52 destaca a localização deles no reator industrial. Para caracterização dos catalisadores, todas as amostras foram analisadas.

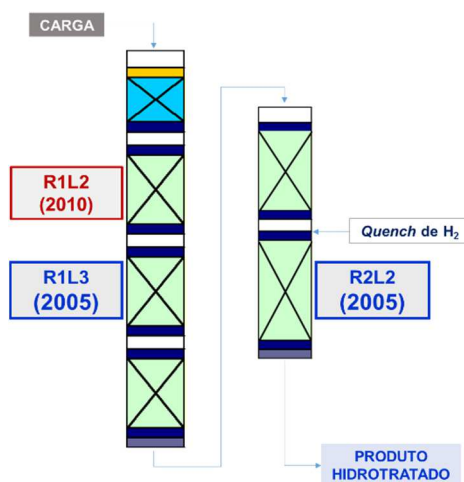


Figura 52 – Localização nos reatores industriais dos catalisadores gastos avaliados em unidade piloto.

Definição da temperatura: três temperaturas distintas são utilizadas para determinação dos parâmetros cinéticos aparente das reações de HDS, HDN e HDA (fator pré-exponencial da equação de Arrhenius e a energia de ativação na forma de $\ln k_0$ e E_{at}/R). As temperaturas escolhidas então dentro da faixa operacional praticada industrialmente, a saber: temperatura aproximada de início de campanha (340°C), temperatura de final de campanha (380°C) e uma intermediária. Quanto maior a diferença entre elas melhor a sensibilidade dos resultados.

Definição da Pressão total e parcial de H₂: As corridas em unidade piloto não fazem uso de corrente gasosa de reciclo, sendo todo o H₂ repostado e apenas H₂ puro é alimentado à unidade. Por isso, a pressão parcial de H₂ e a pressão total se confundem. O critério de pressão parcial foi adotado ao invés de tentar recriar uma corrente representativa de gás de reciclo na pressão total da unidade industrial. Isso seria inviável com a arquitetura da unidade piloto. Desta forma, a pressão total praticada foi a própria pressão parcial de H₂ observada na unidade industrial. Uma implicação é que eventuais efeitos de inibição causados pela presença de H₂S no gás de reciclo não são considerados. Por outro lado, como a cinética do HDS é relativamente rápida, a produção de H₂S no sistema reacional é estabelecida logo após a entrada no leito catalítico. O HDT de lubrificantes não está sujeito a critérios tão rígidos de redução de enxofre como no diesel (o que provocaria aumento da severidade operacional para superar os efeitos de inibição) e os resultados obtidos de desempenho do HDS variaram entre 88 e 99% para o CV.

Definição da Velocidade espacial: reproduziu-se o WHSV percebido na operação da unidade industrial a partir da vazão mássica média do período considerado e massa total de catalisador nos dois reatores.

Definição da Relação H₂/Carga: Adotou-se aquela percebida na operação da unidade industrial no período considerado.

Definição da Massa de catalisador: No caso da unidade piloto, o interesse é gerar o maior volume de produto por balanço de massa de modo a proporcionar quantidade suficiente de amostra de produto para caracterização analítica. Isso é conseguido com a maximização da quantidade carregada de catalisador. Desta forma, reduz-se o tempo de operação. Para nomear e diferenciar as amostras de produtos geradas nas corridas, um identificador foi criado. As seguintes informações em sequência estão presentes nele: amostra, carga, unidade, corrida e temperatura do teste. Essa nomenclatura é simplificada sempre que possível, reduzindo-se apenas à amostra e temperatura (exemplo, CV_340, R1L2_360, etc).

Tabela 16 - Realização experimental das corridas na unidade piloto.

Catalisador (Ano)	Massa Carregada (g) (Volume na Proveta)	Carga ^a (DNP)	UP	Corrida	Condição (°C)	Identificador
CV	71,6942 (93 mL)	Coleta 1	HDT-7	5	340	CV_1.7.5.340
					360	CV_1.7.5.360
					380	CV_1.7.5.380
	71,6940 (99 mL)	Coleta 2	HDT-5	16 (Réplica)	340	CV_2.5.16.340
					360	CV_2.5.16.360
					380	CV_2.5.16.380
R1L2 (2010)	82,9000 (92 mL)	Coleta 2	HDT-5	17	340	R1L2_2.5.17.340
					360	R1L2_2.5.17.360
					380	R1L2_2.5.17.380
R1L3 (2005)	82,8554 (93 mL)	Coleta 1	HDT-5	13	340	R1L3_1.5.13.340
					360	R1L3_1.5.13.360
					380	R1L3_1.5.13.380
R2L2 (2005)	82,9000 (93 mL)	Coleta 2	HDT-5	18	340	R2L2_2.5.18.340
					360	R2L2_2.5.18.360
					380	R2L2_2.5.18.380

^aConsultar anexo B para informações sobre cargas: coleta 1 e 2.

A Tabela 16 elenca todas as corridas realizadas. Além do identificador, outras informações relevantes estão presentes como ano de carregamento de cada amostra no reator industrial, a massa carregada no reator piloto e o volume obtido em proveta previamente ao carregamento (tipo volumétrico). A razão entre esta massa e o volume apresentado fornece a densidade aparente, que é função do grau de compactação ao qual a amostra é submetida quando da realização do procedimento de carregamento.

A fim de se estabelecer uma linha de base para comparação entre os catalisadores gastos e o CV, e sabendo-se que a massa útil de catalisador carregado (isenta de coque) é de fato a variável operacional de interesse que precisa ser controlada nas corridas, as seguintes considerações foram adotadas:

- Os dois primeiros carregamentos de catalisadores na piloto foram feitos simultaneamente com o do CV pelo critério volumétrico (93 mL em proveta de 100 mL). A velocidade de adição de catalisador na proveta juntamente com a frequência e intensidade de vibração proporcionam um grau de acomodamento e disposição

espacial deles que influencia no empacotamento, por isso um único operador executou os procedimentos.

- Aparentemente houve uma diferença sistemática entre as massas obtidas destes 2 catalisadores gastos em relação à do CV. Consultar [Tabela 17](#). Era esperado que houvesse níveis de retenção de coque distintos para cada catalisador a depender de sua posição relativa, tempo de campanha e severidade operacional. À época, ainda sem dados analíticos sobre o teor de coque das amostras, considerou-se que esta diferença era o coque depositado na superfície dos catalisadores gastos. Era uma hipótese a ser considerada para poder estabelecer as condições operacionais das corridas.
- Como a atividade de um sistema catalítico é proporcional à sua massa, foi necessário descontar esta massa adicional (de coque), daquela que seria exclusivamente de catalisador útil, para evitar que a velocidade espacial estipulada na instrução operacional fosse diferente em cada corrida mesmo se mantida a vazão de carga constante. Por isso, considerou-se, naquele momento, que a massa útil de catalisador gasto obtido deveria ser próxima da massa obtida para o CV. A partir disso, nos demais carregamentos, procurou-se reproduzir as massas e volumes obtidos nos carregamentos anteriores.

Tabela 17 – Diferenças de massas dos catalisadores gastos em relação ao CV.

Identificador dos Catalisadores (Cat. Gastos - CV)	Diferença Absoluta de Massa (g) ("coque")	% massa adicional em relação ao CV_1.7.5 ("coque")
R1L2_2.5.17	11,2058	15,63
R1L3_1.5.13 - CV_1.7.5 =	11,1612	15,57
R2L2_2.5.18	11,2858	15,63
CV_1.7.5 - CV_2.5.16 =	0,0002	

Dois são os reflexos das considerações feitas acima:

1. Apenas a massa útil de catalisadores gastos estava sendo levada em conta (ou seja, houve o cuidado em descontar a massa de coque).
2. Possibilidade de utilização das mesmas condições operacionais para cada corrida independentemente do catalisador em uso, já que massas úteis iguais de catalisador haviam sido carregadas em todas as corridas.

Uma complementação desse assunto feita no final da [Seção 4.2](#), onde é relatado que posteriormente foi comprovada variações de massas úteis carregadas apesar dos cuidados e considerações descritas aqui.

A [Tabela 18](#) apresenta os carregamentos de cada uma das corridas realizadas. As diversas alturas de cada camada de material carregado são identificadas. Trata-se de um procedimento que, apesar da padronização no seu planejamento, ainda é muito sensível à técnica e atuação do executante, por isso algumas diferenças podem ser observadas. Por outro lado, buscou-se garantir as alturas mínimas de cada camada de modo a atender às exigências estabelecidas nos procedimentos de carregamento de reator piloto. Isso visa assegurar a máxima atenuação dos fenômenos hidrodinâmicos capazes de comprometer a plena utilização do sistema catalítico quando comparado com o desempenho industrial.

Tabela 18 - Detalhes dos carregamentos do reator piloto (feito no sentido saída-entrada).

Seções	Camadas (mm)	CV ^a	CV ^b	R1L2	R1L3	R2L2
Saída	Areia Grossa	50	50	50	50	50
	Areia Fina	57	60	60	57	60
Leito Catalítico	Catalisador + SiC	492	509	496	510	504
	SiC	172	131	137	136	130
Entrada	Areia Fina	59	80	80	77	79
	Areia Grossa	20	18	25	20	31

^aCorrida 5 / ^bCorrida 16 (Réplica)

3.2.3. Determinação da Atividade Catalítica em Unidade Piloto

A premissa deste trabalho é pautada no levantamento de dados experimentais em unidade piloto e tratamento dos mesmos para obtenção de dados cinéticos aparentes das reações de HDS, HDN e HDA. É adotada uma abordagem cinética para a avaliação do impacto da desativação, na atividade catalítica das reações de HDT.

[Pacheco, \(2008\)](#) fez uso de uma metodologia para causar, deliberadamente, desativação catalítica por deposição de coque em unidade piloto de modo acelerado a fim de reproduzir este fenômeno em um intervalo de tempo muito menor (horas) que aquele observado industrialmente (anos). A metodologia consiste em 3 etapas: avaliação da atividade catalítica inicial; desativação acelerada e por fim, avaliação da atividade catalítica final.

A primeira etapa, avaliação da atividade catalítica inicial, e a terceira etapa, avaliação da atividade catalítica final, foram reproduzidas neste trabalho. Em termos práticos, ambas as

etapas são semelhantes, diferenciando-se apenas pela condição de envelhecimento do catalisador. Uma vez que corridas com CV e catalisadores gastos foram realizadas, essas 2 etapas foram reproduzidas aqui.

A partir da realização de testes em três temperaturas distintas são determinadas as energias de ativação e constantes de velocidade aparentes (de um modelo cinético de lei de potências) das reações de HDA, HDS e HDN, ou seja, obtêm-se dados cinéticos do sistema reacional. A análise destes valores obtidos para os catalisadores gastos e sua comparação com os valores do CV permite estipular a atividade catalítica residual dos catalisadores gastos.

“Dada à complexidade dos mecanismos reacionais do processo de HDT, estes estudos resultam geralmente em modelos cinéticos do tipo Langmuir-Hinshelwood, onde são incorporadas as etapas de adsorção e dessorção dos reagentes e produtos, bem como efeitos inibidores eventualmente presentes. Modelos mais convencionais, que utilizam a Lei de Potência e Lei de Arrhenius, são tradicionalmente empregados para as reações de HDS, HDN e HDA, apresentando bons ajustes aos dados experimentais (por exemplo, Kallinikos et al, 2008, LIU et al. 2008, Owusu-Boakye et al, 2005)”

(Pacheco, 2008)

Para reatores tubulares em regime estacionário, considerando-se fluxo empistonado, a expressão do balanço material pode ser dada pela [Equação 9](#).

Equação 9 – Expressão do balanço material para reatores tubulares em regime estacionário e fluxo empistonado.

$$\tau = C_{ai} \cdot \int_{X_{ai}}^{X_{af}} \frac{dX_a}{(-r_a)}$$

Equação 10 – Tempo espacial.

$$\tau = \frac{1}{WHSV}$$

Adotando-se um modelo para a cinética aparente baseado na Lei de Potência, a expressão da taxa de reação pode ser representada pela [Equação 11](#).

Equação 11 – Lei das potências.

$$(-r_a) = k \cdot (C_a)^n \cdot (C_b)^m$$

Para cada uma das reações de interesse, a [Equação 11](#) pode ser reescrita na forma da [Equação 12](#).

Equação 12 – Lei das potências em termos da pressão parcial de H₂.

$$\frac{d(C_i)}{dt} = k \cdot (C_i)^{n_i} \cdot (P_{H_2})^m$$

Considerando a pressão parcial de hidrogênio constante ao longo do reator e em todo o planejamento experimental, substituindo a Equação 12 na Equação 10 são obtidas as seguintes expressões para a cinética aparente das constantes de cinéticas, representadas pelas Equação 13 e Equação 14.

Equação 13 – Constante cinética de ordem 1.

$$\text{Para } n \text{ igual a } 1 \quad k_i = WHSV \cdot \ln \frac{C_{Ci}}{C_{Pi}}$$

Equação 14 – Constante cinética de ordem n .

$$\text{Para } n \text{ diferente de } 1 \quad k_i = \frac{WHSV}{n_i - 1} \left(\frac{1}{(C_{Pi})^{n_i-1}} - \frac{1}{(C_{Ci})^{n_i-1}} \right)$$

Para determinação da energia de ativação aparente para as reações de HDS, HDN e HDA:

i) Considera-se a Lei de Arrhenius e sua linearização segundo a Equação 15.

Equação 15 – Equação de Arrhenius com índices e linearizada.

$$k_i = k_{0i} \cdot e^{\left(\frac{-E_{ati}}{R.T}\right)} \quad \therefore \quad \ln k_i = \ln k_{0i} - \frac{E_{ati}}{R.T}$$

ii) A partir da caracterização analítica das cargas e produtos (a serem obtidas em 3 condições de temperaturas distintas nas etapas de avaliação catalítica inicial e/ou final) calcula-se os valores das constantes cinéticas aparentes de acordo com as Equação 13 e Equação 14.

iii) Os parâmetros $\ln k_{0i}$ e E_{ati}/R da Equação 15 são estimados (mínimos quadrados).

A modelagem cinética e a determinação de parâmetros a partir de dados experimentais não envolvem equações diferenciais parciais que requeiram abordagem numérica mais complexa para sua resolução.

Uma vez determinada as constantes de velocidade aparentes de todas as amostras de catalisadores para cada uma das funções do HDT, elas são comparadas com a do CV. Desta forma, a redução percentual da atividade catalítica é estabelecida. Quanto maior essa diferença maior a desativação catalítica sofrida pela amostra de catalisador.

Equação 16 – Atividade volumétrica relativa dos catalisadores gastos ao CV.

$$\frac{k_{CV} - k_i}{k_{CV}} (\%)$$

3.3. Métodos Analíticos

Os métodos analíticos utilizados para as análises de caracterização das amostras de cargas e produtos de cada um dos testes e dos catalisadores gastos e CV são apresentadas na Tabela 19. Ao todo foram 19 amostras de produtos, 2 de carga e 7 de catalisadores.

Tabela 19 – Análises realizadas para amostras líquidas (cargas e produtos) e sólidas (catalisadores).

Análise	Método	Onde aplicado
Densidade 20/4°C	ASTM D4052 – 11	Cargas e Produtos
Viscosidade Cinemática a 40°C / 60°C / 100°C	ASTM D445 – 15	Cargas e Produtos
Enxofre Total por Fluorescência no Ultravioleta	ASTM D5453 – 12	Cargas e Produtos
Enxofre Total por Fluorescência de Raios X	ASTM 4294 – 10	Cargas e Produtos
Nitrogênio Total por Quimioluminescência	ASTM D5762 – 02	Cargas e Produtos
Índice de Refração	ASTM D1218 – 12	Cargas e Produtos
Ponto de Fulgor	ASTM D92 – 12b	Cargas e Produtos
Destilação Simulada	ASTM D2887 – 14	Cargas e Produtos
Distribuição de compostos por SFC ^a	PE-4CE-00313 – A	Cargas e Produtos
Determinação de Metais e Silício por AAS e ICP-AES	N-2440	Cargas
Área Superficial Específica	BET	Catalisadores
Distribuição de Tamanho de Poros	BJH	Catalisadores
Diâmetro Médio de Poros	BJH	Catalisadores
Volume Total de Poros Específico	BJH	Catalisadores
Análise Termogravimétrica (TG) em Conjunto com Análise Térmica Diferencial (DTA)	ASTM E1131-08	Catalisadores
Análise por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	ASTM E537	Catalisadores
Análise Elementar (CHNS)	ASTM D5291	Catalisadores
Fluorescência de Raios X (FRX)	ASTM E1621-13	Catalisadores
Difração de Raio-X (DRX)	PE-4CE-00640-F e PE-4CE-00923-0	Catalisadores

^aSupercritical Fluid Chromatography.

Devido à importância da reprodutibilidade dos métodos utilizados neste trabalho, que serviram de balizadores para diversas avaliações e conclusões tratadas no capítulo de resultados e discussões, o conceito de reprodutibilidade, conforme definido pelas normas internacionais ASTM é apresentado a seguir:

“Reproducibility - The difference between two single and independent results, obtained by different operators working in different laboratories on identical test material, would in the long run, in the normal and correct operation of the test method, exceed the following values only in one case in twenty”

(ASTM International)

3.3.1. Densidade 20/4°C (ASTM D4052 - 11)

Utilizou-se densímetro digital do fabricante *Anton Paar*. A amostra de hidrocarboneto é inserida à um tubo oscilatório. A mudança na frequência de oscilação causada pelo acréscimo da massa da amostra, em conjunto com dados de calibração, permite a determinação da densidade. Reprodutibilidade: $R = 0,00050$.

3.3.2. Viscosidade Cinemática (ASTM D445 - 15)

O tempo que um volume fixo de hidrocarboneto leva para escoar através de um tubo capilar de um viscosímetro, calibrado a uma temperatura conhecida e controlada, multiplicado pela constante de calibração do viscosímetro fornece a viscosidade cinemática. Reprodutibilidade (X é a média dos resultados comparados):

$$R = 0,0136.X(\text{mm}^2/\text{s}) \text{ a } 40^\circ\text{C}$$

$$R = 0,0190.X(\text{mm}^2/\text{s}) \text{ a } 100^\circ\text{C}$$

3.3.3. Enxofre Total por Fluorescência no Ultravioleta (ASTM D5453 - 12)

A amostra de hidrocarboneto é submetida à combustão e o todo o enxofre presente é convertido a SO_2 . Após remoção da água, o SO_2 é exposto à radiação no UV, excitando-o. Ao retorna ao seu estado fundamental a energia liberada na forma de luz é detectada e o sinal gerado permite a quantificação do teor total de S. Reprodutibilidade:

$$\text{Concentração inferior a } 400 \text{ mg/kg. } R = 0,5797.X^{0,75}; X \text{ em mg/kg.}$$

$$\text{Concentração superior a } 400\text{mg/kg: } R = 0,1267.X; X \text{ em mg/kg.}$$

3.3.4. Enxofre Total por Fluorescência de Raios X (ASTM 4294 - 10)

A amostra é exposta a um feixe de raio-X. A medida da intensidade do raio-X característico emitido pelo enxofre excitado é utilizada para quantificação do enxofre total a partir de uma curva de calibração. Utiliza-se um analisador de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Reprodutibilidade: $R = 1,9182.X^{0,6446}$; X em mg/kg.

3.3.5. Nitrogênio Total por Quimioluminescência (ASTM D5762 - 02)

A amostra de hidrocarboneto é queimada para produção de NO. Posteriormente o NO reage com O₃ sendo convertido a NO₂. Durante a reação, o NO₂ é levado a um estado excitado, que ao retornar ao estado fundamental libera energia na forma de luz. Essa energia emitida durante a reação é utilizada para determinação do teor total de N. Reprodutibilidade: $R = 0,266.X$; X em µg/g.

3.3.6. Índice de Refração (ASTM D1218 - 12)

A medição do IR é feita através de um refratômetro digital de alta resolução com controle da temperatura do prisma (onde a amostra é acondicionada) e baseia-se na medida da propriedade ótica da amostra a partir do ângulo crítico ou ângulo limite de reflexão. Reprodutibilidade: $R = 0,0005$

3.3.7. Ponto de Fulgor (ASTM D92 - 12b)

Um volume de aproximadamente 70 mL de amostra de hidrocarboneto é rapidamente aquecido até próximo do ponto de fulgor. Ao aproximar-se do ponto de fulgor, o aumento de temperatura se dá em uma taxa lenta e constante. De tempos em tempos uma chama cruza a superfície onde está contida a amostra. Aquela temperatura que ocasionar uma queima momentânea do vapor produzido pela amostra àquela temperatura é o ponto de fulgor. Esse ensaio é realizado em vaso aberto Cleveland. Reprodutibilidade: 18°C

3.3.8. Destilação Simulada (ASTM D2887 - 14)

A determinação da distribuição de pontos de ebulição é feita através de cromatografia gasosa simulando-se um processo de destilação. É gerada uma curva semelhante àquela pelo método convencional PEV (pontos de ebulição verdadeiros). Os componentes da amostra eluem da coluna cromatográfica em ordem crescente de ponto de ebulição e é feita comparação com uma curva de calibração que relaciona tempos de retenção com pontos de ebulição.

Reprodutibilidade:

PIE: $R = 7,67^{\circ}\text{C}$

Percentual vaporizado de 5 – 95%: $R = 0,00449.(X(^{\circ}\text{C})+500)$

PFE: $R = 7,63^{\circ}\text{C}$

3.3.9. Distribuição de compostos por Cromatografia em Fluido Supercrítico (PE-4CE-00313-A)

A amostra é analisada por cromatografia e faz uso de CO_2 supercrítico como fase móvel para separação de misturas de alto peso molecular. São determinados os hidrocarbonetos saturados, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos e poliaromáticos. Utilizou-se cromatógrafo a fluido supercrítico HP, modelo G1205A, com detector HP de ionização por chama de hidrogênio (FID) e detector ultravioleta-visível modelo HP 1050. Reprodutibilidade:

Compostos saturados: $R = 0,013.X$ (% m/m)

Monoaromáticos: $R = 0,006.X$ (% m/m)

Diaromáticos: $R = 0,006.X$ (% m/m)

Triaromáticos: $R = 0,003.X$ (% m/m)

Poliaromáticos: $R = 0,007.X$ (% m/m)

3.3.10. Determinação de Metais e Silício pelas Técnicas de AAS e ICP-AES (N-2440)

A determinação de metais e silício em petróleo e derivados é feita pelas técnicas de espectrometria de absorção atômica com chama (AAS) para concentrações superiores a 1 mg/kg e espectrometria de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) para concentrações inferiores a 1 mg/kg. A norma utilizada é a N-2440, que é baseada nas normas internacionais ASTM D-5184, 5708 e 5863.

A amostra é incinerada e as cinzas obtidas são mineralizadas. A solução aquosa resultante é analisada por AAS e ICP-AES. Para determinar Si é efetuada fusão das cinzas.

3.3.11. *Análise Termogravimétrica (ASTM E1131-08)*

A termogravimetria (TG) mede a variação de massa da amostra em certo domínio de temperatura em um determinado tempo transcorrido. É realizada em ambiente de temperatura e atmosfera controladas (seja ela redutora, oxidante, etc) produzindo-se um perfil de variação de massa ao longo da faixa de temperatura estudada. É comum que seja feito processamento desta curva gerada produzindo-se outra que é o resultado da derivada da primeira, o que facilita a identificação das zonas onde a taxa de perda de massa é mais acentuada, indicando as temperaturas inicial, máxima (Pico) e final do processo. A área dessa curva é diretamente proporcional à variação de massa. Nos experimentos realizados, a faixa de temperatura adotada foi da condição ambiente até 700°C, faixa essa adequada para oxidação de depósitos orgânicos de catalisadores de HDT. A literatura indica temperaturas em torno de 425°C como típicas de uma zona de expressiva perda de massa da amostra e onde a taxa dessa perda de massa em um ensaio de TGO é máxima (Vogelaar, *et al.*, 2010). Os resultados experimentais deste trabalho corroboraram com essa informação da literatura e, além disso, também demonstram que reduzidíssimas perdas de massa foram obtidas próximas a 700°C, indicando que o domínio de temperatura escolhido foi de fato apropriado.

Neste estudo, fez-se uso de atmosfera oxidante (TGO) na presença de ar sintético para permitir a ocorrência da oxidação do coque depositado na superfície dos catalisadores gastos. Para garantir renovação da atmosfera no equipamento uma vazão de ar de 100 mL/min foi estabelecida. A taxa de aquecimento foi controlada em 20°C/min. Barman, *et al.*, (1997) afirmam que taxas de aquecimento de 10, 20 e 30°C/min são estatisticamente invariante na determinação do teor de coque por TGO em amostra de NiMo/ γ -Al₂O₃ usadas em HDT de resíduos. Cerca de apenas 10 mg de amostra foi consumida e o instrumento disponível para realização da análise foi o analisador termogravimétrico modelo SDT Q600 da TA Instruments. Como referência tem-se a norma ASTM E1131-08, *Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry*, além de padrões internos Petrobras, a saber: PE-4CE-00711-0, Operação Básica do Analisador Térmico Simultâneo SDT Q600 TA Instruments; PE-4CE-00457-B, Estabilidade Térmica de Depósitos por Termogravimetria; e PE-4CE-00415-B, Estabilidade Térmica de Materiais por Termogravimetria.

Amostras mais adensadas se decompõem com maior dificuldade, elevando as temperaturas de perda de massa. Taxas de aquecimento elevadas podem afetar as curvas

termogravimétrica deslocando as perdas de massa para temperaturas maiores. Reprodutibilidade: $R = 0,03.X$; X em % m/m.

3.3.12. Análise Térmica Diferencial (ASTM E1131-08)

Durante uma análise térmica certos processos podem ocorrer sem estarem associados a variações de massa, tais como fusão, cristalização, amolecimento e algumas transições no estado sólido. Neste caso, obrigatoriamente ocorrem variações energéticas que podem ser mensuradas pela análise térmica diferencial e análise calorimétrica diferencial de varredura, esta última abordada na Seção 3.3.13 logo a seguir.

“Trata-se de uma análise que mede a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência em função da temperatura, quando a substância e a referência são submetidas a um processo térmico controlado. A amostra a analisar e um material inerte de referência (usualmente α -alumina) são aquecidos segundo um protocolo. Se houver reação, observa-se uma diferença de temperatura entre a amostra e a referência. Assim, quando ocorre uma mudança endotérmica, como uma fusão ou desidratação, a amostra fica em uma temperatura mais baixa do que a do material de referência. Esta condição é transitória porque, quando a reação se completa, a amostra atinge novamente a mesma temperatura da referência”

(Vogel, 2011).

Essa análise é realizada em conjunto com a análise termogravimétrica descrita na seção acima (Seção 3.3.11), assim, compartilhando-se do mesmo *aparatus* experimental.

3.3.13. Análise Calorimetria Diferencial de Varredura (ASTM E537)

Para que haja aprofundamento na interpretação dos dados gerados (da natureza do coque depositado nos catalisadores), o ensaio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foi também selecionado. Por essa técnica pode-se mensurar variações de energia, absorvida ou liberada pela amostra em comparação a um material de referência. Assim, pode-se verificar qualquer fenômeno que envolva transferência de calor, desde transformações de natureza física ou química da amostra tais como mudanças ou transições de fases (modificações de estruturas cristalinas, sublimação, ebulição, fusão, etc) até reações químicas (decomposição, dissociação, desidratação, etc).

O experimento é conduzido sob uma programação controlada de temperatura, em atmosfera oxidante com ar atmosférico. A faixa de temperatura utilizada foi da atmosférica até 700°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min e 10 mg de amostra através de analisador calorimétrico modelo 823 da Mettler. Como referência tem-se a norma, ASTM E537, *Standard Test Method for the Thermal Stability of Chemicals by Differential Scanning Calorimetry*.

3.3.14. Análise Elementar, CHNS (ASTM D5291)

A análise elementar (CHNS) é uma análise quantitativa que pode ser utilizada para determinar os teores dos elementos carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre presentes em depósitos em catalisadores gastos.

Utilizou-se o equipamento *Flash 2000, Thermo*. Como referência tem-se a ASTM D5291 – *Standard Test Method for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants*. Os produtos de combustão da amostra (CO₂, H₂O, SO₂ e NO₂ reduzido a N₂ em contato com cobre metálico) são quantificados por cromatografia. Reprodutibilidade: 0,03.X; X em % m/m.

3.3.15. Propriedades Texturais dos Catalisadores (métodos BET e BJH)

As propriedades texturais de interesse são: área superficial específica (ASE), volume total de poros específico (VTPE), diâmetro médio de poros (DMP) e distribuição de tamanhos de poros (DTP). Elas foram determinadas por adsorção / dessorção de N₂ à temperatura de -195,850°C. As isotermas foram obtidas no equipamento TriStar 3000, da *Micromeritics*, entre a faixa de pressões relativas (P/P₀) de 0,06 até 0,99.

Os valores de ASE foram calculados de acordo com a equação de Brunauer, Emmet e Teller (BET) na faixa de P/P₀ de 0,06 a 0,20. Os catalisadores apresentaram histerese do tipo IV a partir de P/P₀ > 0,60 (o que é esperado para os catalisadores de HDR). Conforme orientado por Teixeira, *et al.*, (2001) apud Pacheco, (2008), utiliza-se das curvas de dessorção via equação de Barrett, Joyner e Halenda (BJH) para determinação das propriedades VTPE e DTP (cobrindo-se a faixa de poros de 20 a 600 Å). Por fim o DMP foi calculado pela expressão $4V/A$; sendo V o VTPE (BJH) e A a ASE (BJH). As amostras foram previamente tratadas sob vácuo a 110°C por 16 h, na estação de pré-tratamento VacPrep 062, da *Micromeritics*.

Na revisão bibliográfica de Luna, (2007) são detalhados os métodos e equações para determinação dessas propriedades. Reprodutibilidade:

$$\text{ASE: } R = 4\%$$

VTP: R = 3%

DMP: R = 3%

3.3.16. *Fluorescência de Raios X, FRX (ASTM E1621-13)*

A espectrometria de fluorescência de raios X é uma técnica analítica baseada na medida de emissões de raios X de energias características de átomos que foram excitados nos seus orbitais mais internos ($9 \leq Z \leq 82$). Uma vez corrigidas das interferências dos outros elementos da matriz, a intensidade de emissão é correlacionada com a concentração do elemento que a gerou.

As amostras são cominuídas em moinho automatizado até que suas partículas sejam inferiores a 74 μm . Em seguida, 4,5000 g de amostra moída é intimamente misturada com 0,5000 g de cera Hoechst micropulverizada e prensadas a 15 ton/in² por 60 s (o fundo do molde é preenchido com 3,0 g de ácido bórico para dar estabilidade mecânica à pastilha final). A pastilha é analisada em um espectrômetro de fluorescência de raios X Axios Maxx, da PANalytical, configurado com os canais analíticos resumidos na Tabela 20. Como referência tem-se a norma, ASTM E1621-13, *Standard Guide for Elemental Analysis by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry*.

Tabela 20 - Configurações dos canais instrumentais do espectrômetro Axios Maxx.

Elementos	Cristal	Colimador, μm	Detector	Filtro, μm	Tensão, kV	Corrente, mA
F-Mg, Mn-Se	PX1	550	Fluxo	Não	25	160
Al, Br	PE 002-C	550	Fluxo	Não	25	160
Si, Rb	PE 002-C	550	Fluxo	Não	25	160
P-Cl, Zr-Ru	Ge 111-C	550	Fluxo	Não	25	160
K-V, In-Ce	LIF 200	150	Fluxo	Não	25	160
V-Cu, Pr-W	LIF 220	150	Duplex	Não	50	80
Zn-Rb, Re-U	LIF 220	150	Cintilação	Al, 200	60	66
Kr-Tc, Ra-Am	LIF 220	150	Cintilação	Al, 750	60	66
Nb-I	LIF 200	150	Cintilação	Latão, 400	60	66
Mo-I	LIF 220	150	Cintilação	Não	60	66
Te-Ce	LIF 220	150	Cintilação	Não	60	66

3.3.17. Difração de Raios X, DRX (PE-4CE-00640-F e PE-4CE-00923-0)

Na difração de raios X a radiação espalhada em fase pelos elétrons de um conjunto de átomos traz informações acerca da estrutura cristalina do material.

Os difratogramas de raios X são obtidos em um difratômetro de raios X X'Pert Pro, da PANalytical, equipado com tubo de cobre (40 kV, 35 mA), monocromador de grafite e detector X'Celerator. Os difratogramas são coletados em um intervalo angular de varredura em 2θ de 7 a 70°, com passo angular de 0,02°. É utilizado um banco de dados de estruturas cristalinas do ICDD PDF-2 para a interpretação dos difratogramas de raios X.

Como referência tem-se as normas internas PE-4CE-00640-F, Operação e Obtenção de Difratogramas no Difratômetro de Raios-X Modelo Xpert Pro, e PE-4CE-00923-0, Identificação de Compostos Cristalinos por Difração de Raio-X.

4. Resultados e Discussões

Inicialmente são apresentados os resultados individualizados por amostra de catalisador avaliado em unidade piloto na Seção 4.1. comparando-se as propriedades físico-químicas das amostras de carga e produtos em 3 temperaturas: 340°C, 360°C e 380°C. Também são obtidos os parâmetros cinéticos aparentes. Ver esquema na Figura 53.

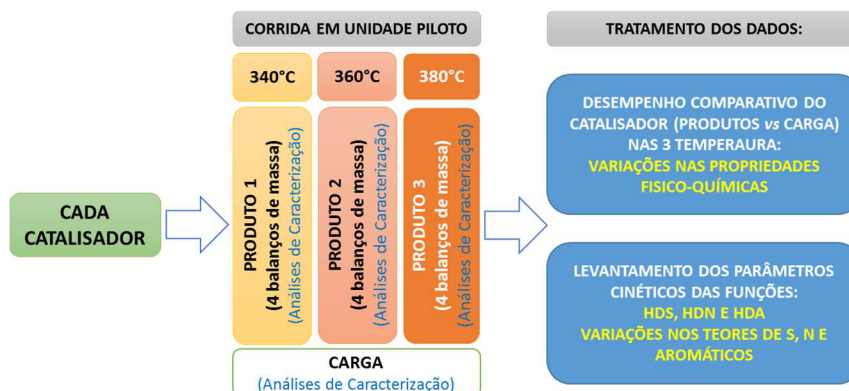


Figura 53 – Organização dos resultados gerados por cada catalisador avaliado em unidade piloto.

Posteriormente, os resultados comparativos de todas as corridas são apresentados na Seção 4.2. Os catalisadores gastos são comparados entre si e com o CV para cada condição de temperatura. O objetivo é comparar o desempenho entre os catalisadores quando submetidos a condições equivalentes nos testes em unidade piloto, de acordo com a Figura 54.

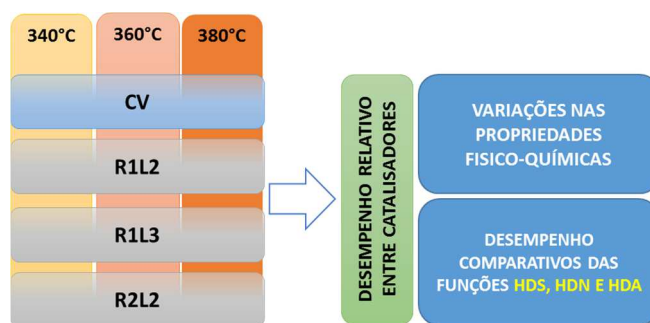


Figura 54 - Organização dos resultados por temperatura, comparativo de todos os catalisadores avaliados.

Por fim, os resultados das análises de caracterização dos catalisadores são discutidos na Seção 4.3. Busca-se estabelecer relações destes resultados com aqueles obtidos nas corridas em unidade piloto, para elucidação das causas da desativação catalítica.

Resultados complementares são apresentados no Anexo B (avaliação do grau de similaridade entre 2 amostras de carga coletadas em momentos distintos) e no Anexo C (discussão das réplicas das corridas com o CV para avaliar a condição de aferição da piloto).

4.1. Resultados de Unidade Piloto por Catalisador

Nesta seção os resultados de cada catalisador são apresentados nas 3 temperaturas em que os experimentos foram realizados. As conversões das reações de HDA, HDN e HDS juntamente com algumas das propriedades físico-químicas dos produtos gerados são discutidas. A consistência desses resultados é avaliada a partir das expectativas e conhecimento sobre o processo de HDT de lubrificantes. Alguns deles são confrontados entre si, observando-se suas tendências, comportamentos e correlações. É feita estimativa dos parâmetros cinéticos aparentes para cada reação, e por último, é verificada a estabilidade da temperatura durante as corridas, já que o processo de HDT é muito sensível à essa variável operacional.

4.1.1. Catalisador CV

Os resultados mais relevantes das corridas com o CV são apresentados e discutidos. Trata-se do catalisador virgem representativo daquele usado na unidade industrial.

Uma vez que as réplicas com o CV geraram produtos equivalentes conforme os critérios abordados no Anexo C, os resultados das médias das 2 corridas realizadas com o CV são adotados como valores representativos deste catalisador. Desta forma, pode-se simplificar a nomenclatura para cada produto gerado nestas corridas conforme estabelecido na Tabela 16, em que CV_340 significa a média dos resultados dos produtos CV_1.7.5.340 e CV_2.5.16.340, estendendo-se para os demais produtos deste catalisador nas temperaturas de 360°C (CV_360) e 380°C (CV_380).

Excepcionalmente para o CV a avaliação da estabilidade da temperatura durante os testes está incluída no Anexo C, onde é atestada a estabilidade. O mesmo também foi observado para as demais variáveis operacionais.

A Tabela 21 reúne os principais resultados de caracterização analítica dos 3 produtos gerados pelo catalisador CV. Nela, também são apresentadas as conversões em termos das funções HDA, HDN e HDS. Também são apresentadas algumas propriedades na forma de variações (carga - produtos), a saber: $\Delta d_{20/4^\circ\text{C}}$, ΔIR , $\Delta \mu$ (40°C) e variação do ponto de fulgor, de modo a facilitar a visualização da magnitude de alteração das propriedades provocadas pelo catalisador nas diversas condições operacionais impostas nos testes.

Os valores das reprodutibilidades dos métodos analíticos utilizados, conforme preconizado nas respectivas normas ASTM, foram calculados para cada resultado da carga e dos produtos. Uma vez que todas as relações apresentadas nesta seção são do tipo diferença,

tem-se que fazer uso de cálculos de incertezas combinadas ou propagadas, conforme as expressões descritas na [Equação 17](#):

Equação 17 – Expressão para o cálculo das incertezas combinadas ou propagadas para relação funcional de soma ou diferença de grandezas de entrada (a e b) (Togino, *et al.*, 2009).

$$\bar{R} = \bar{a} \pm \bar{b} \rightarrow (\sigma_{\bar{R}})^2 = (\sigma_{\bar{a}})^2 + (\sigma_{\bar{b}})^2$$

Equação 18 - Expressão para o cálculo das incertezas combinadas ou propagadas para relação funcional de produto ou quociente de grandezas de entrada (a e b) (Togino, *et al.*, 2009).

$$\bar{R} = \bar{a} \cdot \bar{b} \rightarrow \bar{R} = \frac{\bar{a}}{\bar{b}} \rightarrow \left(\frac{\sigma_{\bar{R}}}{\bar{R}}\right)^2 = \left(\frac{\sigma_{\bar{a}}}{\bar{a}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\bar{b}}}{\bar{b}}\right)^2$$

Tendo em vista que dois métodos distintos para determinação de enxofre total estavam disponíveis e puderam ser utilizados, as nomenclaturas HDS 1 e HDS 2 são adotadas, designando as conversões de enxofre total dos produtos em relação à carga através dos métodos de Enxofre Total por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (utilizada no acompanhamento da unidade industrial) e Enxofre Total por Fluorescência no Ultravioleta (técnica normalmente utilizada no acompanhamento de unidade piloto), respectivamente.

Tabela 21 – Resultados condensados do catalisador CV.

Amostra	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
	$\Delta d_{20/4^\circ\text{C}}$ (g/mL)		$\Delta \text{IR a } 70^\circ\text{C}$		$\Delta \mu$ (mm ² /s) 40°C		Ponto de Fulgor (°C)	
CV_340	0,0163	± 0,0007	0,0041	± 0,0007	105,25	± 4,134	53,75	± 25,5
CV_360	0,0206	± 0,0007	0,0066	± 0,0007	139,600	± 3,916	76,75	± 25,5
CV_380	0,0302	± 0,0007	0,0113	± 0,0007	200,800	± 3,644	118,25	± 25,5
	HDS 1 (%)		HDS 2 (%)		HDN (%)		HDA SFC (%)	
CV_340	88,5	± 9,9	88,0	± 12,8	58,5	± 28,8	10,6	± 0,9
CV_360	96,6	± 9,6	96,6	± 12,7	78,7	± 27,2	16,2	± 0,9
CV_380	99,4	± 9,6	99,4	± 12,7	93,8	± 26,7	22,5	± 0,9

A densidade é o resultado global das transformações químicas provocadas pelo processo de HDT. Quanto mais severo for o processo, maiores serão as transformações a nível molecular e conseqüentemente maior a redução da densidade do produto em relação a carga. Devido à importância e visão geral fornecida pela densidade dos produtos, um gráfico de barras das variações de densidades é apresentado na [Figura 55](#). Conforme esperado, à medida que houve aumento da severidade operacional (aumento da temperatura), houve maior redução da

densidade. Isto reflete em transformações impostas à carga mais pronunciadas. Os resultados são diferenciados entre si, uma vez que não há interseções entre as barras de erros.

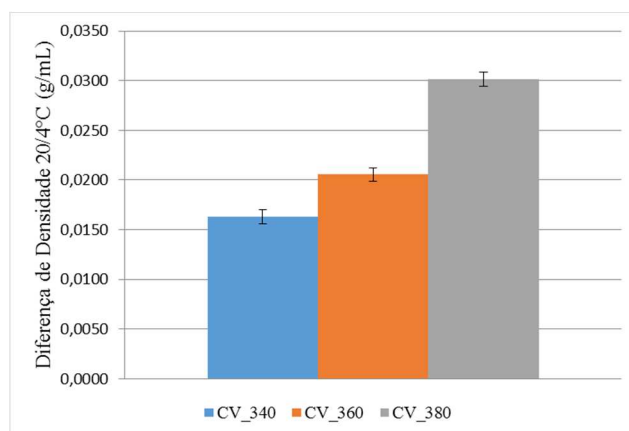


Figura 55 – Comparativo das variações de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ para cada condição de temperatura do CV.

O IR está relacionado à refratariedade da amostra, sendo associado à presença de hidrocarbonetos aromáticos cuja dificuldade de hidrogenação é relativamente maior em comparação com outras classes de hidrocarbonetos. Especificamente para o HDT de lubrificantes, em que as variáveis operacionais e o sistema catalítico são selecionados para prover seletividade para o HDA (elevadíssima P_{pH_2} e catalisador mais hidrogenante, NiMo/Al₂O₃), as variações no IR refletem a saturação de aromáticos. Isso significa que o IR é muito mais sensível às transformações químicas resultantes do HDA do que as do HDN e HDS que correm em paralelo. O IR é reportado em trabalhos específicos para redução de aromáticos de lubrificantes, seja rota HDT ou extração por solvente, como uma propriedade de grande interesse. Espada, *et al.*, (2008) desenvolveram e validaram modelos com testes em unidade piloto cujo os objetivos eram a predição do IR e rendimentos de refinado (lubrificantes) via rota solvente. Ainda sobre a sensibilidade do IR com a saturação de aromáticos Sharma, *et al.*, (2008) concluíram que uma relação linear entre o IR dos óleos básicos lubrificantes e o teor de carbono aromáticos foi encontrada ($R^2 = 0,98$), sendo o IR aumentado quanto maior for a quantidade de carbono aromático e a razão C/H, este último maior para a classe dos hidrocarbonetos aromático do que para os naftênicos ou parafínicos. Para demonstrar o vínculo do IR com o HDA no presente trabalho, a Figura 56 apresenta as curvas de conversão de HDA, HDN e HDS versus ΔIR . A regressão linear, através do coeficiente de correlação, evidencia melhor ajuste para o HDA, seguido do HDN e HDS.

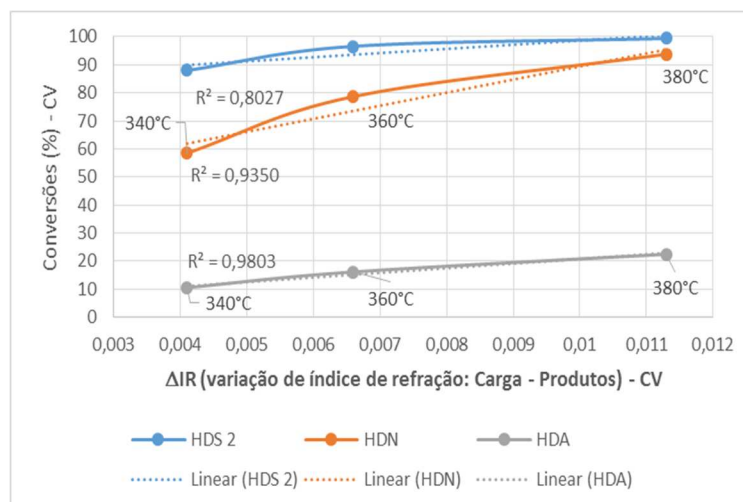


Figura 56 – Ajuste linear entre Conversões HDA, HDN e HDS versus ΔIR .

Devido aos efeitos discutidos do HDT nas propriedades $d_{20/4^{\circ}C}$ e IR, e uma vez que as reações de HDA, HDN e HDS englobam todas as reações de saturação de aromáticos, remoção de nitrogênio e enxofre, essas propriedades fornecem informações úteis para avaliação do desempenho do HDT (além da facilidade e rapidez em suas execuções) apesar do caráter simplista que em um primeiro momento elas pareçam ter.

Para verificar a consistência dos resultados, fez-se um gráfico do $\Delta d_{20/4^{\circ}C}$ contra o ΔIR , nas três condições de temperaturas das corridas. Ver [Figura 57](#).

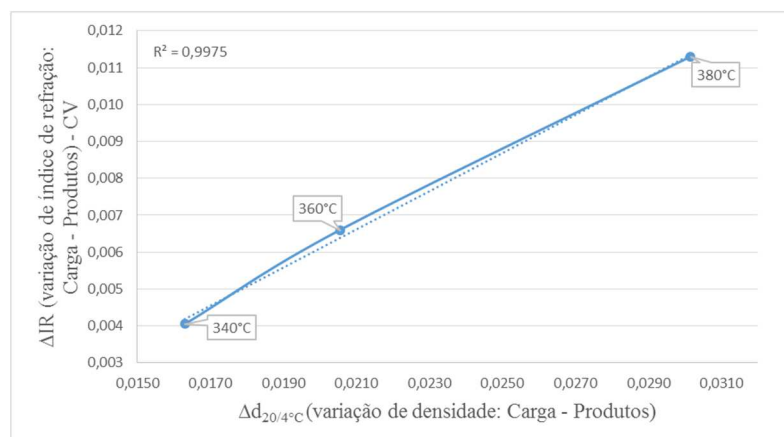


Figura 57 – Variação do IR versus variação de $d_{20/4^{\circ}C}$ e ajuste via regressão linear.

Houve ajuste linear entre as propriedades ($R^2 = 0,9975$). Isto é um indicativo de que há consistência entre os dados, conferindo maior credibilidade aos resultados analíticos. Pode-se observar também que apesar dos incrementos equivalentes de temperatura entre os 3 pontos (20°C), as diferenças das propriedades do produto a 380°C em relação ao de 360°C são maiores do que entre os produtos a 360°C e 340°C. Isto é resultado de taxas de reações mais elevadas

em temperaturas maiores. Este comportamento pode ser observado em todas as demais propriedades analisadas.

Caso a pressão parcial de H₂ não fosse elevada o suficiente, pelo menos na ordem de algumas dezenas de bar, os resultados apresentados nas [Figura 55](#) e [Figura 57](#) provavelmente seriam diferentes. As reduções dessas duas propriedades seriam muito menos expressivas e a correlação entre elas poderia até não existir. Reduções na densidade, se fossem diferenciadas entre si (sem interseção das barras de erro), seriam consequências principal do HDS, cuja rota reacional geralmente envolve hidrogenólise direta (C-S), por isso menos dependente da pressão parcial de H₂. Por outro lado, o IR seria muito menos sensível ao processo.

A viscosidade é uma propriedade relacionada com a lubrificidade e utilizada como um dos critérios para enquadramento dos óleos básicos lubrificantes naftênicos e o ponto de fulgor é um dos critérios relacionados à segurança, conforme [Tabela 4](#). $\Delta\mu$ superior a 126,050 mm²/s sobreespecifica o produto e inferior a 111,050 mm²/s não especifica. Na condição de 340°C não houve enquadramento dessa propriedade e em 360°C e 380°C houve sobreespecificação. A redução do ponto de fulgor se superior a 26°C não especifica o produto. Em todas as condições não houve especificação, sendo necessário ajuste do produto em torre de retificação da seção de retificação e secagem de óleos hidrogenados.

A seguir são apresentados os resultados de conversão de HDS, HDN e HDA em um mesmo gráfico para comparação direta do desempenho do catalisador nas suas diversas funções ([Figura 58](#)). Os valores são apresentados sem as barras de erros para evitar poluição do gráfico e facilitar sua leitura. Além disso, os erros calculados pelas normas ASTM são relativamente elevados, na ordem 10 a 30%, tornando muitos dos resultados equivalentes entre si. Porém, isso não impediu que a análise comparativa dos resultados pudesse ser feita. As conversões para HDS, independentemente do método analítico utilizado para medição do teor total de enxofre nas amostras de produtos, apresentaram resultados muito semelhantes, ao ponto que houve sobreposição das curvas. Isto é mais um indicativo que corrobora com a consistência e credibilidade dos resultados dos valores centrais apresentados. Aliado a isso, os máximos erros da unidade piloto quantificados por [Pedrini, et al., \(2015\)](#) (consultar [Anexo C](#)) são de $\pm 2,2$ para as conversões de HDS e $\pm 10,7$ para HDN, valores inferiores ao do método; e de $\pm 8,2$ para HDA, neste caso superior ao do método.

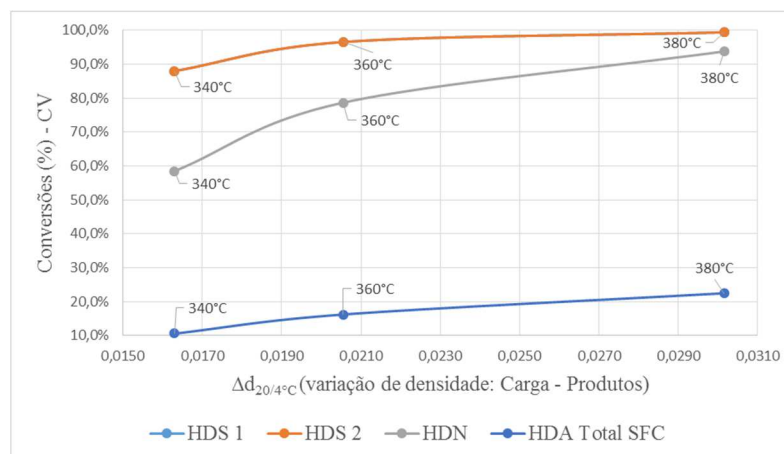


Figura 58 – Desempenhos em termos de HDS, HDN e HDA para cada condição de temperatura do CV.

A Figura 58 explicita a facilidade de ocorrência do HDS em comparação ao HDN. Para a primeira condição (340°C), atingiram-se conversões de aproximadamente 88% para o HDS e de 58% para o HDN. Essa característica permanece nos outros 2 pontos de maior severidade operacional (360°C e 380°C), no entanto há estreitamento desta diferença. Na terceira condição ambas atingem valores acima de 90% de conversão, com o HDS chegando a 99%. Essas diferenças entre o HDN e o HDS é resultado dos mecanismos de cada reação. É esperado que a cinética do HDN seja mais lenta que a do HDS. O HDN é governado por mecanismos reacionais mais complexos que envolve uma etapa de hidrogenação antes da ocorrência da hidrogenólise da ligação (C-N). Compostos nitrogenados poliaromáticos podem apresentar taxas de dessorção muito menores que aquelas observadas para as demais reações em curso (Vogelaar, *et al.*, 2010; Furimsky, *et al.*, 1999). Os intermediários hidrogenados contendo nitrogênio apresentam caráter básico ainda mais elevado que o composto de origem na carga, isso aumenta a inibição causada por eles e diminui a capacidade hydrogenante do catalisador (Furimsky, *et al.*, 2010). É compreensível, então, que o HDS tenha apresentado melhor desempenho, muito embora ainda sujeito à inibição pelos nitrogenados e até pelo H₂S produzido. Essa inibição causada por compostos nitrogenados diminui com temperaturas mais elevadas já que a força de adsorção é inversamente proporcional, o que explicaria em parte a menor diferença entre as conversões de HDS e HDN a 380°C, e o HDS próximo de 100%.

O HDA é o resultado de um conjunto de reações paralelas e consecutivas dos diversos compostos aromáticos presentes na carga, desde os poliaromáticos até os monoaromáticos. É feita uma estratificação em termos das famílias de mono, di, tri e aromáticos totais. Os resultados de conversão de compostos saturados estão inclusos. Consulta Figura 59.

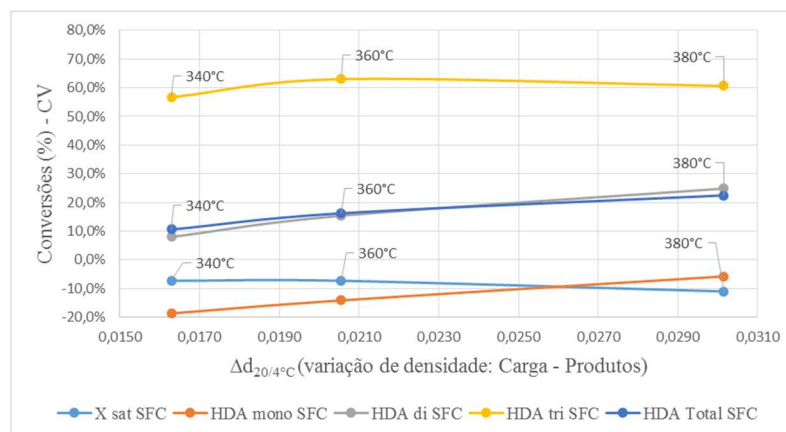


Figura 59 - Conversão de hidrocarbonetos saturados (X sat) e da função HDA estratificada em mono, di, triaromáticos e aromáticos totais para cada condição de temperatura do CV.

É constatada produção de compostos saturados, resultado da saturação completa de espécies aromáticas via reações de hidrogenação catalítica. A respeito de parte da escala de conversões com valores negativos, alguns esclarecimentos. Algumas espécies foram exclusivamente consumidas à medida que houve avanço no processo, enquanto outras foram produzidas, como é o caso dos compostos poliaromáticos e saturados, nesta ordem. Na faixa de valores negativos da escala do eixo das ordenadas, as curvas compreendidas nessa região podem ser entendidas como geração, ou seja, há maior quantidade daquela família de hidrocarboneto nos produtos do que na carga, daí os valores negativos. Ainda nesta região, quanto às curvas com inclinações positivas, significa diminuição da quantidade excedente daquela espécie em comparação com a carga, todavia ainda permanecendo maior. As inclinações negativas significam produção daquela espécie. A região positiva do gráfico está relacionada com consumo, em que inclinações positivas significam avanço no consumo daquele reagente e as negativas diminuição no consumo.

Os triaromáticos, cujas taxas de conversões são as mais elevadas, apresentam um máximo de conversão a 360°C. Com o aumento da temperatura há diminuição da conversão, indício de ocorrência de reversibilidade química. Esse comportamento está condizente com as propriedades do HDA, pois ele é dominado por aspectos termodinâmicos (reversibilidade). O aumento da temperatura de reação leva a uma redução da conversão de equilíbrio. Apesar da maior facilidade ao HDA dos poliaromáticos condensados, as limitações de equilíbrio químico se pronunciam antes para eles, o que também está de acordo com os resultados observados, já que as demais classes de aromáticos (di e monoaromáticos) não apresentam reversibilidade dentro do intervalo de temperatura dos testes.

Os diaromáticos apresentam taxas de conversão mais moderadas. A tendência geral é que a refratariedade ao HDA aumente com a diminuição dos anéis aromáticos. Além disso, uma parcela dos triaromáticos está sendo convertida em diaromáticos. Essas características estão de acordo com os resultados.

Quanto aos monoaromáticos, estes são os mais refratários. Os teores deles nos produtos são mais elevados do que na carga. À medida que houve aumento da temperatura esse teor diminuiu. Compostos monoaromáticos adicionais àqueles originais da carga devem ter sido disponibilizados no sistema reacional durante o processo, provenientes da hidrogenação dos poliaromáticos.

Em condições mais brandas a conversão de poliaromáticos é menor e a presença de monoaromáticos no produto aumenta. Isto pode justificar as baixíssimas conversões de aromáticos totais (HDA). No sentido contrário, em condições mais severas, as conversões dos triaromáticos permanecem elevadas; as dos diaromáticos o mais elevado dentro da faixa operacional; e o mesmo com os monoaromáticos, cujo teor no produto é o menor. Isto tudo culmina em uma conversão global (HDA) mais elevada, porém não muito superior que a segunda condição, talvez reflexo do efeito da reversibilidade experimentada pelos triaromáticos e da maior refratariedade dos compostos aromáticos remanescentes.

Apesar de verificadas conversões da ordem de 60% dos triaromáticos, o HDA total limitou-se a pouco mais de 20%, apesar do sistema catalítico utilizado ser apropriado para função hidrogenante e a P_{pH_2} ser elevada, superior à centena de bar. Juntamente com os resultados para HDN, é possível estabelecer a seguinte ordem de facilidade das reações de HDT:



Essa sequência de conversões e os comportamentos apresentados e discutidos para cada uma dessas reações estão de acordo com a fundamentação teórica apresentada principalmente nas Seções 2.1.1 a 2.1.3.

A Figura 60 apresenta as curvas de DS da carga e dos três produtos gerados com o CV. À medida que a severidade operacional aumenta, maiores as chances de ocorrência de formação de espécies mais leves a partir de outras mais pesadas, via craqueamento. O PIE dos produtos apresentam grande diminuição, alargando bastante a faixa de destilação. Por outro lado, o PFE permaneceu quase inalterado. As espécies mais pesadas são menos suscetíveis ao processo. A

formação de compostos voláteis não é desejável para produção de lubrificantes, pois baixa o ponto de fulgor.

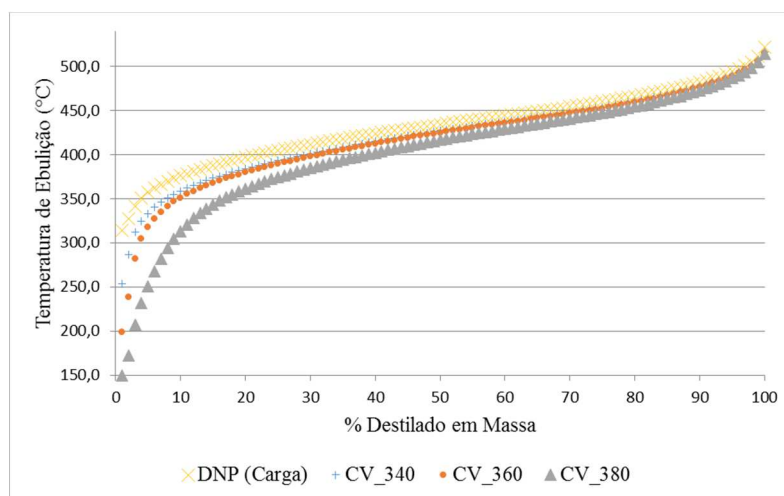


Figura 60 – Comparação das curvas de DS da carga vs os produtos gerados pelo CV.

Em suma, pode-se considerar que o comportamento do processo de HDT submetido à carga de DNP com o catalisador CV apresentou resultados condizentes com as expectativas sobre o processo, à medida que ele foi capaz de reduzir consideravelmente os teores de compostos de enxofre e nitrogênio. Foi constatada a capacidade hidrogenante do sistema catalítico, especialmente para espécies poliaromáticas e há indícios da existência de barreiras termodinâmicas associadas a questões de equilíbrio químico para os triaromáticos. A redução não apenas das densidades dos produtos, como também das demais propriedades físico-químicas avaliadas, igualmente obedeceram a esta tendência, como resultado das transformações relacionadas à ação hidrogenante e de hidrogenólise do catalisador e eventualmente algum craqueamento parcial, já que o sistema catalítico não teria seletividade para isso. Houve concordância nas tendências observadas entre os diversos resultados obtidos, mesmo quando comparados por métodos distintos. Como é o caso do HDS e a linearidade obtida a partir da relação entre $\Delta d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ e ΔIR .

Considera-se, então, que não houve nenhum resultado sem fundamentação teórica, ou seja, que pudesse suscitar dúvidas e, conseqüentemente, maiores investigações sobre a condução dos testes. Assim, estes resultados estão validados e são utilizados nas seções seguintes para fins comparativos com o desempenho dos demais catalisadores e estabelecimento das conclusões.

A partir de agora são apresentados os resultados da estimação dos parâmetros cinéticos para as reações de HDS, HDN e HDA, conforme explanado na [Seção 3.2.3](#). A [Tabela 22](#) agrupa

os dados obtidos para cada reação, incluindo, além dos parâmetros cinéticos, o coeficiente de correlação (quando da aplicação da lei de Arrhenius linearizada em conjunto com os dados experimentais) e as ordens de reação adotadas. Essas ordens de reações são valores que garantiram bons ajustes para catalisadores de HDT de destilados médios testados em unidade piloto (NiMoS) e que estão dentro da faixa adotada em diversos trabalhos conforme compilado em Pacheco, (2008). Para o caso do HDS, os levantamentos dos parâmetros cinéticos ficam restritos aos resultados do HDS-2, a partir de agora designado apenas como HDS.

Tabela 22 – Tabela com cálculos dos parâmetros cinéticos ajustados para o catalisador CV.

	$\ln k_0$	E_a/R (K)	R^2	Ordem de Reação ¹
HDS	30,580	- 21 127	0,9966	1,6
HDN	18,395	-11 515	0,9966	1,0
HDA _{Total} SFC	11,138	-8 321	0,9990	1,0

¹Valores adotados para catalisadores de HDT de destilados médios em unidade piloto (Pacheco, 2008).

A partir dos parâmetros cinéticos contata-se que:

- O HDA é o mais favorecido pela energia de ativação mais baixa ao passo que o HDS é o mais favorecido pelo fator pré-exponencial e ordem de reação mais altas. Desta forma, as elevadas concentrações de enxofre, nitrogênio e aromáticos na carga faz a taxa de reação do HDS, dentro da faixa de temperatura do HDT de lubrificantes, ser superior à do HDA. Isso resulta na maior facilidade de reação do HDS em relação às demais reações. Adicionalmente, ainda há a questão do equilíbrio químico do HDA.
- Os coeficientes de correlação (R^2) são muito próximos da unidade. Esse ajuste do modelo cinético é resultado da qualidade dos dados experimentais e da escolha de ordens de reação apropriadas.

4.1.2. Catalisador R1L2

A corrida com o R1L2 tem seus resultados apresentados e discutidos nesta seção. Trata-se de uma amostra do primeiro leito catalítico principal do reator industrial logo após o leito de guarda, ou seja, é o leito mais ao topo do reator, em serviço de 2010 a 2014.

A seguir é apresentada a avaliação da estabilidade da temperatura. Durante os testes (340°C, 360°C e 380°C) os desvios padrão foram bem reduzidos. Os valores das médias apresentadas para cada termopar é a média das temperaturas praticadas nos 4 balanços de massa validados. De acordo com os dados da Tabela 23, a isothermicidade do reator piloto foi mantida,

podendo-se atestar excelente estabilidade operacional por toda a corrida. O mesmo também foi observado para as demais variáveis operacionais.

Tabela 23 - Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto (R1L2).

Variável	340°C			360°C			380°C		
	Média	DP	DESVIO	Média	DP	DESVIO	Média	DP	DESVIO
TE211 (Topo)	339,99	0,02	-0,01	359,99	0,03	-0,01	379,98	0,01	-0,02
TE212 (Meio)	340,11	0,07	0,11	360,00	0,06	0,00	380,03	0,03	0,03
TE213 (Fundo)	340,00	0,04	0,00	359,98	0,07	-0,02	380,02	0,07	0,02
Média Global	340,03	0,06	0,03	359,99	0,01	0,01	380,01	0,03	-0,01

Tabela 24 – Resultados condensados do catalisador R1L2.

Amostra	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
	$\Delta d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ (g/mL)		$\Delta \text{IR a } 70^{\circ}\text{C}$		$\Delta \mu$ (mm ² /s) 40°C		Ponto de Fulgor (°C)	
CV_340	0,0135	± 0,0007	0,0113	± 0,0007	97,696	± 4,188	71,75	± 25,5
CV_360	0,0189	± 0,0007	0,0149	± 0,0007	135,750	± 3,939	105,75	± 25,5
CV_380	0,0292	± 0,0007	0,0205	± 0,0007	199,224	± 3,648	144,00	± 25,5
	HDS 1 (%)		HDS 2 (%)		HDN (%)		HDA SFC (%)	
CV_340	79,4	± 10,2	83,1	± 12,8	42,0	± 30,7	8,2	± 1,0
CV_360	93,2	± 9,7	94,3	± 12,7	72,2	± 26,7	9,9	± 0,9
CV_380	98,7	± 9,6	98,7	± 12,7	94,4	± 26,6	21,2	± 0,9

As densidades dos produtos diminuíram com o aumento da temperatura, com resultados diferenciados entre si (barras de erros sem interseções). Houve correlação entre $\Delta d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ e ΔIR .

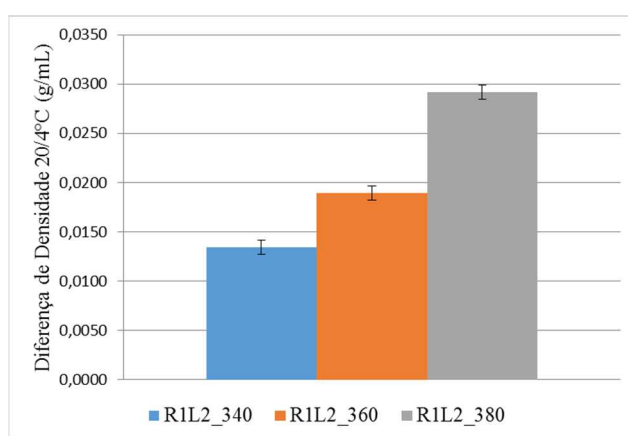


Figura 61 – Comparativo das variações de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ para cada condição de temperatura do R1L2.

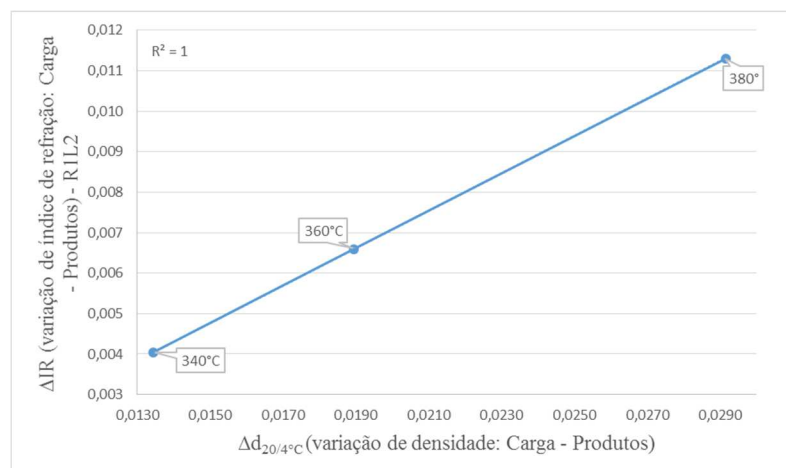


Figura 62 – Variação do IR versus variação de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ e ajuste via regressão linear.

Na condição de 340°C não houve enquadramento da viscosidade cinemática a 40°C e a 360°C e 380°C houve sobreespecificação. Quanto ao ponto de fulgor não houve enquadramento do produto em nenhuma condição.

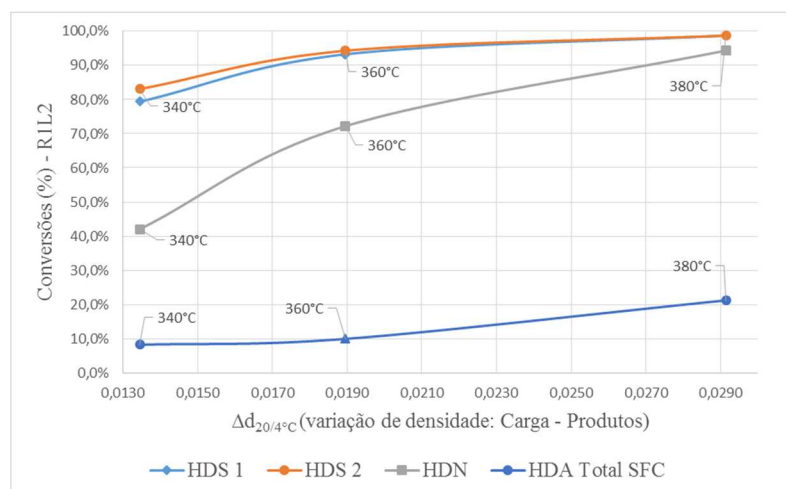


Figura 63 – Desempenhos em termos de HDS, HDN e HDA para cada condição de temperatura do RIL2.

As conversões seguiram a ordem abaixo para qualquer condição operacional:

$$\text{HDS} > \text{HDN} > \text{HDA}$$

A maior diferenciação entre elas é na temperatura de 340°C, e a 380°C há menor diferenciação das conversões, com HDS e HDN próximas de 99% e 95% respectivamente. O HDA com conversão total bem inferior às do HDS e HDN. Novamente os valores centrais de conversões de HDS-1 e HDS-2 se aproximaram, com sobreposição a 360°C e 380°C.

Houve significativa redução do PIE dos produtos gerados, conforme indicado na Figura 64, especialmente para o produto gerado a 380°C.

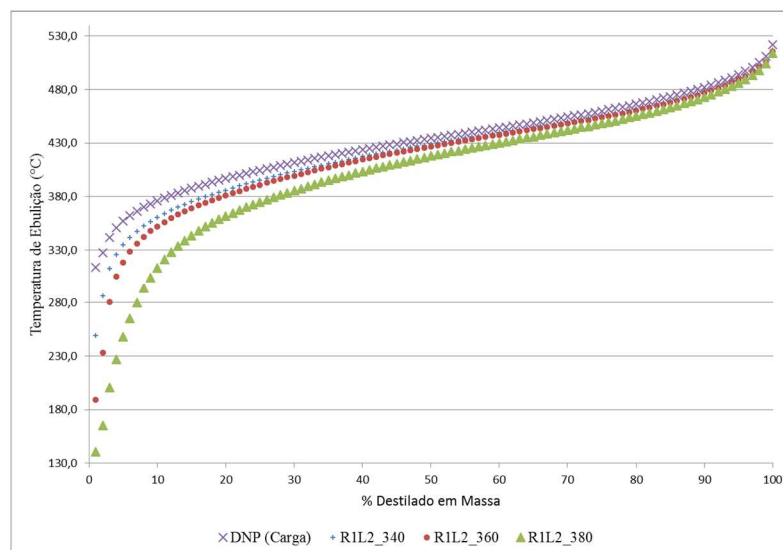


Figura 64 - Comparação das curvas de destilação simuladas dos produtos do R1L2.

Tabela 25 – Tabela com cálculos dos parâmetros cinéticos ajustados para o catalisador R1L2.

	$\ln k_0$	E_a/R (K)	R^2	Ordem de Reação ¹
HDS	26,811	-18 991	0,9980	1,6
HDN	26,291	-16 645	1,0000	1,0
HDA _{Total} SFC	13,648	- 10 082	0,9366	1,0

¹Valores adotados para catalisadores de HDT de destilados médios em unidade piloto (Pacheco, 2008).

Houve aproximação dos parâmetros cinéticos do HDS e HDN e bons coeficientes de correlação demonstrando que as ordens de reação adotadas são apropriadas. Apenas para o HDA que o coeficiente de correlação se distanciou da unidade, mas ainda superior a 0,9.

- Considerando-se os parâmetros cinéticos estimados, as ordens de reação e os teores de enxofre, nitrogênio e aromáticos presentes na carga, é esperado que as taxas de reação para faixa de temperatura do HDT de lubrificantes sigam a seguinte ordem:

$$\text{HDS} > \text{HDN} > \text{HDA}$$

A partir da análise e discussão dos resultados apresentados nesta seção, pode-se considerá-los coerentes entre si e com as expectativas gerais de um processo de HDT, tendo seus efeitos intensificados ou reduzidos conforme o esperado baseado nos princípios de processos químicos (*i.e.* cinética, termodinâmica). Desta forma, eles estão validados para serem utilizados nas seções seguintes que comparam estes com os dos demais catalisadores.

4.1.3. Catalisador R1L3

A corrida com o catalisador R1L3 tem seus resultados apresentados e discutidos nessa seção. Trata-se de uma amostra do segundo leito catalítico principal do reator indústria, ou seja, é o segundo leito mais ao topo do reator, em serviço de 2005 a 2014.

A seguir é apresentada a avaliação da estabilidade da temperatura. Durante os testes os desvios padrão foram bem reduzidos. Os valores das médias apresentadas para cada termopar é a média das temperaturas praticadas nos 4 balanços de massa validados. A isothermicidade do reator piloto foi mantida, podendo-se atestar excelente estabilidade operacional por toda a corrida com o R1L3. O mesmo também foi observado para as demais variáveis operacionais.

Tabela 26 - Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto (R1L3).

Variável	340°C			360°C			380°C		
	Média	DP	DESVIO	Média	DP	DESVIO	Média	DP	DESVIO
TE211 (Topo)	339,58	0,17	-0,42	359,08	0,68	0,92	380,08	0,09	-0,08
TE212 (Meio)	339,62	0,42	-0,38	359,12	0,43	0,88	380,07	0,06	-0,07
TE213 (Fundo)	339,70	0,23	-0,30	359,77	0,19	0,24	380,38	0,13	-0,38
Média Global	339,63	0,06	-0,37	359,32	0,39	0,68	380,18	0,18	-0,18

Tabela 27 – Resultados condensados do catalisador R1L3.

Amostra	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
	$\Delta d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ (g/mL)		$\Delta \text{IR a } 70^{\circ}\text{C}$		$\Delta \mu$ (mm ² /s) 40°C		Ponto de Fulgor (°C)	
CV_340	0,0154	± 0,0007	0,0154	± 0,0007	100,350	± 4,169	30,0	± 25,5
CV_360	0,0196	± 0,0007	0,0196	± 0,0007	131,250	± 3,965	48,0	± 25,5
CV_380	0,0289	± 0,0007	0,0289	± 0,0007	192,790	± 3,670	82,0	± 25,5
	HDS 1 (%)		HDS 2 (%)		HDN (%)		HDA SFC (%)	
CV_340	85,1	± 10,0	84,9	± 12,8	56,2	± 29,0	11,2	± 0,9
CV_360	95,2	± 9,7	95,3	± 12,7	78,3	± 27,2	16,1	± 0,9
CV_380	99,3	± 9,6	99,3	± 12,7	95,5	± 26,6	24,2	± 0,9

As densidades dos produtos diminuíram com o aumento da temperatura com resultados bem diferenciados entre si (barras de erros sem interseções). Houve correlação entre Δd e ΔIR .

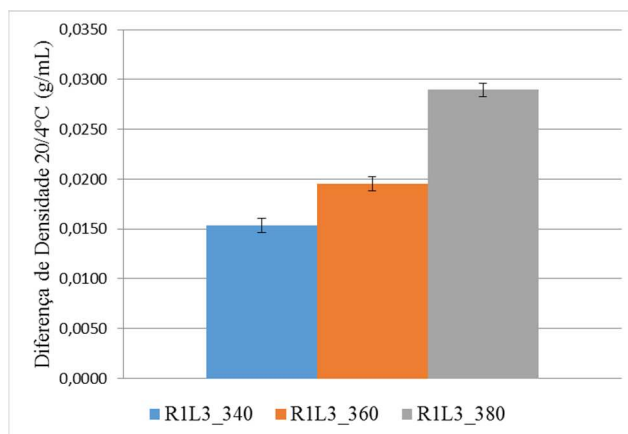


Figura 65 – Comparativo das variações de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ para cada condição de temperatura do R1L3.

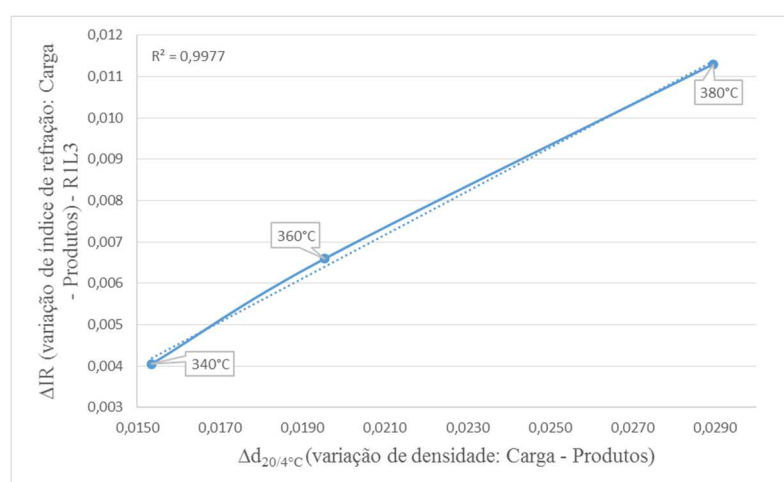


Figura 66 - Variação do IR com variação de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ e ajuste via regressão linear.

Na condição de 340°C não houve enquadramento da viscosidade cinemática a 40°C, e a 360°C e 380°C houve sobreespecificação. Quanto ao ponto de fulgor não houve enquadramento do produto em nenhuma condição.

As conversões seguiram a ordem abaixo para qualquer condição operacional:

$$\text{HDS} > \text{HDN} \gg \text{HDA}$$

A maior diferenciação entre elas é na temperatura de 340°C, e a 380°C há menor diferenciação das conversões, com HDS e HDN próximas de 99% e acima 95% respectivamente. O HDA com conversão total bem inferior às do HDS e HDN. Novamente os valores centrais de conversões de HDS-1 e HDS-2 quase se sobrepuseram em todas as condições.

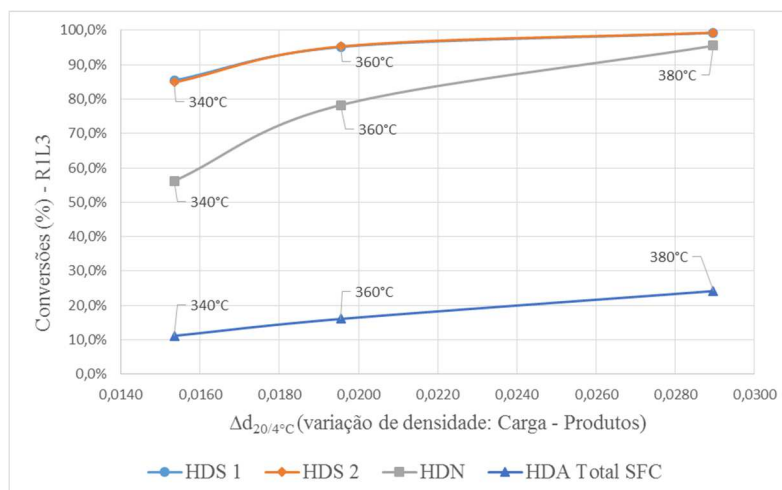


Figura 67 – Desempenhos em termos de HDS, HDN e HDA para cada condição de temperatura do R1L3.

Houve significativa redução do PIE dos produtos gerados, conforme indicado na Figura 68 especialmente para o produto gerado a 380°C.

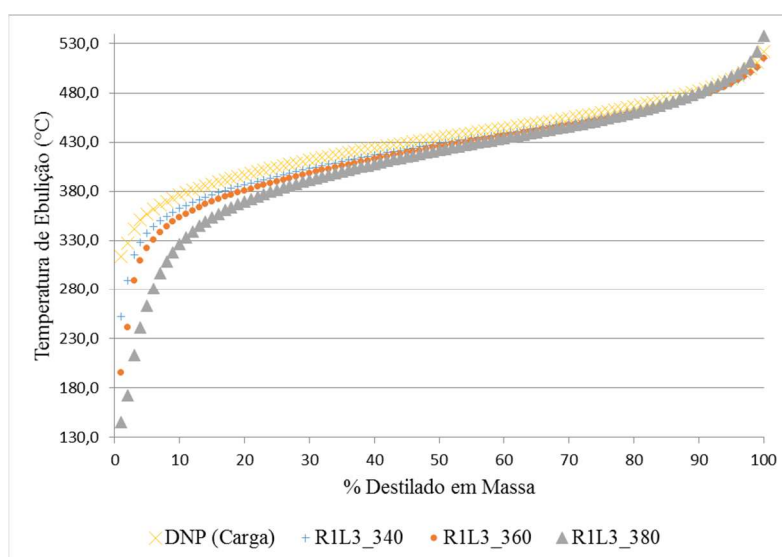


Figura 68 - Comparação das curvas de destilação simuladas dos produtos do R1L3.

Tabela 28 – Tabela com cálculos dos parâmetros cinéticos ajustados para o catalisador R1L3.

	ln k ₀	E _a /R (K)	R ²	Ordem de Reação ¹
HDS	32,065	-22 175	0,9930	1,6
HDN	21,133	-13 241	0,9982	1,0
HDA _{Total} SFC	11,363	-8 430	0,9980	1,0

¹Valores adotados para catalisadores de HDT de destilados médios em unidade piloto (Pacheco, 2008).

Os dados cinéticos estimados estão bem diferenciados entre si. Ótimos ajustes foram obtidos tendo em vista os coeficientes de correlação próximos da unidade, demonstrando que as ordens de reação adotadas são apropriadas.

- Considerando-se os parâmetros cinéticos estimados, as ordens de reação e os teores de enxofre, nitrogênio e aromáticos presentes na carga, é esperado que as taxas de reação para faixa de temperatura do HDT de lubrificantes sigam a seguinte ordem:

$$\text{HDS} > \text{HDN} > \text{HDA}$$

A partir da análise e discussão dos resultados apresentados nesta seção, pode-se considerá-los coerentes entre si e com as expectativas gerais de um processo de HDT, tendo seus efeitos intensificados ou reduzidos conforme o esperado baseado nos princípios de processos químicos (*i.e.* cinética, termodinâmica). Desta forma, eles estão validados para serem utilizados nas seções seguintes que comparam estes com os dos demais catalisadores.

4.1.4. Catalisador R2L2

A corrida com o catalisador R2L2 tem seus resultados apresentados e discutidos nesta seção. Trata-se de uma amostra do último leito catalítico principal do segundo reator indústria, ou seja, é o leito mais ao fundo do reator, em serviço de 2005 a 2014.

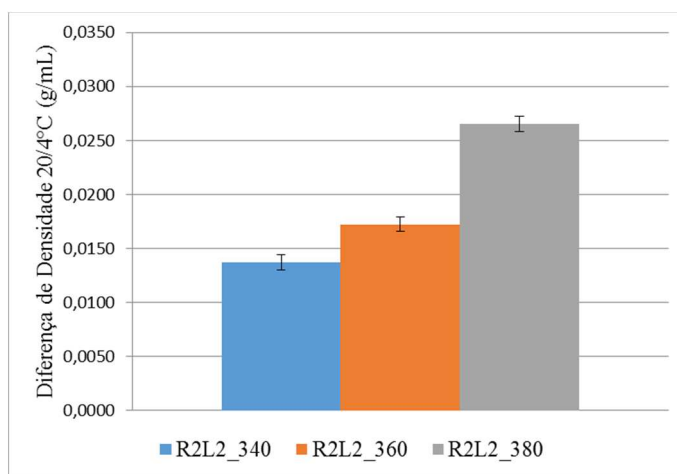
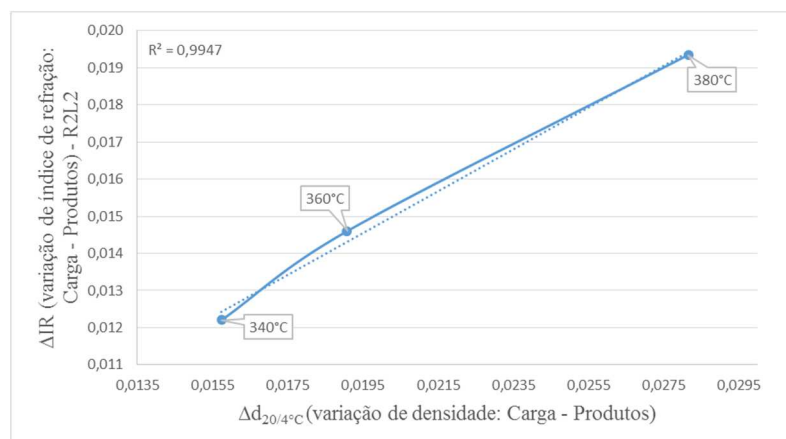
A seguir é apresentada a avaliação da estabilidade da temperatura. A isothermicidade do reator foi mantida, podendo-se atestar excelente estabilidade operacional por toda a corrida com o R2L2. O mesmo também foi observado para as demais variáveis operacionais.

Tabela 29 - Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto (R2L2).

Variável	340°C			360°C			380°C		
	Média	DP	DESVIO	Média	DP	DESVIO	Média	DP	DESVIO
TE211 (Topo)	339,98	0,02	-0,02	360,00	0,02	0,00	380,02	0,03	-0,02
TE212 (Meio)	339,97	0,05	-0,03	360,01	0,03	-0,01	379,92	0,01	0,08
TE213 (Fundo)	340,02	0,04	0,02	360,08	0,11	-0,07	380,03	0,05	-0,03
Média Global	339,99	0,03	-0,01	360,03	0,04	-0,03	379,99	0,06	0,01

Tabela 30 – Resultados condensados do catalisador R2L2.

Amostra	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro	Valor	Erro
	$\Delta d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ (g/mL)		$\Delta \text{IR a } 70^{\circ}\text{C}$		$\Delta \mu$ (mm ² /s) 40°C		Ponto de Fulgor (°C)	
CV_340	0,0137	± 0,0007	0,0107	± 0,0007	104,350	± 4,141	12,0	± 25,5
CV_360	0,0173	± 0,0007	0,0131	± 0,0007	131,450	± 3,964	42,0	± 25,5
CV_380	0,0266	± 0,0007	0,0188	± 0,0007	191,670	± 3,674	138,0	± 25,5
	HDS 1 (%)		HDS 2 (%)		HDN (%)		HDA SFC (%)	
CV_340	80,3	± 10,1	83,9	± 12,8	38,2	± 31,3	7,2	± 6,5
CV_360	93,4	± 9,7	94,2	± 12,7	62,8	± 28,4	9,7	± 6,4
CV_380	98,7	± 9,6	98,8	± 12,7	89,0	± 26,8	21,2	± 5,6

Figura 69 – Comparativo das variações de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ para cada condição de temperatura do R2L2.Figura 70 - Variação do IR com variação de $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ e ajuste via regressão linear.

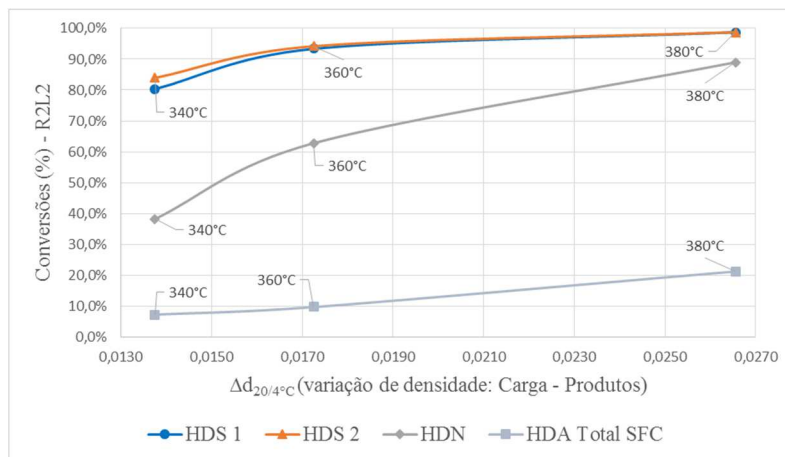


Figura 71 – Desempenhos em termos de HDS, HDN e HDA para cada condição de temperatura do R2L2.

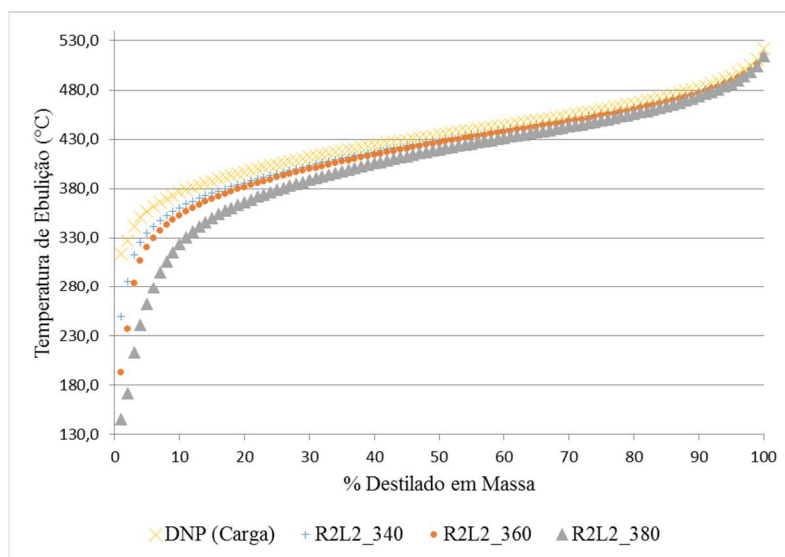


Figura 72 - Comparação das curvas de destilação simuladas dos produtos do R2L2.

Tabela 31 – Tabela com cálculos dos parâmetros cinéticos ajustados para o catalisador R2L2.

	ln k ₀	E _a /R (K)	R ²	Ordem de Reação ¹
HDS	26,268	-18 637	0,9961	1,6
HDN	23,843	-15 233	0,9987	1,0
HDA _{Total SFC}	15,671	-11 395	0,9595	1,0

¹Valores adotados para catalisadores de HDT de destilados médios em unidade piloto (Pacheco, 2008).

Houve aproximação dos parâmetros cinéticos do HDS e HDN e bons coeficientes de correlação demonstrando que as ordens de reação adotadas são apropriadas.

- Considerando-se os parâmetros cinéticos estimados, as ordens de reação e os teores de enxofre, nitrogênio e aromáticos presentes na carga, é esperado que as taxas de reação para faixa de temperatura do HDT de lubrificantes sigam a seguinte ordem:

HDS > HDN > HDA

A partir da análise e discussão dos resultados apresentados nesta seção, pode-se considerá-los coerentes entre si e com as expectativas gerais de um processo de HDT, tendo seus efeitos intensificados ou reduzidos conforme o esperado baseado nos princípios de processos químicos (*i.e.* cinética, termodinâmica). Desta forma, eles estão validados para serem utilizados nas seções seguintes que comparam estes com os dos demais catalisadores.

4.2. Comparativos entre Catalisadores.

Os catalisadores gastos e o CV são comparados entre si, a fim de se estabelecer diferenciação entre as atividades catalíticas observadas a partir das conversões das funções HDS, HDN e HDA, propriedades físico-químicas e das constantes cinéticas de cada função.

A Tabela 32 reúne os principais resultados absolutos de caracterização analítica da carga e dos 3 produtos gerados pelo catalisador CV e catalisadores gastos em unidade piloto.

Tabela 32 – Resultados condensados da carga e produtos de cada catalisador (valores absolutos).

Ensaio	°C	Carga (DNP)	Produto (CV)	Produto (R1L2)	Produto (R1L3)	Produto (R2L2)
S Total por fluorescência no UV (mg/kg)	340		529	745	667	708
	360	4408	151	252	207	255
	380		25	56	29	55
N Total por quimioluminescência (mg/kg)	340		758	1059	800	1129
	360	1827	389	508	397	680
	380		113	103	82	201
Aromáticos Totais por SFC (% m)	340		36,5	37,4	36,2	37,8
	360	40,8	34,2	36,7	34,2	36,8
	380		31,6	32,1	30,9	32,1
Densidade 20/4°C (g/mL)	340		0,9277	0,9305	0,9286	0,9302
	360	0,9440	0,9234	0,9250	0,9244	0,9267
	380		0,9138	0,9148	0,9150	0,9174
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	340		155,800	163,354	160,700	156,700
	360	261,050	121,450	125,300	129,800	129,600
	380		60,250	61,826	68,260	69,380
Ponto de Fulgor (°C)	340		182,3	164,3	206,0	224,0
	360	236,0	159,3	130,3	188,0	194,0
	380		117,8	92,0	154,0	98,0

Os dados de conversão, por funções HDS, HDN e HDA, estão apresentados por gráficos para comparação do desempenho de cada catalisador em cada temperatura.

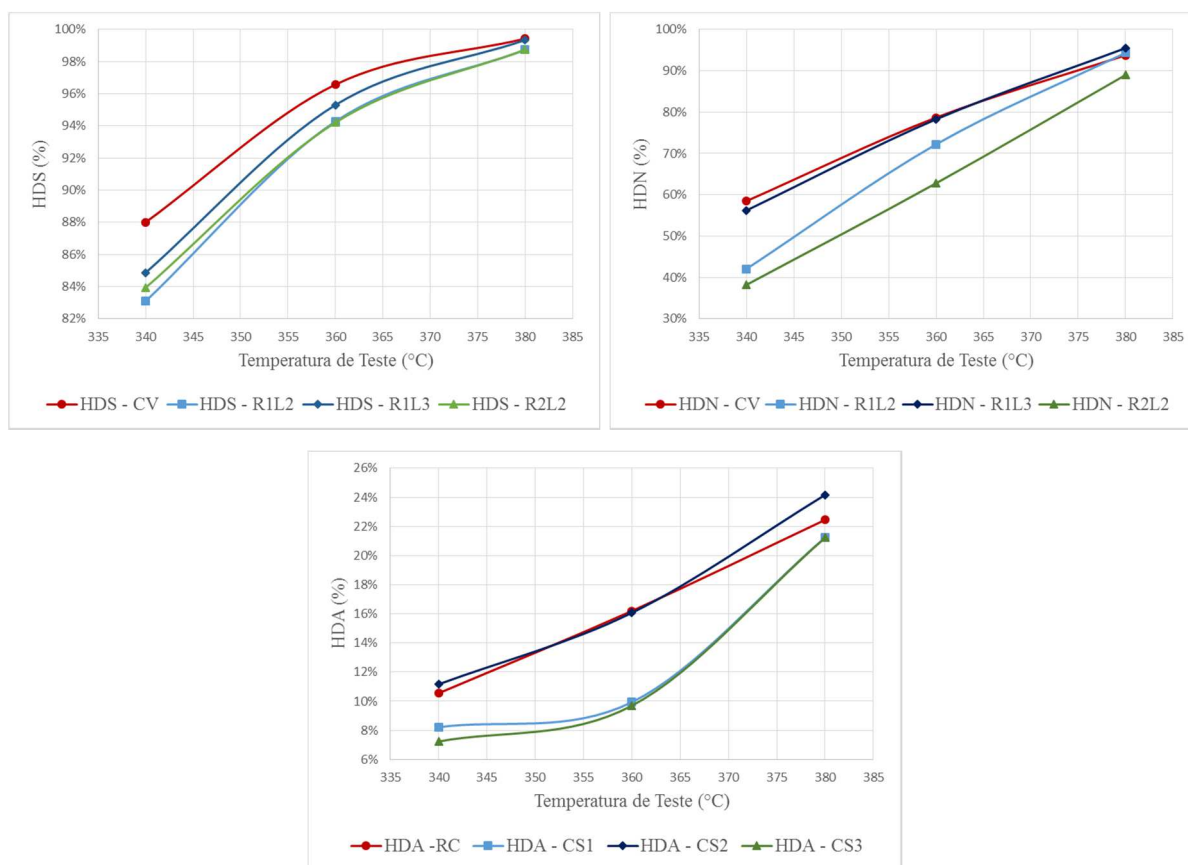


Figura 73 – Comparativo dos catalisadores HDS (%), HDN (%) e HDA (%).

O CV apresentou as conversões mais elevadas de HDS em todas as condições dos testes, seguido pelo R1L3, R2L2 e R1L2. Estes dois últimos apenas diferenciados na temperatura de 340°C. Em menores temperaturas, a diferenciação do HDS torna-se mais evidente. Em temperaturas mais elevadas a melhoria de desempenho dos catalisadores gastos é superior àquela observada para o CV, com todos os catalisadores convergindo para a máxima conversão.

Quanto à função HDN, o CV juntamente com o R1L3, se apresentam com as conversões mais elevadas, seguidos por R1L2 e R2L2, respectivamente. A diferenciação de desempenho no HDN em cada uma das temperaturas é superior que a observada para o HDS, sendo da mesma forma tão maior quanto menor a temperatura do teste. Os resultados do HDA evidenciam grande diferença para o R1L2 e R2L2 com relação ao CV e R1L3.

As conversões para HDS foram superiores a 82%, seguidas pelo HDN acima de 35% e HDA entre 6% e 25%. Do ponto de vista cinético esses resultados estão coerentes, uma vez que as reações de HDA e HDN são as mais lentas enquanto o HDS, a mais fácil de ocorrer.

Pode-se observar também que em geral a redução da atividade catalítica se pronunciou mais seletivamente para o HDA e HDN, do que para o HDS, que por sua vez foi sutil. As reações de hidrogenação, que estão associadas ao HDA e em parte ao HDN, apresentaram reduções de até 40,1% associadas ao R2L2 e R1L2. Pode-se inferir que os mecanismos de desativação catalítica que acometeram esses catalisadores afetaram seus sítios de hidrogenação. Para o R1L3 as maiores reduções foram limitadas a 3,5% para o HDS e 3,9% para o HDN. Como ambas dependem de uma etapa reacional de hidrogenólise, isso sugere que os sites de hidrogenólise foram os únicos afetados.

Tabela 33 – Redução percentual das conversões de HDS, HDN e HDA por catalisador em comparação ao CV.

Amostra	HDS			HDN			HDA		
	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C
R1L3	3,5%	1,3%	0,1%	3,9%	0,5%	-1,8%	-5,7%	0,6%	-7,6%
R1L2	5,6%	2,4%	0,7%	28,2%	8,3%	-0,6%	22,6%	38,9%	5,8%
R2L2	4,7%	2,5%	0,6%	34,7%	20,2%	5,1%	32,1%	40,1%	5,8%

A partir desses dados de conversões, pode-se sugerir a seguinte sequência de atividade catalítica dentre as amostras, do mais ativo ao menos ativo:

$$CV > R1L3 > R2L2 \approx R1L2 \quad (\text{HDS})$$

$$CV \approx R1L3 > R1L2 > R2L2 \quad (\text{HDN})$$

$$CV \approx R1L3 \gg R1L2 \approx R2L2 \quad (\text{HDA})$$

O fato do CV ter se apresentado como o mais ativo neste critério de conversões é coerente com a expectativa. Quanto aos catalisadores gastos alguns comentários são pontuados.

- a) **Consideração sobre o tempo de campanha:** o R1L2 tem quase metade do tempo de campanha que o os catalisadores R1L3 e R2L2, no entanto ele apresentou desempenho inferior ao R1L3 e próximo do R2L2. Ou seja, o tempo de campanha não foi preponderante quanto a desativação catalítica. Porém, deve-se ter em mente que cada leito esteve sujeito a condições operacionais distintas, o que não permite uma comparação direta quanto ao tempo de campanha.
- b) **Consideração sobre a posição relativa dos leitos na unidade industrial:** entre R1L3 e R2L2 (tempos iguais de campanha), o catalisador mais aproximado da entrada do reator (R1L3) teve melhor desempenho que o mais a jusante (R2L2).

- i. Pacheco, (2008) testou 2 catalisadores gastos industriais semelhantes aos avaliados aqui, porém para HDT de diesel. Ele avaliou apenas os leitos menos sujeitos a contaminação por metais, outra similaridade, já que estão sendo avaliados o R1L3 e R2L2 (R1L2 não está sendo considerado). Ele constatou que a maior perda de atividade foi naquele localizado mais a montante do reator industrial. Essa é uma tendência esperada, caso seja considerada a elevada influência da carga nos fenômenos de desativação catalítica por coque. Isso se sustenta no fato que a carga admitida ao primeiro leito está com seus máximos teores de contaminantes e precursores de coque. Ele justificou os resultados não pelo teor de coque presente nos catalisadores gastos, mas pela aromaticidade do coque, já que a amostra mais desativada possuía menor teor de coque e maior aromaticidade, e sua revisão bibliográfica fundamenta essa interpretação. No entanto, os resultados encontrados aqui estão na tendência inversa, quanto a localização dos leitos no reator industrial.
- ii. Vogelaar, *et al.*, (2010) publicaram estudo sobre a desativação catalítica de catalisadores industriais de HDT. Este assemelha-se em alguns aspectos com o presente estudo por ser um HDT cuja carga é um GOV (350°C e 560°C), porém, para pré-tratamento para FCC, e reator constituído por 1 leito de guarda e outros 5 principais. No tocante ao perfil de coque ao longo do reator foi observado que no topo o teor de coque acumulado é elevado, diminuindo próximo do centro e voltando a aumentar na saída do reator. Eles propuseram uma explicação baseada em mecanismos de formação de coque dependentes da qualidade da carga e na diferença de condições operacionais entre topo e fundo do reator. Mecanismos associados à maior presença de compostos precursores de coque, marcados pela forte adsorção deles no topo do reator, seriam os maiores responsáveis pela grande formação de coque naquela região. Na região central, essas espécies estariam menos presentes, contribuindo menos para esse efeito. Mais ao fundo do reator o aumento na formação de coque estaria associado ao aumento da temperatura (exotermicidade das reações e reator adiabático) e menor disponibilidade de H₂ (consumido ao longo do reator), favorecendo mecanismos de desidrogenação.
- iii. Furimsky, *et al.*, (2010) sugerem que no caso de compostos nitrogenados básicos, devido a cinética mais lenta e maior propensão à adsorção mais

prolongada dos intermediários hidrogenados desses nitrogenados, a formação de coque por esse mecanismo seria deslocada para regiões mais à jusante do reator. Consultar Seção 2.5.3 e 2.5.1 para mais informações. Eles também citam um caso de HDT de RA com 4 reatores em série em que foi observado perfil de teor de coque crescente do primeiro para o último reator. Como a perda de área superficial e volume de poros também seguiu a mesma tendência que o acúmulo de coque, aliado ao fato que o perfil de deposição de metais é do primeiro para o último reator, eles sugerem que os depósitos de coque teriam maior efeito sobre a redução das propriedades texturais que os depósitos de metais (Ni e V). Conforme resultados apresentados na Seção 4.4.3, vale salientar que no presente estudo não foi identificada contaminação por Ni e V, porém por As, Fe e principalmente por Si, este último reconhecido por depositar-se semelhantemente ao coque, distribuído sobre a superfície do suporte catalítico (Pérez-Romo, *et al.*, 2012; Kellberg, *et al.*, 1993; Breivik, *et al.*, 2000).

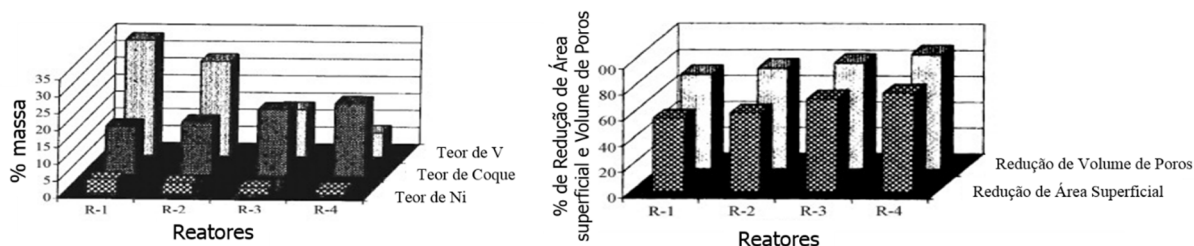


Figura 74 – Perfis de acúmulo de coque e metais versus redução da área superficial e volume de poros (adaptado de Furimsky, *et al.*, 2010).

- iv. Torres-Mancera, *et al.*, (2014) e (2015) realizaram estudos sobre desativação catalítica com catalisador de NiMo/ γ -Al₂O₃ envelhecido em unidade piloto com resíduo atmosférico. O leito catalítico foi particionado em 5 frações. Seus resultados mostram que houve aumento do teor de coque no sentido de alimentação da carga, no caso do experimento deles, do topo para o fundo, conforme apresentado na Figura 75. Além disso, eles constataram que a proporção de coque de natureza alifática e aromática desse coque permaneceu inalterada pela extensão do leito catalítico. Já os metais presentes na carga, retidos no leito catalítico e convertidos à sulfetos metálicos, decrescem no sentido de alimentação da carga. Os autores atribuem esse comportamento de perfil de deposição de coque à redução da concentração de H₂, mecanismos

sequenciais de formação de coque através de intermediários e à contaminação por compostos nitrogenados básicos intermediários. O HDS de tiofeno é maior em Z1 (primeira porção de catalisador mais ao topo) e reduz do topo para o fundo, tendo diminuído até 75%. Essa redução da atividade catalítica estaria correlacionada com a redução do volume de poros dos catalisadores gastos. Esses resultados são diferentes dos obtidos no presente estudo.

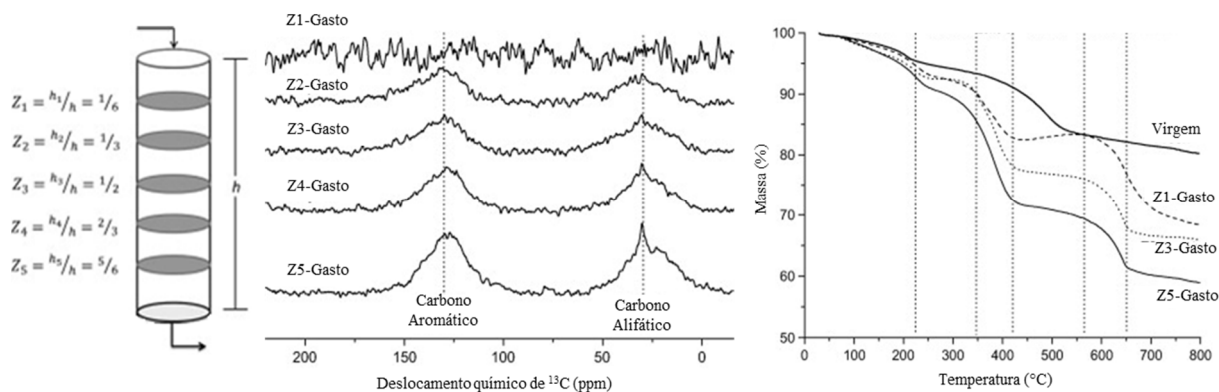


Figura 75 – Posição dos catalisadores gastos e resultados de espectroscopia de RMN de ^{13}C em estado sólido e Termogravimetria em atmosfera oxidativa (TGO) (Adaptado de Torres-Mancera, *et al.*, 2015).

Quanto à capacidade dos catalisadores em reduzir a densidade dos produtos em relação a carga, o R2L2 está entre as menores reduções de densidades nas 3 temperaturas, ou seja, menor atividade catalítica global. O R1L3 encontra-se entre as maiores reduções de densidade em qualquer condição, neste caso, maior atividade catalítica global dentre os gastos, ficando atrás apenas do CV. O R1L2 transita entre os 2 casos anteriores. Ele apresenta a 340°C redução de densidade equivalente ao R2L2 (menos ativo), e a 380°C foi capaz de reduzir a densidade tal qual o R1L3 (mais ativo). O CV apresentou-se mais ativo que todos os demais, sem que em nenhuma temperatura houvesse aumento ou diminuição da diferença dele para o R1L3. Pelo critério de redução da densidade tem-se a seguinte sequência de atividade catalítica:

$$\text{CV} > \text{R1L3} > \text{R1L2} > \text{R2L2} \quad (\text{Redução da densidade})$$

Os resultados de variação de densidade dos produtos gerados por cada catalisador assemelham-se aos obtidos para o caso do HDS, HDN e HDA. A sequência CV, R1L3, R1L2 e R2L2, do mais ativo ao menos ativo, manteve-se.

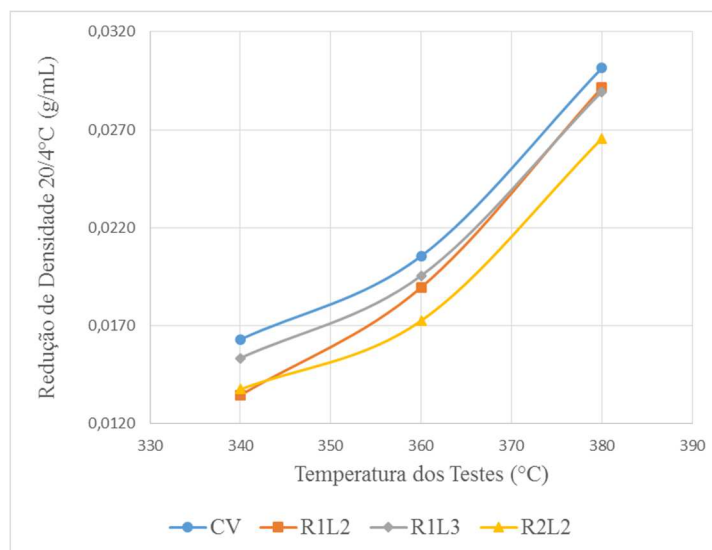


Figura 76 – Comparativo de redução de densidade dos produtos gerados pelos catalisadores.

A diferença entre as reduções de densidade de R1L3 e R2L2 se manteve inalterada nas 3 temperaturas, o que não aconteceu com o R1L2, que apresentou recuperação de sua atividade catalítica global em temperaturas mais elevadas. Isso sugere que sítios ora indisponíveis no R1L2 se tornaram disponíveis a temperaturas mais elevadas, como se um efeito de inibição estivesse envolvido, que é tão mais intenso quanto menor a temperatura do processo.

As curvas de DS de todos os catalisadores indicam que houve craqueamento de parte da carga, à medida que a temperatura foi aumentada, com expressivo distanciamento do PIE em comparação com a carga. Furimsky, *et al.*, (2010) informam que é previsto início de craqueamento térmico a partir de 600 K (327°C). Speight, (2000) cita temperaturas a partir de 350°C. As curvas de DS dos produtos dos catalisadores gastos a 380°C apresentam uma particularidade. Nas outras temperaturas todos os catalisadores comportaram-se de forma semelhante, porém a 380°C, o R1L2 desponta como o mais leve, principalmente nos primeiros 25% destilados. Consultar as setas na Figura 77. A Tabela 34 apresenta a diferença de temperatura entre o R1L2 e os demais catalisadores gastos. Essa diferença é significativa pois, em sua maioria, é superior aos valores de reprodutibilidade do método. Esse comportamento não parece estar associado exclusivamente ao craqueamento térmico, pois do contrário deveria reproduzir o comportamento visto nas outras curvas. O ensaio de FRX do R1L2 apresentou elevado teor de Si (Seção 4.3.4). Pérez-Romo, *et al.*, (2012) afirmam que uma consequência é o aumento da acidez do catalisador, que por sua vez, propicia reações de craqueamento.

É possível que esse comportamento diferenciado do R1L2 a 380°C seja um sutil desdobramento disso. Desta forma, a interpretação do resultado de densidade a 380°C do R1L2,

em que ele se assemelha ao R1L3 (maior atividade residual), pode sofrer alteração, não sendo exclusivamente devido à extensão das reações de HDT de lubrificantes (ou seja, sua atividade nas reações de interesse para o HDT de lubrificantes), mas esteja envolvida uma contribuição de craqueamento, produzindo frações mais leves, logo muito menos densas. Quanto ao ponto de fulgor, novamente o R1L2 apresentou as maiores reduções, ou seja, maior produção de leves. Não apenas a 380°C, mas como nas demais temperaturas de testes. É importante destacar que a operação da torre de *stripping* da unidade piloto, que visa sobretudo remover H₂S dissolvido no produto hidrogenado, pode provocar flutuações nessa propriedade.

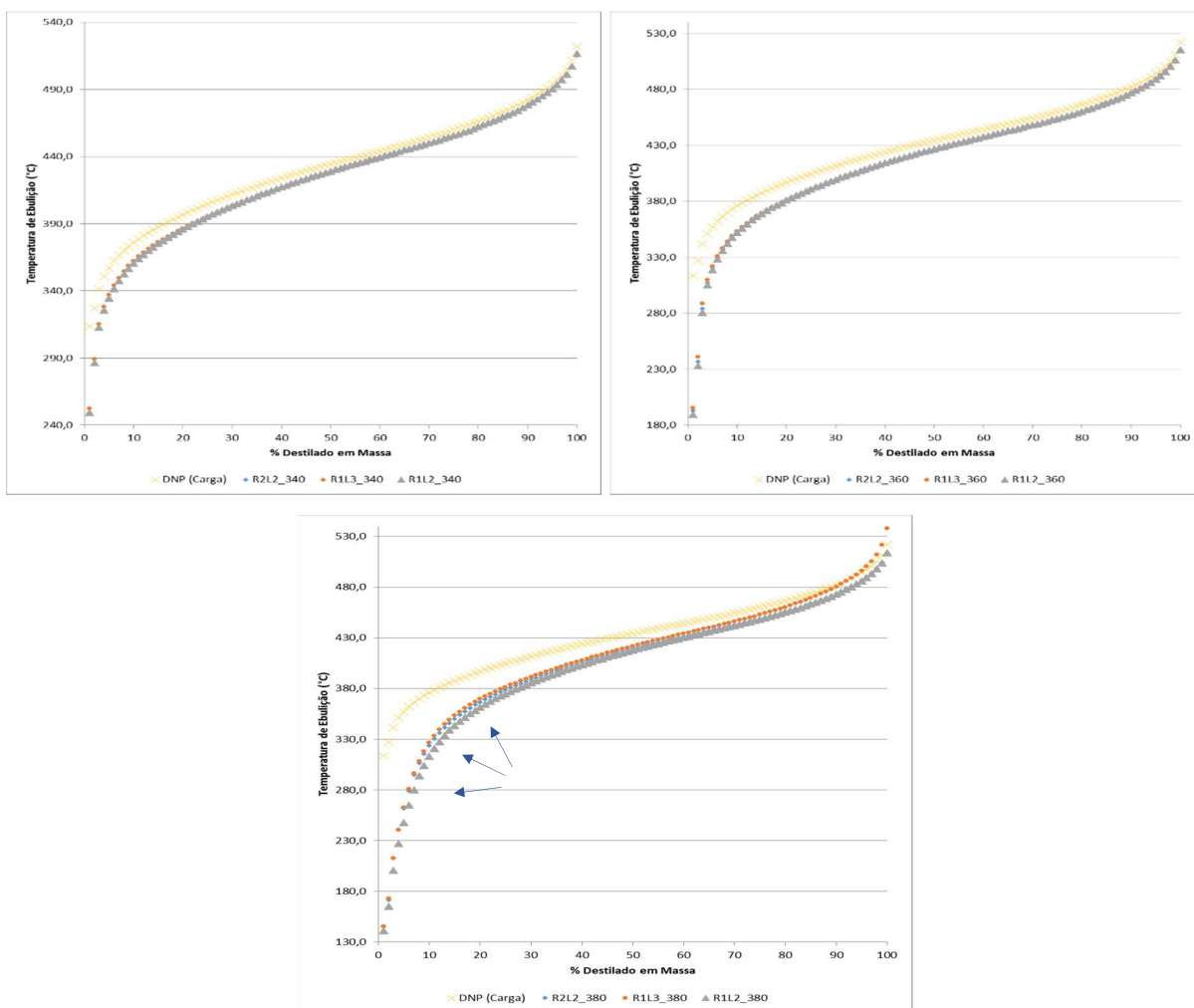


Figura 77 - Comparação das curvas de DS dos produtos de todos os catalisadores a 340°C, 360°C e 380°C.

Tabela 34 – Diferenças de temperatura dos primeiros 25% destilados, Comparativo entre produto do catalisador gasto mais ativo (R1L3) e menos ativo (R2L2) com o R1L2 (intermediário).

% massa	R2L2 – R1L2 (°C)	R1L3 – R1L2 (°C)	% massa	R2L2 – R1L2 (°C)	R1L3 – R1L2 (°C)
0	4,1	4,5	13.0	7,1	10,3
1.0	6,3	7,6	14.0	6,6	9,7
2.0	12,2	11,9	15.0	6,1	9,2
3.0	13,5	13,4	16.0	5,7	9,1
4.0	13,8	14,5	17.0	5,3	8,5
5.0	14,2	15,8	18.0	5,3	8,3
6.0	14,7	16,2	19.0	4,8	7,9
7.0	12,3	14,5	20.0	4,4	7,5
8.0	11,4	13,9	21.0	4,5	7,5
9.0	10,6	13,3	22.0	4,0	6,9
10.0	9,4	12,4	23.0	3,9	6,8
11.0	8,5	11,7	24.0	3,7	6,6
12.0	7,8	11,0	25.0	3,8	6,6

A partir da análise dos parâmetros cinéticos aparentes obtidos para cada uma das funções e catalisadores, percebe-se que a ordem de atividade catalítica é semelhante às indicadas pelos resultados anteriores, com os dois menos ativos sendo R1L2 e R2L2.

$$CV > R1L3 \gg R1L2 \approx R2L2 \quad (\text{HDS})$$

$$CV \approx R1L3 \gg R1L2 > R2L2 \quad (\text{HDN})$$

$$CV \approx R1L3 \gg R1L2 > R2L2 \quad (\text{HDA})$$

Quanto maior a redução da constante cinética em relação à do CV, maior o nível de desativação atribuído ao catalisador. Para a mesma carga e condições operacionais a atividade volumétrica relativa pode ser estabelecida como indicado na Equação 16.

Tabela 35 – Diferença relativa entre as constantes cinéticas de cada catalisador gasto (k_i) e a do CV (k_{cv}) para o HDS, HDN e HDA respectivamente ($WHSV = 0,78 \text{ h}^{-1}$).

(HDS)	340°C	360°C	380°C
R1L2	24,78%	32,62%	39,23%
R1L3	20,08%	15,65%	11,27%
R2L2	22,15%	31,52%	39,29%
(HDN)	340°C	360°C	380°C
R1L2	37,47%	18,55%	-4,38%
R1L3	7,30%	-1,31%	-10,13%
R2L2	45,90%	34,48%	21,58%
(HDA)	340°C	360°C	380°C
R1L2	30,35%	23,74%	16,96%
R1L3	-4,80%	-5,39%	-5,95%
R2L2	38,18%	27,57%	15,96%

Essas constantes cinéticas foram obtidas considerando-se uma velocidade espacial mássica constante de $0,78 \text{ h}^{-1}$ (WHSV) para todas as corridas, já que a consideração de massas iguais de catalisadores carregadas no reator havia sido adotada como verdadeira, de acordo com a argumentação apresentada na [Seção 3.2.2](#). Sobre essas massas carregadas é importante reavaliar essa consideração.

Uma parcela da massa pesada de CV é devida à umidade presente na amostra. Rigorosamente essa massa deveria ser descontada para determinação do WHSV, muito embora, isso não seja exequível na realidade industrial. Como explicado na [Seção 4.4.1](#), quantidades diferentes de umidade foram obtidas para cada catalisador, sendo maior a diferença quando comparados os catalisadores gastos com o CV. Da mesma forma, para os catalisadores gastos, essa parcela de umidade deve ser descontada e, sobretudo, aquelas de depósitos de coque. À época do carregamento tais informações não estavam disponíveis (análise de termogravimetria em atmosfera oxidante, TGO). Então, a WHSV das corridas não pode ser considerada a mesma para todas. Para corrida com o CV a consequência disso é o aumento da WHSV. No caso dos catalisadores gastos, comparativamente ao CV, cerca de 15% a mais de massa foram carregadas. Neste caso, constata-se diminuição do WHSV. Em termos práticos isso significa que os rendimentos observados pelo CV seriam superiores caso a WHSV praticada tivesse sido menor (conforme planejamento).

Isso tudo provocaria maior diferenciação das atividades catalíticas residuais identificadas até então e correção dos parâmetros cinéticos, podendo ocasionar ajustes na sequência do perfil de desativação dos leitos do reator industrial. Assim, considera-se aqui que a massa útil de catalisador utilizada nas corridas é aquela composta pelo suporte acrescida dos óxidos e cristalitos que se constituirão em fase ativa após a sulfetação. Assume-se a hipótese que no TGO não haveria perdas dos precursores da fase ativa. Importante destacar que a massa de coque calculada na Seção 4.4.1 é um importante parâmetro para avaliação da perda de atividade catalítica, pois ela provoca redução da atividade.

Tabela 36 – WHSV corrigida a partir dos resultados do ensaio de TGO (Tabela 39).

	Massa carregada (g)	% Resíduo (Até 700°C)	Massa Útil (g)	WHSV (h ⁻¹) Corrigida
CV	71,6941	91,68	65,7292	0,85
R1L2	82,9000	86,2	71,4598	0,78
R1L3	82,8554	83,29	69,0103	0,81
R2L2	82,9000	84,14	69,7521	0,80

Com os novos WHSV calculados, pode-se então obter novos parâmetros cinéticos que subsidiarão a análise comparativa de desativação.

Para o CV, houve aumento em 9,0% da WHSV corrigida (0,85 h⁻¹). Para o R1L2, permaneceu a mesma pois a massa útil carregada foi idêntica àquela prevista para o CV no planejamento experimental (0,78 h⁻¹). Para o R1L3, 3,8% (0,81 h⁻¹) e para o R2L2, 2,6% (0,80 h⁻¹). Percebe-se que as diferenças não foram grandes. Isso é fruto da decisão de realizar carregamento do reator piloto com o máximo de catalisador possível a fim de gerar o máximo de volume de amostra de produtos para caracterização analítica em um menor tempo.

A Figura 78 faz comparativo entre as reduções das atividades catalíticas dos catalisadores gastos relativa ao CV com e sem a correção da WHSV no modelo cinético. Houve maior diferenciação entre os valores (curvas contínuas mais afastadas que as tracejadas), não apenas comparativamente aos catalisadores para uma mesma função como para o mesmo catalisador a diferentes temperaturas. De uma forma geral, os níveis de desativação catalítica aumentaram. No caso do R1L3, que apresentava valores negativos ou próximos de zero para as funções HDN e HDA, passou a apresentar valores positivos, indicativo de desativação catalítica não percebida antes dessa correção. Na sequência de atividade para função HDN pode-se alterar a igualdade entre CV e R1L3. Quanto a função HDS, pode-se alterar a igualdade entre R1L2 e R2L2, pois é significativa a diferenciação entre eles.

CV > R1L3 >> R2L2 > R1L2 (HDS)

CV > R1L3 >> R1L2 > R2L2 (HDN)

CV ≈ R1L3 >> R1L2 > R2L2 (HDA)

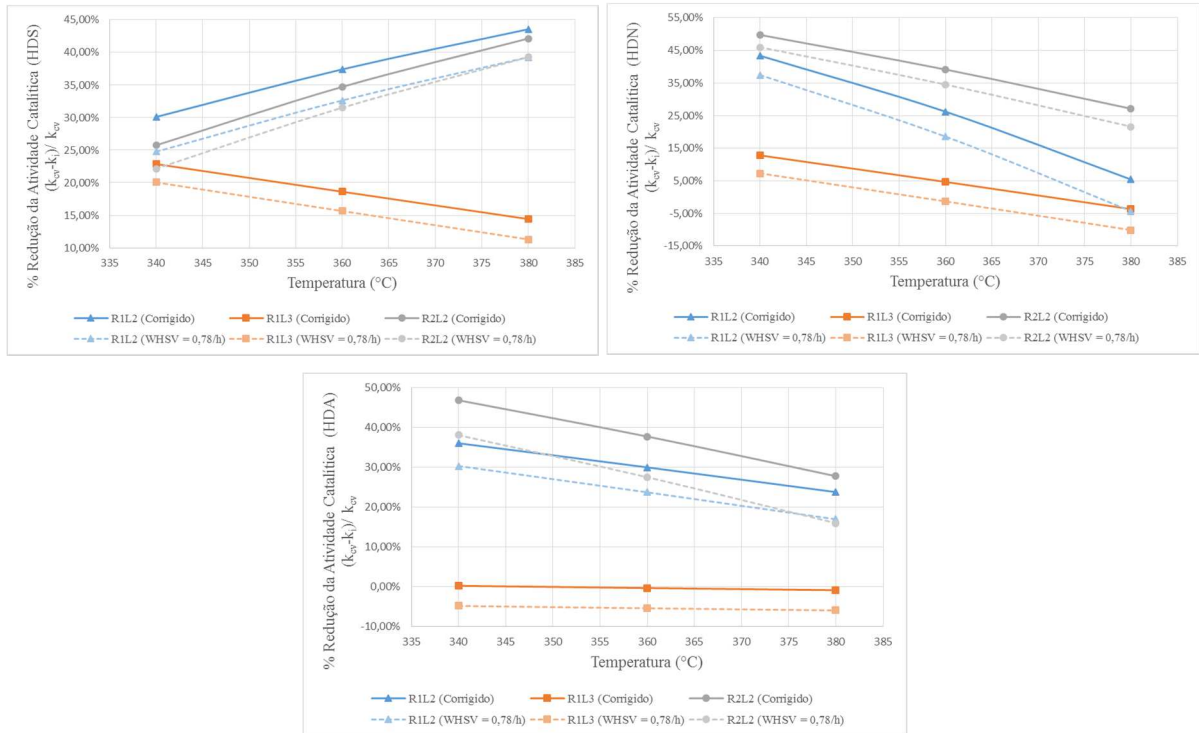


Figura 78 – Linhas contínuas: redução da atividade catalítica por comparação das diferenças relativas das constantes cinéticas aparentes de cada catalisador gasto com o CV para cada função e temperatura. Linhas tracejadas: resultados antes da correção do WHSV.

4.3. Histórico Operacional do Reator Industrial.

É importante considerar o histórico operacional do reator industrial para que, em conjunto com as corridas em unidade piloto e caracterização dos catalisadores gastos, seja possível elucidar as causas da desativação catalítica. Apenas com esses três elementos avaliados simultaneamente é possível compreender quais mecanismos se fizeram presentes e o papel deles na desativação catalítica.

A seguir é apresentada a evolução da temperatura média (WABT) a cada ano durante as campanhas processando DNP (PROD-4) de cada leito avaliado em unidade piloto. Percebe-se que sistematicamente a temperatura foi elevada em todos os leitos com o passar do tempo, como consequência da desativação catalítica. Entre os anos de 2011 e 2012, aparentemente os leitos catalíticos não sofreram desativação já que a temperatura se manteve constante, mas isso não deve ser tomado como verdade. Provavelmente esse comportamento está relacionado à

diminuição do PFE dos destilados naftênicos processados à época, evidenciando a influência das frações mais pesadas na dificuldade do HDT. A taxa de aumento de temperatura a partir de 2012 até 2014 são bem diferentes das observadas entre 2010 e 2011, esta última bem mais acentuada. Houve troca do petróleo processado pela refinaria, e isso refletiu no comportamento do HDT. Percebe-se então a influência da natureza da carga.

A temperatura do R2L2 foi mantida sempre acima das dos demais leitos e a diferença entre ela e o R1L3 é maior que do R1L2 e R1L3 ao longo do tempo. O reator industrial, diferentemente do reator piloto, é adiabático. Como as reações são exotérmicas a temperatura se eleva ao longo do reator. Devido a carga ser mais reativa quando alimentada ao primeiro leito, temperaturas menores são praticadas nele, seguindo essa tendência para os demais leitos. O controle de temperatura é feito através de injeção de H₂ mais frio (*quench*) entre o R2L1 e R2L2. A temperatura entre o R1L4 e R2L1 é semelhante pois há perda térmica por tubulação entre os reatores R-1 e R-2 (consultar Tabela 37).

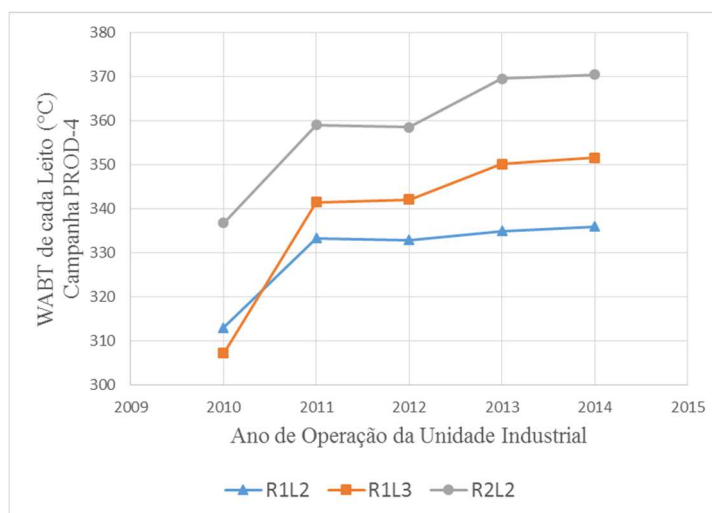


Figura 79 – Perfil de temperatura do reator industrial dos leitos cujo os catalisadores foram avaliados em unidade piloto.

Tabela 37 - Histórico de temperaturas médias praticadas nos leitos catalíticos ao longo dos últimos 5 anos de campanha de DNP do reator industrial.

Ano	R1L2 (°C)	R1L3 (°C)	R1L4 (°C)	R2L1 (°C)	R2L2 (°C)
2010	313,06	307,25	335,48	333,95	336,84
2011	333,32	341,51	357,69	355,03	359,07
2012	332,91	342,10	360,30	359,21	358,57
2013	335,02	350,19	365,18	365,06	369,63
2014	336,02	351,69	367,91	367,89	370,52

4.4. Caracterizações dos Catalisadores Gastos

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados de caracterização dos catalisadores. Todas as amostras de catalisadores dos diversos leitos coletados da unidade industrial, juntamente com a amostra do CV, foram analisadas, diferentemente dos experimentos em unidade piloto em que apenas algumas das amostras foram selecionadas para corridas.

O objetivo é gerar informações acerca das alterações sofridas pelos catalisadores gastos por conta das condições operacionais a que eles foram submetidos durante o tempo de campanha. Em posse destas informações, estabelecer um paralelo com os resultados obtidos nos experimentos em unidade piloto e histórico operacional do reator industrial. Como todas as amostras foram analisadas, maior é a riqueza de informações sobre os fenômenos ocorridos ao longo de toda extensão do reator industrial.

Um elenco de análises tipicamente adotadas para caracterização básica e avaliação de catalisadores de HDT gastos foi selecionado, de acordo com a disponibilidade em termos de infraestrutura de atendimento e recursos para execução, espelhado nos trabalhos conduzidos por Chen, *et al.*, (2013); Maity, *et al.*, (2012); Vogelaar, *et al.*, (2010); Pacheco (2008); Vogelaar, *et al.*, (2007); Furimsky (2007); dentre outros. A Tabela 38 resume os principais objetos de investigação e as propriedades analisadas ou técnica usada para suportar tal investigação:

Tabela 38 – Propriedades de interesse investigadas nos catalisadores industriais gastos.

Objeto de Investigação	Propriedades Analisadas ou Método Utilizado
Teor e características do coque (perfil de perda de massa e reatividade à oxidação)	Estabilidade térmica por termogravimétrica (TG) em conjunto com análise térmica diferencial (DTA).
Acúmulo de depósitos de coque e relação (H/C)	Percentual de carbono e hidrogênio por análise elementar (CHNS).
Alterações nas propriedades texturais	Área superficial específica, diâmetro médio de poros, distribuição de tamanho de poros, volume total de poros específico.
Composição dos catalisadores (contaminantes)	Fluorescência de Raios X (FRX)

4.4.1. Características do Coque - Perda de Massa e Reatividade à Oxidação

Análise termogravimétrica com temperatura programada em atmosfera oxidante (TGO) foi utilizada por gerar informações relativas ao conteúdo de coque depositado na superfície dos catalisadores gastos através da massa despreendida. Ela também auxilia na interpretação sobre a natureza destes depósitos em termos do grau de resistência ao tratamento térmico, implicando no nível de refratariedade do coque ali presente e usualmente classificado em “*soft coke*” ou “*hard coke*” (Maity, *et al.*, 2012). Por sua vez, o tipo de coque influencia diretamente no grau de desativação catalítica, por isso a importância dos resultados discutidos nesta seção. Detalhes sobre o método e condições de execução da análise são descritos na Seção 3.3.11. Como referência, outros autores citam essa técnica para quantificação do teor de coque depositados sobre catalisadores (Behera, *et al.*, 2013; Barman, *et al.*, 1997).

Os resultados dos ensaios de TGO estão reunidos nas Figura 80, Figura 81 e Figura 82. Os gráficos das curvas de perda de massa estão na cor verde e as curvas da derivada dessas perdas de massa estão na cor azul. A primeira permite mensurar as perdas de massas apresentadas na Tabela 39, localizada no final dessa seção, e a segunda identifica as zonas de ocorrência de maior taxa de perdas de massas e os pontos de máximo representados por linhas tracejadas (Pico 1, Pico 2 e Pico 3). Quanto à apresentação dos dados de perda de massa na Tabela 39, ao invés de estabelecer percentuais de perdas de massas em iguais intervalos de temperatura, decidiu-se por representá-las por faixas associadas àquelas regiões dos picos formados pela curva da derivada do gráfico de perda de massa.

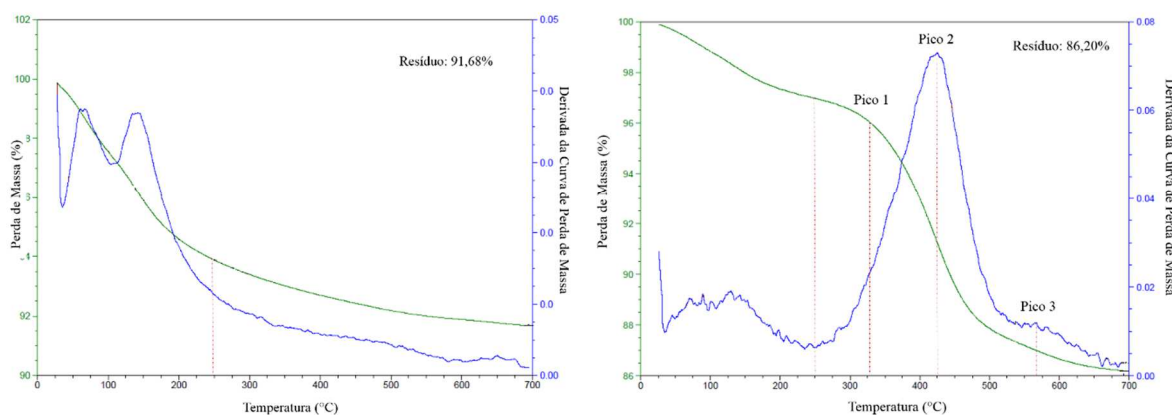


Figura 80 – Resultados dos TGO das amostras CV e R1L2.

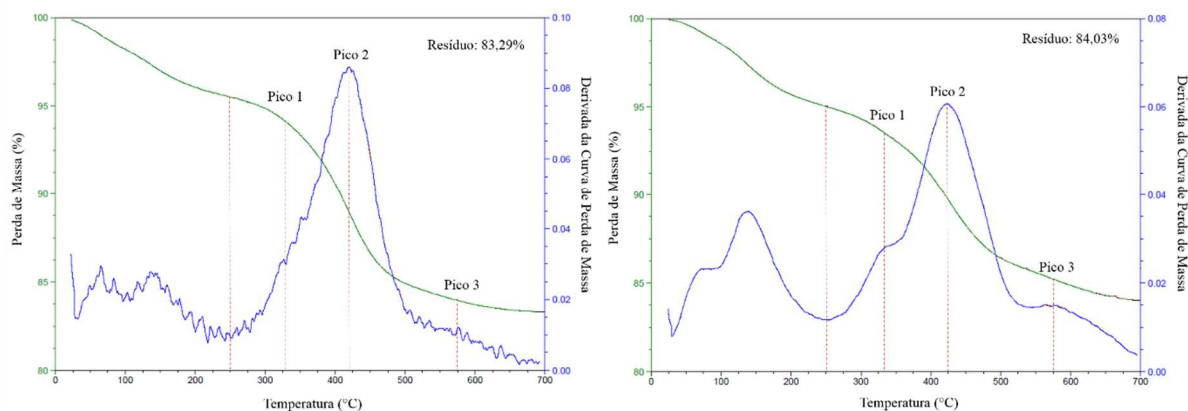


Figura 81 – Resultados dos TGO das amostras R1L3 e R1L4.

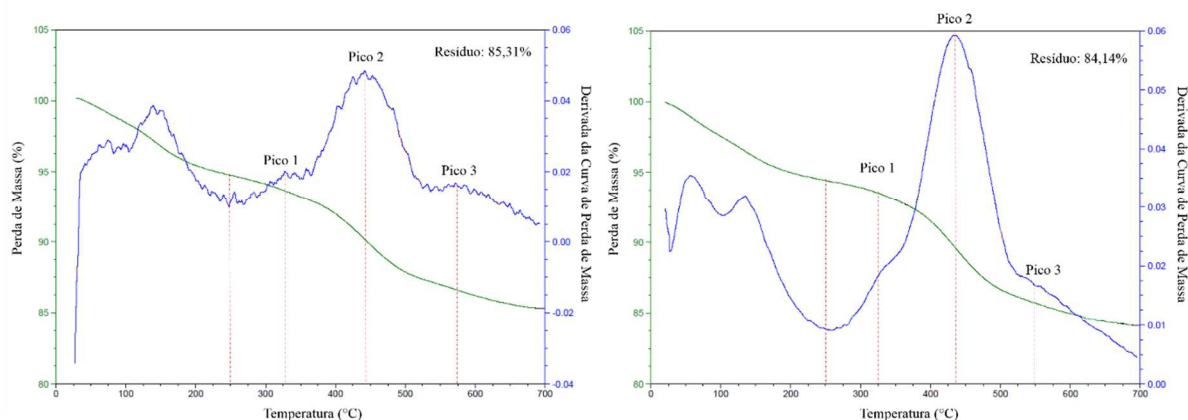


Figura 82 – Resultados dos TGO das amostras R2L1 e R2L2.

Durante o tempo de campanha é esperado que sejam produzidos depósitos de diversas espécies orgânicas na superfície do catalisador, com diferentes níveis de reatividade à combustão. Compostos com maior caráter aromático (menor relação H/C) aproximam-se da estrutura do coque e são mais refratários, sendo eliminados em temperaturas mais elevadas durante o ensaio de TGO. Isto é reflexo do envelhecimento das espécies precursoras de coque presentes na carga, especialmente quando sujeitas a temperaturas de operação mais elevadas (final de campanha) e menor disponibilidade de H_2 (a depender da reposição por *quench*). Espécies precursoras de coque usualmente apresentam valores da relação H/C (molar) de 1,2 a 1,4 e o coque valores ainda bem menores que estes (Rana, *et al.*, 2007).

Em geral, perdas de massas próximas a $100^\circ C$ estão relacionadas à umidade presente na amostra devido à natureza higroscópica do catalisador. Pacheco, (2008) considerou que o desprendimento de massa inicial observado até $150^\circ C$ era creditado à umidade. Guichard, *et al.*, (2009) afirmam que a água adsorvida presente em alumina envelhecida com depósitos de

coque é eliminada com aquecimento acima de 175°C completando-se em torno de 230°C. No presente trabalho observou-se a existência de 2 picos de perdas de massa a baixas temperaturas. O primeiro, com ponto de máximo em aproximadamente 75°C e término por volta de 100°C (vale da curva de derivada), creditado à umidade. No segundo, o ponto de máximo situa-se entre 125°C e 150°C e estende-se até cerca de 250°C. É adotada como hipótese que aquela parcela de umidade eliminada inicialmente em temperaturas mais baixas estaria retida em áreas do suporte do catalisador mais favoráveis para volatilização da água retida, tais como a porção mais externa do catalisador e nos poros mais largos. Já no segundo caso estaria associado, em parte, à eliminação de outra parcela de umidade sujeita a forças de adsorção mais fortes ou sob efeito de condensação capilar. É característico dos catalisadores de HDT (mesoporosos) ocorrência de histerese nas isotermas de adsorção-dessorção (explicado pela teoria da condensação capilar). Histereses do tipo H1 e H2 são características de materiais mesoporosos (IUPAC). O tipo H2 está associado a uma estrutura mais complexa com distribuição de poros e formas não bem definidas (Amgarten, 2006). De acordo com os resultados apresentados na Seção 4.4.3 os catalisadores avaliados assemelham-se com o tipo H2. Essa menor uniformidade nos tipos de poros presentes justificaria variações nas diferenças de redução da pressão de vapor consequência da condensação capilar, o que poderia explicar essa diferença de temperaturas de eliminação da água. Comparando-se os resultados da amostra do CV com os demais catalisadores, percebe-se que há um sutil prolongamento da base desse segundo pico gerado. Isso sugere que há alguma contribuição de outra parcela de material diferente de umidade sendo desprendido nesta zona, porém impossível de ser identificado sem que outro método analítico seja acoplado ao TGO.

A partir de 250°C (identificada nos gráficos pela primeira linha tracejada) é nítida a formação de uma nova zona de perda de massa para as amostras de catalisadores gastos, associada a espécies não existentes no CV, indicando que seriam devido aos depósitos ali acumulados ao longo do tempo. Assim, essa zona de perdas de massas em temperaturas mais elevadas tem seu início em torno de 250°C, com o Pico 1 entre 325°C e 350°C e outro mais acentuado (Pico 2) entre 400°C e 450°C.

Nota-se sobreposição dos Pico 1 e Pico 2, já que é percebido formação de um degrau na ascensão do pico principal (Pico 2). A Figura 83 exemplifica um caso de deconvolução de picos sobrepostos. Apenas no caso das amostras R1L2 e R1L3 isso não está tão evidente, embora para o R1L3 seja possível percebê-la sutilmente.

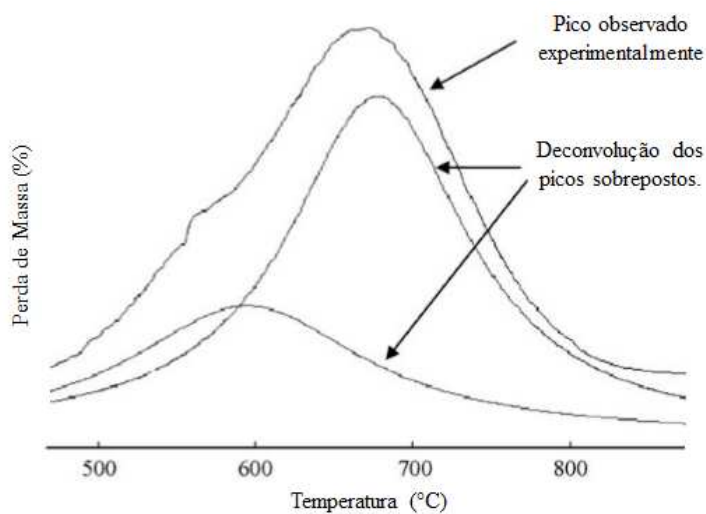
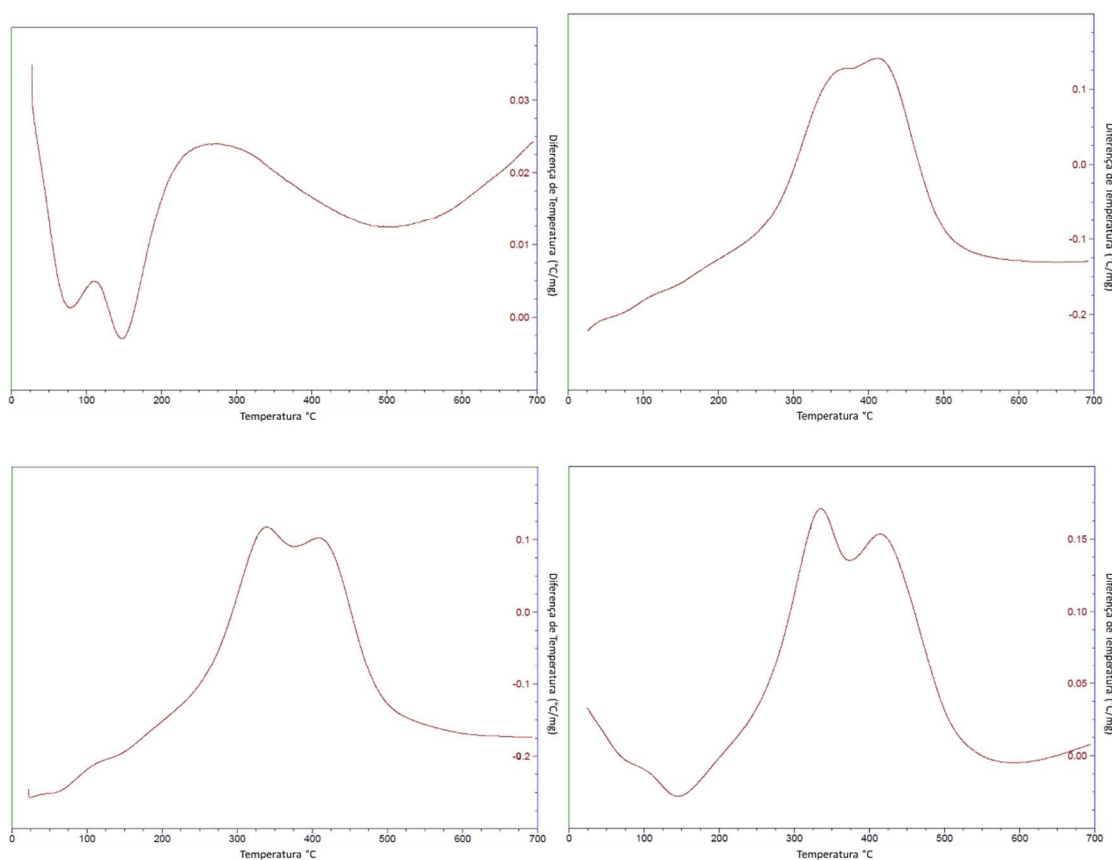


Figura 83 – Deconvolução de picos sobrepostos gerado no ensaio de TGO (adaptado de Guichard, *et al.*, 2009).

Os resultados do ensaio da análise térmica diferencial (DTA), reunidos na Figura 84, permitem identificar com mais clareza a ocorrência de sobreposição de picos para todas as amostras, confirmando que depósitos de naturezas diferentes foram desprendidos na faixa de temperatura entre 350°C e 525°C.



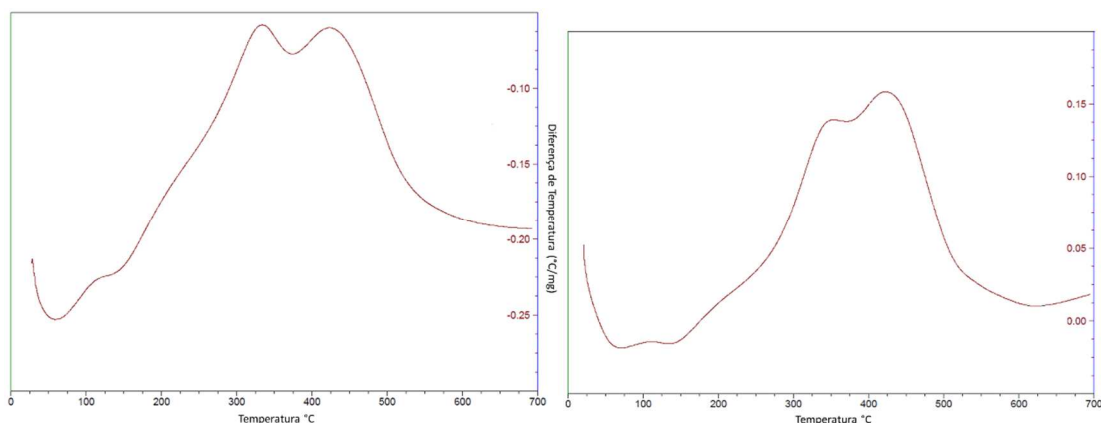


Figura 84 - Resultados dos DTA das amostras CV, R1L2, R1L3, R1L4, R2L1 e R2L2, nessa ordem.

Pacheco (2008) chama atenção para a queima dos sulfetos metálicos inorgânicos produzidos durante etapa de sulfetação do catalisador industrial. O catalisador gasto preserva a condição de sulfetação da fase ativa, é esperado que essas espécies sejam eliminadas como SO_2 . Ele indica em seu trabalho a faixa de 250°C a 270°C . A respeito da combustão de enxofre, Guichard, *et al.*, (2009), estabelecem a faixa de 225°C a 325°C . Embora não tenha sido identificado um pico exclusivo nesta zona, por outro lado é exatamente a partir de 250°C que dar-se o início de uma extensa zona de perda de massa conforme relatado no parágrafo anterior. Provavelmente isto seja o efeito da sobreposição desse pico de perda de massa de enxofre com os de outras espécies orgânicas. Além disso, é esperado que a massa de depósitos orgânicos presentes nesses catalisadores seja significativamente superior à de sulfetos inorgânicos da fase ativa, o que colaboraria para o encobrimento desta zona. Um outro aspecto a ser considerado é a atenuação da perda de massa de enxofre devido a substituição por oxigênio à estrutura do cristalito da fase ativa, tornando-o óxido.

É apontado por diversos autores que a maioria das espécies eliminadas na faixa de 365°C a 430°C seriam depósitos de espécies orgânicas. Dois picos poderiam ser identificados; o primeiro a 300°C , resultado daqueles depósitos assemelhados aos precursores de coque mais pesados presentes na carga, denominados de “*soft-coke*”; e outro com temperaturas de oxidação ainda mais elevadas, a partir de 400°C , em que as espécies mais refratárias, do tipo “*hard-coke*”, estariam sujeitas à oxidação. Ambos os picos, em alguns casos, poderiam apresentar-se sobrepostos (Koizumi, *et al.*, 2005, Matsushita, *et al.* 2004, Callejas, *et al.*, 2001, Van Doorn, *et al.*, 1992). Vale reforçar que Vogelaar, *et al.* (2010) citam que um pico a 425°C é típico para catalisadores de HDT gastos e Guichard, *et al.*, (2009) citam ocorrência de combustão de coque em 407°C e 427°C , o primeiro resultado de um mecanismo de formação de coque que se

deposita sobre as partículas de MoS₂ e o segundo sobre o suporte catalítico presente em maior quantidade. Essas informações corroboram com a discussão estabelecida até o presente momento e estão em concordância com os resultados obtidos neste trabalho, tanto em termos das temperaturas associadas aos Pico 1 e Pico 2 e quanto a possível sobreposição de parte deles.

Os resultados experimentais de Pacheco (2008) apresentaram regiões específicas de perda de massa anterior a 400°C, outra entre 400°C e 500°C (maior perda de massa) e por fim uma entre 500°C e 700°C (bem mais reduzida que as demais). Com relação a esta última região, ela também pode ser observada (Pico 3). Trata-se de um pequeno pico com ponto de máximo entre 550°C e 575°C, provável resultado de um coque extremamente envelhecido, o que é condizente com o longo tempo de campanha praticado pela unidade industrial. É importante lembrar que quanto mais refratário o depósito de coque, maior tende a ser o prejuízo na atividade catalítica. Não apenas a quantidade de depósito, mas a sua aromaticidade influencia significativamente neste aspecto. A Tabela 39 deixa claro que a quantidade de massa despreendida entre 525°C e 700°C é superior para o R2L2 (1,986%) em comparação com os outros dois catalisadores testados na unidade piloto (R1L2 e R1L3), estes últimos com 1,290% e 1,238%; respectivamente. O R2L2 apresenta 54% e 60% a mais de coque (mais refratário) do que o R1L2 e R1L3, nessa ordem. Esse comportamento é condizente com os resultados de conversão e cinéticos apresentados.

Ainda sobre o Pico 2 (região com maior perda de massa) e, complementando as informações sobre o grau de envelhecimento dos depósitos de coque, as amostras do reator 1 ficaram muito próximas do valor de 425°C (R1L2, R1L3 e R1L4 = 425°C). As do reator 2 tiveram acréscimos. Cerca de 20°C para R2L1 (Pico 2 a 445°C) e de 10°C para o R2L2 (Pico 2 a 435°C). Isso é indício de um coque ligeiramente mais envelhecido. Desta forma, R2L2 apresenta coque de natureza mais refratária tanto na região identificada pelo Pico 2 como pelo Pico 3 em comparação ao R1L2 e R1L3. Guichard, *et al.*, (2009) faz a diferenciação entre os catalisadores gastos a partir da máxima temperatura de perda de massa, ou seja, pelo equivalente ao Pico 2.

O R2L2 apresentou maior percentual da parcela de coque mais refratário (525°C a 700°C). Daquela parcela de coque entre 350°C a 525°C (maior parcela), ele apresentou um mais refratário, apesar de estar em menor quantidade em comparação com (R1L2 e R1L3). Esses resultados sugerem que a natureza do coque (refratariedade) é mais importante para desativação catalítica do que o teor total de coque isoladamente. O estabelecimento de uma

relação entre teor de total de coque e desativação catalítica não seria apropriada, mas deve ser específica apenas para aquela parcela de coque mais refratária ou pelo menos atribuído maior relevância a ela.

Para ampliar o entendimento acerca das informações geradas pelo ensaio de TGO no estudo de catalisadores gastos de HDT, uma breve descrição dos resultados de Torres-Mancera, *et al.*, (2015) é apresentada aqui. Um catalisador de NiMo/ γ -Al₂O₃ envelhecido em unidade piloto com resíduo atmosférico foi analisado com monitoramento por espectrometria de massa dos gases gerados no TGO. A Figura 85 apresenta esses resultados.

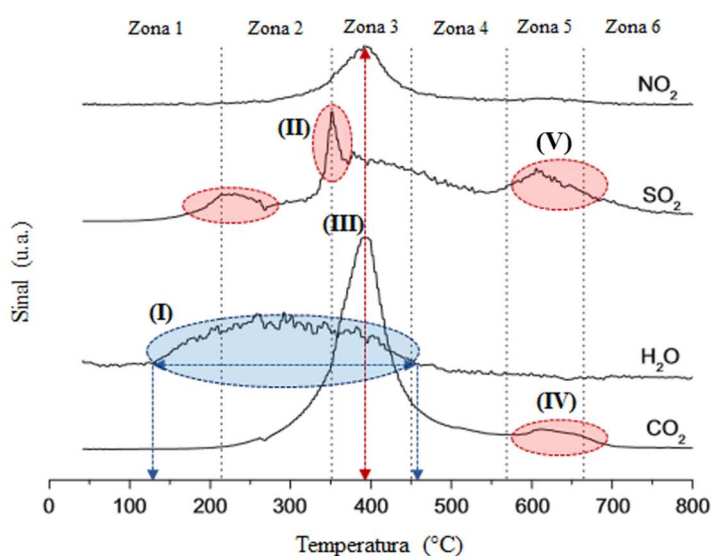


Figura 85 – Oxidação à temperatura programada em conjunto com espectroscopia de massa de catalisador gasto (adaptado de Torres-Mancera, *et al.*, 2015).

A área indicada por (I) que se estende de cerca de 100°C até aproximadamente 500°C, resultado da eliminação de H₂O como umidade e produto da combustão de material carbonáceo. Eles associaram a primeira zona de perda de massa até a temperatura de 225°C à eliminação principalmente de umidade. A segunda zona, de 225°C a 350°C, foi relacionada à decomposição de material carbonáceo, gerando CO₂, H₂O e quantidade expressiva de SO₂, representada pela área (II). Já a terceira zona entre 350°C e 425°C, esta última temperatura com máxima liberação de CO₂ e NO₂, atribuída à oxidação da parcela principal de coque, destacada em (III). Eles ainda apontam a existência de uma quarta e quinta zona situadas entre 425°C e 570°C e entre 570°C e 665°C. A primeira com liberação de NO₂, SO₂, H₂O e CO₂, caracterizando a queima de coque, porém em uma taxa mais lenta que a zona anterior, e a segunda, seria a oxidação de um coque mais refratário, cuja relação H/C é bem reduzida, uma vez que CO₂ foi identificado em detrimento da pequeníssima parcela de H₂O, conforme área

(IV). Eles também afirmam que a parcela de SO₂ existente nessa quinta zona estaria relacionada aos sulfetos metálicos presentes nos catalisadores gastos, resultados da contaminação por metais. Eles acreditam que esses sulfetos metálicos poderiam estar recobertos ou associados ao coque mais refratário o que justificaria a combustão deles apenas em temperaturas mais elevadas. A partir de 665°C a quantidade de massa desprendida foi bem reduzida.

Após discussão sobre a natureza do coque de cada uma das amostras do presente trabalho, a partir de agora é feita a descrição sobre a determinação do teor total de coque a partir do TGO.

- Considera-se que a perda de massa até 100°C é exclusiva à umidade.
- As massas desprendidas a partir de 250°C até 700°C estariam relacionadas majoritariamente a coque.
- A faixa compreendida de 100°C a 250°C seria um híbrido, ainda bastante relacionado à água (adsorção e condensação capilar possível de ocorrer devido variações na distribuição e formatos de poros), e utilizada para o cálculo da massa residual ao término do ensaio de TGO.
- Deve ser descontado dos catalisadores gastos o percentual de massa perdida pelo CV, restringindo-o à região de 250°C e 700°C.
- Considerando-se que a 700°C (resíduo) todos os depósitos de qualquer amostra teriam sido eliminados, não existindo nenhuma distinção entre as amostras em termos de massa de depósitos, decidiu-se estabelecer um fator de proporção sobre as massas de resíduo de cada amostra a partir da fração (2,202/91,68) obtida do CV para efetuar o desconto, conforme [Equação 19](#).

Equação 19 – Expressão para o cálculo do Teor de Coque a partir dos resultados do TGO.

$$\text{Teor de Coque}_i = \% m_i (250^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}) - \left(\frac{2,202}{91,68}\right)_{CV} * \% m_i(\text{resíduo})$$

Tabela 39 – Percentuais de perdas de massa (TG) dos catalisadores, segregadas por faixas de temperaturas determinadas por picos observados nas curvas de perda de massa e da derivada primeira.

	CV (%)	R1L2 (%)	R1L3 (%)	R1L4 (%)	R2L1 (%)	R2L2 (%)
Zona 1 (Até 100°C)	2,439	1,166	1,790	1,440	1,551	2,458
Zona 2 (100°C a 250°C)	3,678	1,858	2,695	3,527	3,696	3,122
Zona 3 (250°C a 350°C)	0,8675	1,554	2,144	1,957	1,540	1,403
Zona 4 (350°C a 525°C)	0,9322	7,935	8,836	7,111	5,849	6,890
Zona 5 (525°C a 700°C)	0,4014	1,290	1,238	1,933	2,057	1,986
Total (250°C a 700°C)	2,201	10,78	12,22	11,00	9,445	10,28
Resíduo (> 700°C)	91,68	86,20	83,30	84,03	85,31	84,14
Coque (250°C a 700°C)^a	-	8,711	10,22	8,984	7,397	8,259

^aDescontado dos valores de cada catalisador gasto o valor proporcional de massa do CV para essa mesma faixa de temperatura, parametrizados pelas massas de resíduo de cada amostra. Consultar Equação 19.

A Figura 86 é o gráfico dos resultados do teor de coque para cada um dos catalisadores gastos. A incerteza do resultado da análise indicada pelo laboratório executante de 3%.

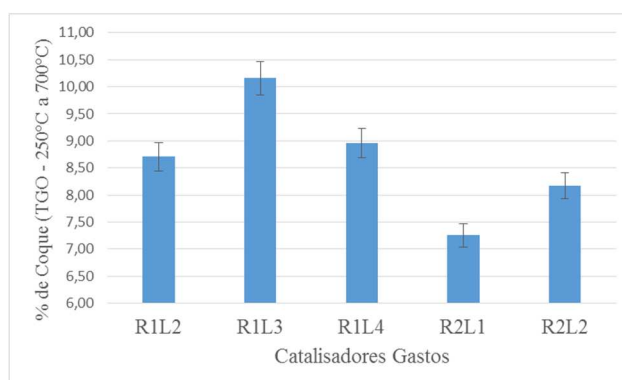


Figura 86 – Comparativo do teor de coque presente nos catalisadores gastos.

A partir da quantificação do teor de coque, alguns aspectos são discutidos:

- Para os catalisadores (R1L3, R1L4 e R2L1, todos de 2005), o teor de coque diminui no sentido da entrada para saída do reator. A exceção é o R2L2 que apresentou aumento em relação ao seu antecessor. Isso deve estar associado ao efeito da qualidade da carga que é admitida para cada leito. À medida que a carga é processada pelos leitos mais a montante, uma parcela dos compostos precursores de coque é convertida. Esse efeito apresenta uma relação superior à linear, já que as diferenças relativas de teor de coque são 13,35% (R1L3/R1L4) e 23,59% (R1L4/R2L1).

- A qualidade da carga não é a única variável responsável pela produção de coque. Outras variáveis operacionais são importantes como a temperatura praticada em cada leito, a disponibilidade de H₂, o tempo de campanha e até a presença de outros contaminantes (que se depositem, catalisam a formação de mais coque). A temperatura e disponibilidade de H₂ podem ter maior impacto sobre os leitos mais à jusante. Pelo menos a temperatura pode ser atestada, de acordo com [Figura 79](#). Isso justificaria o comportamento diferenciado do R2L2 que apresentou teor de coque maior do que seu antecessor já que operou com temperaturas mais elevadas que os demais catalisadores.
- Há uma diferenciação de tempo de campanha dos 2 primeiros leitos, R1L2 (2010) e R1L3 (2005), o que por si só é uma explicação para que haja mais coque no R1L3 do que no R1L2 (superior em 16,63%). No entanto, deve-se atentar que a quantidade de coque gerada sobre o R1L2, apesar de pouco menos da metade do tempo de campanha, aproximou-se do R1L3 e é estatisticamente igual ao R1L4. Ou seja, a taxa de produção de coque sobre o R1L2 foi mais elevada que a dos demais catalisadores. O efeito da carga não parece suficiente para explicar esse comportamento, muito menos as temperaturas praticadas no leito (o que minimizaria a formação de coque, por ter tido as menores temperaturas de operação dentre todos os leitos). A presença de contaminantes, que afeta mais os primeiros leitos, pode ter tido participação nessa taxa de formação de coque mais acentuada do R1L2. O ensaio de FRX do R1L2 apresentou elevado teor de Si ([Seção 4.4.4](#)). [Pérez-Romo, et al., \(2012\)](#) afirmam que uma consequência é o aumento da acidez do catalisador. A acidez, por sua vez, propicia reações de formação de coque ([Furimsky, et al., 1999](#); [Bartholomew, 2001](#); [Moulijn, et al., 2001](#)).

Apenas para servir de referência [Wood, et al., \(2003\)](#) reportam os seguintes dados de teor de coque para amostras de catalisadores industriais de CoMo/Al₂O₃ de unidades distintas: 4% m/m (48 meses), 7% m/m (9 meses) e 8% m/m (3 meses). Pela técnica de TGO [Pacheco \(2008\)](#) obteve faixas de 12,3 a 17,7% m/m para as amostras desativas artificialmente em unidade piloto e de 15,1 e 15,2% m/m para os catalisadores industriais. [Vogelaar, et al., \(2010\)](#) obtiveram os seguintes valores para um reator de HDT de pré-tratamento de carga para FCC (carga GOV): leito de guarda, 14% m/m e para os leitos 1, 2, 3, 4 e 5, 11%; 9,8%; 9,5%; 12% e 15% m/m, nessa ordem. Segundo [Furimsky, et al., \(2010\)](#), para catalisadores gastos de HDT

de frações de destilação direta: 10 a 20 % m/m de coque, 7 a 15% m/m de enxofre (orgânico e inorgânico), e para Resíduos: 7 a 20% m/m de V + Ni, 15 a 25% m/m de coque, 7 a 15% m/m enxofre e 5 a 10% m/m de resíduo de óleo.

4.4.2. Acúmulo de Depósitos de Coque (CHNS)

Foram realizadas análises quantitativas para determinação dos elementos constituintes do coque. A presença de nitrogênio na composição do coque poderia estar relacionada a mecanismos que envolvam a adsorção prolongada desses compostos e seus intermediários, assim, seus teores seriam tão mais altos quanto mais envelhecido o coque (Furimsky, *et al.*, 2010 e Vogelaar, *et al.*, 2010). O enxofre também pode fazer parte da composição do coque, porém, os elevados teores indicados pelo método devem ser consequência da fase ativa sulfetada. Tal análise permite averiguar não apenas os teores de carbono, o que pode ser tomado como uma referência para o teor de coque presente nas amostras, como também estabelecer a relação H/C, para verificar a característica de aromaticidade do coque.

Tabela 40 – Resultados de análise elementar CHNS de amostras sólidas ou viscosas.

	C (% m/m)	H (% m/m)	S (% m/m)	N (%m/m)	H/C (mH/mC)	H/C (nH/nC)
CV	0,30 ^a	0,80 ± 0,02	0,30 ^a	0,30 ^a	-	-
R1L2	4,90 ± 0,15	0,80 ± 0,02	3,60 ± 0,11	0,30 ^a	0,16 ± 0,01	1,95 ± 0,01
R1L3	5,40 ± 0,16	1,00 ± 0,03	4,20 ± 0,13	0,30 ^a	0,19 ± 0,01	2,21 ± 0,03
R1L4	3,30 ± 0,10	0,90 ± 0,03	4,10 ± 0,12	0,30 ^a	0,27 ± 0,01	3,25 ± 0,03
R2L1	2,40 ± 0,07	0,90 ± 0,03	3,50 ± 0,11	0,30 ^a	0,38 ± 0,02	4,47 ± 0,03
R2L2	2,90 ± 0,09	0,80 ± 0,02	4,30 ± 0,13	0,30 ^a	0,28 ± 0,01	3,29 ± 0,02

^aResultados abaixo do limite de detecção do instrumento. Pode ser considerado desprezível ou zero.

^bIncerteza da medição de 3% conforme indicação do laboratório executante. Determinação da incerteza associada à relação H/C e S/C advêm de cálculo de propagação de erros conforme Equação 18.

A Figura 87 reúne as 2 informações de maior interesse desta análise. Percentual de carbono e relação H/C. A primeira informação foi utilizada para confrontar os dados de teores de coque obtidos via TGO. A segunda serve para diferenciar as amostras quanto ao envelhecimento do coque. Relações H/C menores sugerem coque de natureza mais aromática. Os valores absolutos obtidos de H/C não correspondem à realidade, devido existência de frações de H/C, em base molar, excessivamente elevada. Credita-se à presença de umidade retida na superfície das amostras. Por esse motivo apenas é possível tecer análises qualitativas comparativas entre as amostras, o que ainda pode auxiliar na interpretação de outros resultados

e na sustentação de algumas hipóteses. Pacheco, (2008) alerta para presença de grupos OH, SH e NH e da impossibilidade de diferenciar o H do material orgânico daquele inorgânico que se faz presente. Ele obteve resultados parecidos com suas amostras de catalisadores gastos, variando de 3,5 a 8,9 (n/n).

A relação H/C aumenta progressivamente do primeiro leito para o penúltimo, reforçando o efeito da carga na natureza do coque formado (e da contaminação por Si especificamente para o R1L2). Porém, ele cai no R2L2, provável consequência da temperatura mais elevada praticada no reator industrial. Não obstante, são exatamente os catalisadores R1L2 e R2L2 os mais desativados nos testes em unidade piloto, conforme demonstrado anteriormente. Por outro lado, vale ressaltar que os resultados de TGO indicam que os depósitos de carbono presentes no R2L1 seriam os mais refratários, e conseqüentemente deveriam apresentar menor relação H/C. Por isso, esses resultados de H/C carecem de análises complementares.

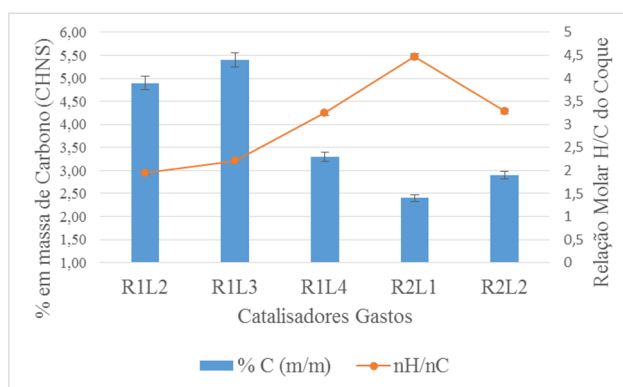


Figura 87 – Nas barras tem-se o percentual em massa de carbono presente no coque depositados nos catalisadores gastos em conjunto com a relação H/C em base molar na curva.

Elaborou-se a Figura 88 de modo a verificar a consistência dos resultados relacionados ao teor de coque das amostras obtidas dos ensaios de TGO, e o percentual em massa de carbono das análises elementar (CHNS). Deve-se fazer uma ressalva quanto ao fato que a composição elementar dos depósitos de coque varia em cada amostra, evidenciado pela relação H/C. Desta forma é natural que haja certa variância no ajuste linear. Percebe-se que o ajuste linear dos 5 pontos ficou na ordem de 0,7174 (fator de correlação), no entanto ao ser desconsiderado o ponto referente ao R1L2 (único com tempo de campanha diferente) o ajuste melhorou substancialmente, atingindo-se 0,9010.

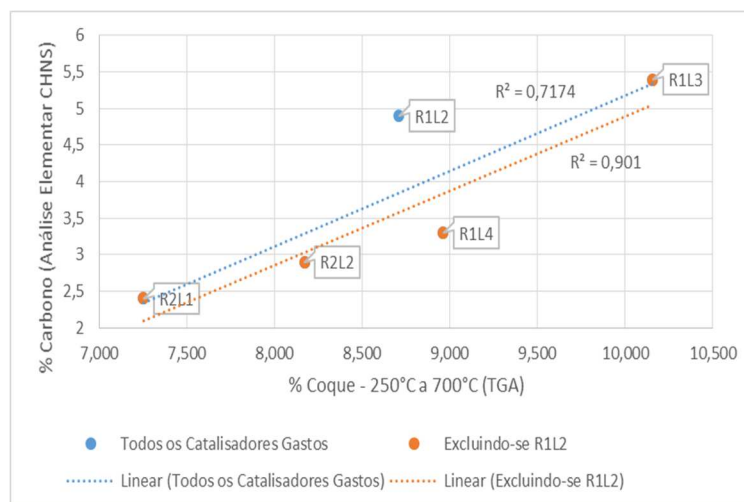


Figura 88 – Comparativo entre % C via análise elemental e teor de coque via TGO dos catalisadores.

4.4.3. Alterações nas Propriedades Texturais

O HDT é um processo catalítico heterogêneo, tendo o catalisador um importante papel. O suporte do catalisador desempenha funções imprescindíveis para o desempenho do processo. Alterações em suas propriedades podem causar efeitos diretos nesse desempenho. São de notória importância as propriedades texturais ou de superfície tais como, área superficial específica (ASE), volume total de poros específico (VTPE), diâmetro médio de poros (DMP) e distribuição de tamanhos de poros (DTP). É necessário dispor de ASE elevada para acomodar, o mais uniformemente possível, o máximo de sítios ativos. Por outro lado, é preciso garantir que os fenômenos de transferência de massa não imponham demasiada resistência ao acesso dos reagentes aos sítios ativos através dos poros do suporte, o que está relacionado com o DMP e DTP. Por isso, decidiu-se por submeter as amostras a análises de caracterização textural e avaliá-las comparativamente com o CV e os demais resultados vinculados à redução da atividade catalítica, verificando-se tendências e padrões.

Tabela 41 – Propriedades texturais de todas as amostras de catalisadores.

	ASE (m ² /g) Adsorção, BET	VTPE (cm ³ /g) Dessorção, BJH	DMP - 4V/A (Å) Dessorção, BJH
CV	177	0,49	82
R1L2	151	0,38	79
R1L3	147	0,42	84
R1L4	157	0,48	89
R2L1	166	0,51	90
R2L2	156	0,48	89

De acordo com o laboratório executante dos ensaios, os erros a serem adotados, para um intervalo de confiança de 95%, são de 4% (ASE), 3% (VTPE) e 3% (DMP). Para o cálculo dos erros propagados quando do uso das diferenças entre a propriedade do catalisador gasto e CV, utilizou-se a Equação 17.

A Figura 89 indica que para todas as amostras houve redução da ASE. O perfil das barras reflete uma tendência que é observada nos resultados de teor de coque (TGO) e percentual de carbono (CHNS), apresentados nas Seções 4.4.1 e 4.4.2. À primeira vista, isso parece ser consequência direta do recobrimento do catalisador por coque.

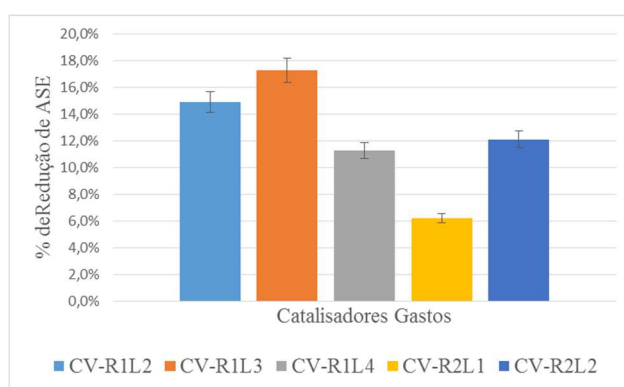


Figura 89 – Percentual de redução de ASE dos catalisadores gastos quando comparados com o CV.

A Figura 90 apresenta comportamento um pouco diferenciado com relação ao R1L2. Ele apresenta maior redução de VTPE. Essa variação mais acentuada não pode ser explicada apenas pelo teor de coque dessa amostra, pois neste caso deveria seguir a tendência observada nos resultados anteriores, ou seja, com redução do VTPE inferior ao do R1L3.

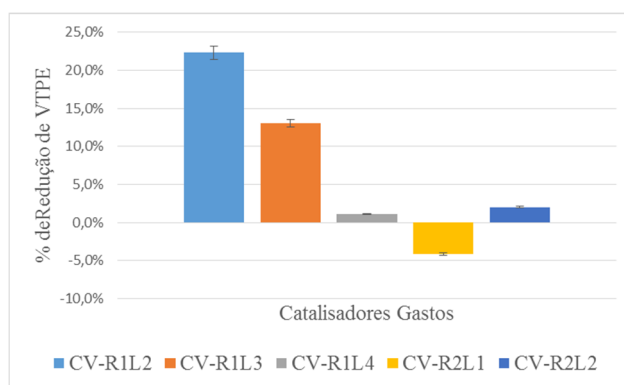


Figura 90 – Percentual de redução de VTPE dos catalisadores gastos quando comparados com o CV.

A característica do coque gerado em cada amostra é diferente e isso pode ter um papel relevante nessa propriedade. Interessante notar que a redução do VTPE foi maior nos 2

primeiros leitos (R1L2 e R1L3, sendo muito mais expressiva no primeiro), enquanto nos demais leitos esta propriedade quase não se alterou.

A Figura 91 apresenta o percentual de redução do DMP. Esses resultados destoam da expectativa de redução dessa propriedade se considerado o acúmulo de coque em cada amostra, pois todas elas apresentaram aumento DMP (exceto o R1L2). Mais uma vez o R1L2 e R1L3 comportaram-se diferentemente das demais amostras, notadamente o R1L2. Essa foi a única amostra que apresentou redução do DMP e o R1L3 apresentou pequeníssimo acréscimo. Todas as outras tiveram aumento do DMP apesar do acúmulo de coque. Porém, atendo-se somente ao perfil de variação dessa propriedade entre os catalisadores, percebe-se que existe uma tendência em que quanto mais a montante o catalisador localiza-se no reator, maior a redução dessa propriedade. Outro ponto de destaque é o R2L2, que foge um pouco dessa tendência. Ao final dessa seção esses comportamentos diferenciados recorrentes para o R1L2 e R2L2 são sumarizados e utilizados para apontar supostas causas envolvidas.

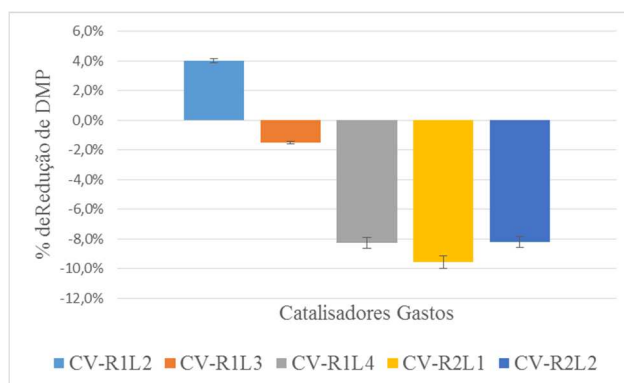


Figura 91 - Percentual de redução de DMP dos catalisadores gastos quando comparados com o CV.

A seguir são apresentadas as isotermas do CV confrontada com as isotermas dos catalisadores gastos. Para permitir melhor visualização, compara-se com o CV apenas um catalisador gasto por vez.

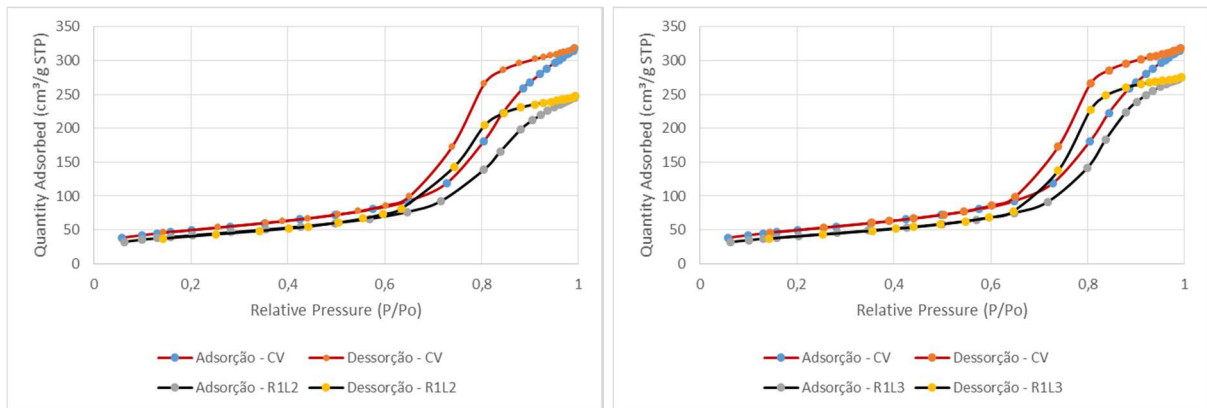


Figura 92 – Isotherma de N₂ (CV versus R1L2) e Isotherma de N₂ (CV versus R1L3).

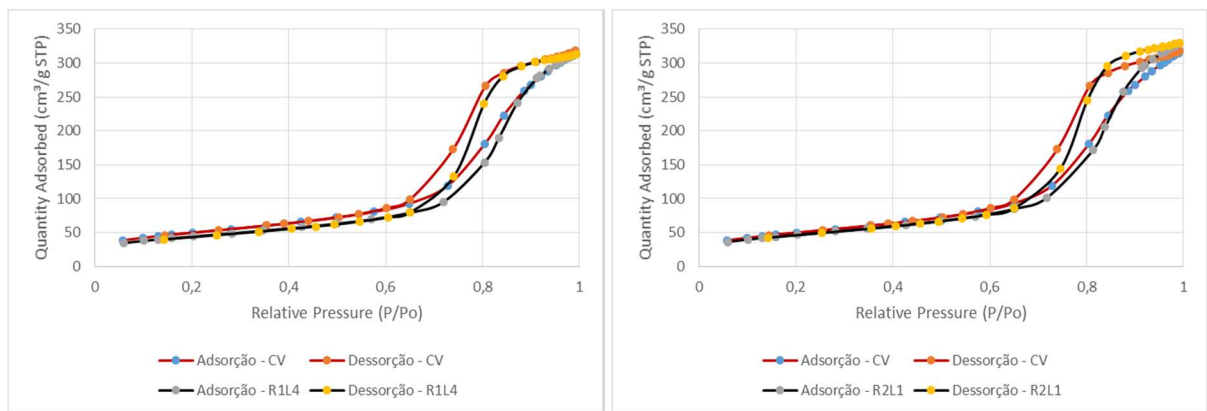


Figura 93 - Isotherma de N₂ (CV versus R1L4) e Isotherma de N₂ (CV versus R2L1).

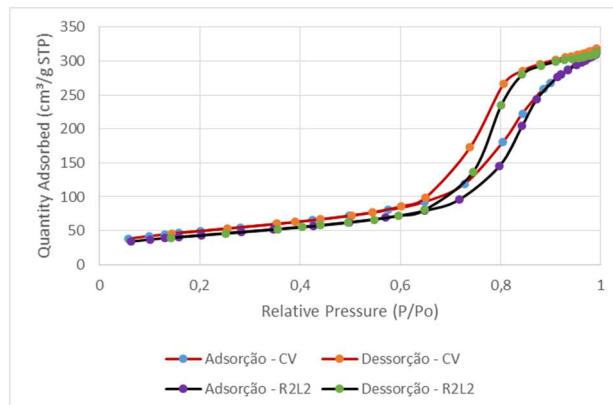


Figura 94 – Isotherma de N₂ (CV versus R2L2).

Furimsky, (2007) comparou as alterações ocorridas nas curvas de adsorção e dessorção de N₂ em catalisadores gastos de CoMo/Al₂O₃ com diâmetros de poros distintos, 6 nm e 17 nm. Ele observou que a ocorrência de aumento da histerese dos catalisadores gastos em comparação com o virgem é um indício de deposição de coque nas entradas dos poros (*deactivation by mouth coking*). Esse efeito no alargamento da histerese é tanto mais acentuado quanto mais

significativo é o bloqueio dos poros. Wood, *et al.*, (2003) inclusive categorizam o bloqueio do poro como um mecanismo de desativação por coque diferenciado por aquele devido ao recobrimento da fase ativa. Tal mecanismo é mais propício quanto menor o diâmetro do poro. A publicação de Leyva, *et al.*, (2014) também corrobora com essa análise. A Figura 95 exemplifica esse comportamento. Nela é apresentado um comparativo entre as isotermas de adsorção-dessorção de N₂ de catalisadores gastos e virgem. À esquerda tem-se um catalisador com menor DTP e, conseqüentemente, com maior aumento da histerese. Aqui se percebe que não há indícios desse mecanismo de bloqueio dos poros. As histereses dos catalisadores gastos não apresentam diferenças apreciáveis em termos de largura em relação à observada no CV. Em geral as isotermas dos catalisadores gastos ficam posicionadas abaixo das isotermas do CV, o que é explicado pela presença de depósitos sobre o catalisador. Os catalisadores posicionados mais a montante (R1L2 e R1L3) apresentaram as maiores diferenças em relação ao CV. Não obstante, de acordo com a Figura 87, esses são os catalisadores que possuem os maiores percentuais em massa de carbono (associados ao teor de coque de acordo com a Figura 88) e também maiores aromaticidades (menores relações H/C).

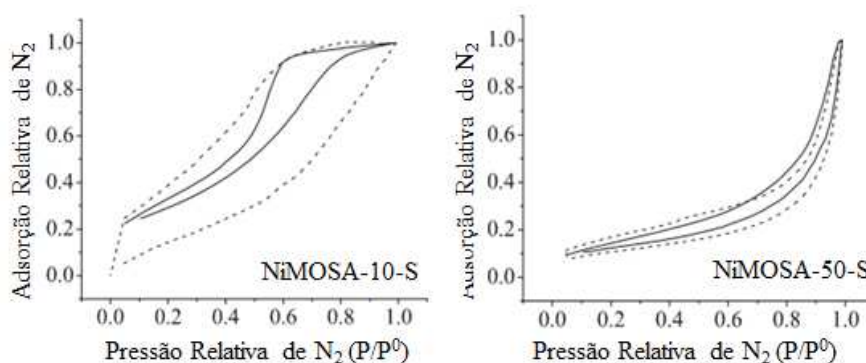


Figura 95 – Comparativo das histereses das curvas de adsorção-dessorção de N₂ de catalisador novo (linha contínua) e gasto (linhas pontilhadas) (adaptado de Leyva, *et al.*, 2014).

Furimsky, (2007) afirma que há significativas diferenças em termos de estrutura do suporte catalítico a depender dos objetivos do HDT. Quando o objetivo é HDS (geralmente fase ativa de CoMo/Al₂O₃) e processando-se cargas mais leves, ASE mais elevadas são requeridas para que haja eficiente dispersão da fase ativa nos poros, porém isso não é apropriado para aplicações com cargas mais pesadas, pois ocorreria desativação prematura. Wood, *et al.*, (2003) em sua revisão relata resultados de ensaios para verificação da desativação por coque logo no início de campanha (desativação inicial, normalmente bem significativa) em que os poros mais afetados neste período são aqueles inferiores a 50 Å, o que definitivamente não é característica

do CV. Maity, *et al.*, (2012) obtiveram resultados no mesmo sentido. Quando o objetivo é HDN e HDA e processando-se cargas mais pesadas, é imperativo que sejam adotados catalisadores com poros mais largos, que possam lidar com a inerente deposição de coque. O processo industrial tomado para estudo neste trabalho está mais assemelhado ao segundo caso, cujo objetivo principal é a redução de carbono aromático (HDA) processando-se cargas pesadas.

As alterações de ASE, VTPE e DMP não foram tão acentuadas, se comparados com outros casos apresentados na literatura. As maiores alterações nas amostras sequer chegaram a 18% para ASE (considerando-se o valor central dos resultados). Uma vez comprovada presença de coque nos catalisadores, uma hipótese a se considerar é que devido a maior dimensão dos poros desses catalisadores, a influência do coque ali depositado não tenha sido tão significativa ao ponto de provocar reduções acentuadas do diâmetro médio de poros. Uma possível consequência dessa hipótese é que a deposição tenha ocorrido uniformemente ao longo de todos os poros sem acréscimo de resistências à transferência de massa que impedissem o acesso dos precursores de coque (moléculas maiores) a toda extensão dos poros ao longo da campanha industrial. É razoável considerar que um acomodamento mais uniforme dos depósitos cause menor influência nas alterações das propriedades de superfícies.

As DTP de todas as amostras são confrontadas no mesmo gráfico da [Figura 96](#). É possível notar que não houve deslocamento do pico das diversas amostras em relação ao CV, reforçando a hipótese que a deposição por coque não teria ocorrido no entorno dos acessos dos poros e sim ao longo deles. Percebe-se então a natureza não microporosa desses catalisadores, já que a curva de DTP se inicia em torno de 50 Å e os picos em 90 Å.

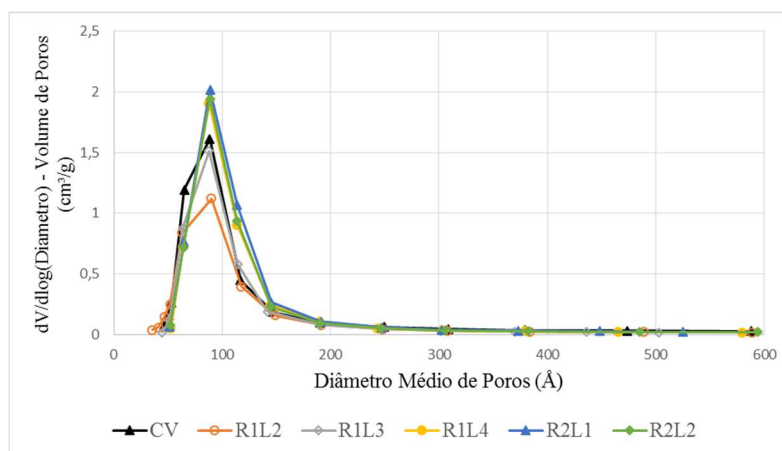


Figura 96 – DTP de todas as amostras de catalisadores gastos e CV para comparação.

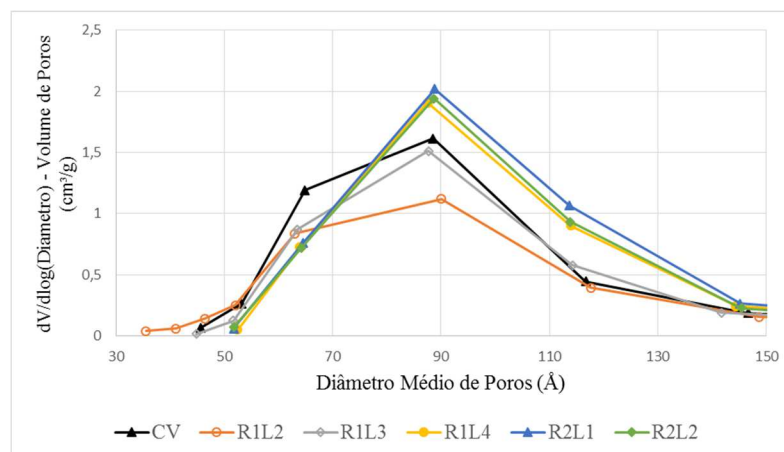


Figura 97 – Detalhe ampliado das curvas de DTP.

Novamente foram as amostras R1L2 e R1L3 que apresentaram comportamento distinto das demais amostras. Tanto mais notável para o R1L2 do que para o R1L3. Isso porque ambas têm suas curvas deslocadas para baixo em relação a curva do CV e estão mais à esquerda das curvas dos outros catalisadores, que por sua vez, apresentaram comportamento muito semelhante entre si, ao ponto de quase sobreporem-se. O deslocamento para esquerda do R1L2 é ainda superior ao do CV, indício de maior estreitamento de seus poros.

A diminuição da altura dos picos e das áreas das curvas observadas para o R1L2 e R1L3 em relação ao CV é uma tendência esperada, pois o acúmulo excessivo de depósitos sobre a superfície do catalisador provoca contrações nas dimensões dos poros, podendo até provocar deslocamento dos picos para o sentido de menores diâmetros. Os demais catalisadores apresentam maior volume (quantidade) de poros com dimensões superiores ao CV, em contraponto aos resultados do R1L2 e R1L3 e à expectativa. Isso é bem evidenciado na faixa de 90 a 150 Å, onde a curva do CV está abaixo das curvas do R1L4, R2L1 e R2L2. Pode-se observar também que os poros menores que 5 nm que ainda existem no CV deixaram de existir para esses 3 últimos catalisadores. Quanto menor o poro, maior a contribuição na área superficial. É possível que tenha ocorrido bloqueio de poros por coque apenas dessa parcela com diâmetros bem pequeno.

Comparativamente, os R1L2 e R1L3 são os que apresentam maiores teores de coque com característica mais aromática, segundo os resultados de CHNS, e isso poderia ser a causa dessas alterações diferenciadas de suas propriedades texturais em relação aos demais. Pacheco, *et al.*, 2011 analisaram catalisadores industriais de NiMO/Al₂O₃. Eles reportam que apesar da amostra do topo do reator apresentar menor teor de carbono em comparação com a do fundo, mesmo assim a área superficial dela foi mais afetada. Eles também constataram que a natureza

do coque do topo é mais aromática em contraste com a do fundo mais alifática. Eles afirmam que ASE está diretamente relacionada com a atividade catalítica e verificam que de fato houve maior redução da atividade catalítica na amostra do topo. Apesar da concordância entre aromaticidade do coque e redução da atividade catalítica observada no presente trabalho, não houve correlação direta com a redução da ASE. Além disso, como citado anteriormente, os resultados de H/C obtidos do ensaio de CHNS não foram corroborados pelos de TGO, que apontou o coque do R2L2 com o mais refratário, logo, é necessário considerar uma outra causa para justificar esse comportamento do R1L2 e R1L3.

Deve-se ter em mente que não é possível afirmar que o CV utilizado como referência não é de um lote distinto, questão apontada em materiais e métodos. Salienta-se que, em termos de composição da fase ativa, os resultados de FRX sugerem que todas as amostras são equivalentes neste aspecto. Outra possibilidade é que lotes distintos tenham sido carregados na unidade industrial à época, eventualmente motivado pela disponibilidade no inventário da companhia. Porém, ao comparar os resultados do R1L2 e R1L3 que foram carregados em momentos distintos, verificam-se similaridades.

Após toda apresentação dos resultados de propriedades texturais e discussão baseada nas características de DTM e teor de coque depositado sobre os catalisadores, fica evidente que outros fatores devem ser considerados para explicar todos os comportamentos observados, apesar do incontestável papel dos depósitos de coque. Dois fatores adicionais são agora considerados:

- Depósitos de Si sobre a superfície do R1L2 e em menor quantidade no R1L3 (consultar seção 4.4.4).
- Morfologia da estrutura de coque formada sobre os catalisadores.

A respeito dos depósitos de Si eles se assemelham aos depósitos de coque, pois sua ocorrência se dá por toda superfície catalítica, diferentemente de outros contaminantes que interagem diretamente com os sítios ativos. Pérez-Romo, *et al.*, (2012) afirmam que o acúmulo de Si pode causar redução da área superficial e do volume de poros. Esse efeito do Si corresponde às constatações experimentais apresentadas, principalmente para o R1L2 que teve as maiores reduções de VTPE e DMP. Ele também apresentou a segunda maior redução da ASE e maior redução da DTP.

Furimsky, *et al.*, (1999) reportam estudos relacionados ao efeito da carga sobre a estrutura do coque formado em catalisadores com DMP de 18,2 nm. A primeira constatação foi que devido ao grande diâmetro dos poros desse catalisador, houve limitado bloqueio de poros e pequena redução da ASE, fatos também corroborados pelos resultados deste trabalho. No entanto, eles relatam ocorrência de aumento da área superficial após a deposição por coque. Isso seria contribuição da própria porosidade dos depósitos de coque formados. O catalisador gasto apresentou poros com diâmetros superiores a 20,0 nm, principalmente para o caso de cargas cujos os precursores de coque não propiciam a formação de um coque mais compacto (tipo grafítico), como por exemplos aquelas cujos precursores apresentam uma estrutura menos condensada, com grandes ramificações alifáticas.

Desta forma, são estabelecidas as seguintes hipóteses:

- A presença do Si justificaria o comportamento diferenciado do R1L2 e R1L3. Maior redução da ASE, VTPE e DMP em comparação com os demais. A presença de Si influenciaria bastante na redução da ASE desses dois catalisadores.
- As características morfológicas do coque depositado, com a possibilidade de formação de uma estrutura com uma parcela de poros com diâmetros superior ao do CV, justificaria o comportamento do R1L4, R2L1 e R2L2 quanto ao deslocamento para direita da curva de DTP em relação à do CV, as pequeníssimas reduções de VTPE e aumento do DMP. Os mecanismos de formação de coque no R1L2 e R1L3, contendo Si que confere aumento da acidez do suporte, é supostamente distinto daquele responsável pela formação de coque nesses três últimos catalisadores citados aqui.
- Os depósitos de coque teriam influência na redução ASE de todos os catalisadores, porém, sua contribuição seria mais significativa e restrita ao bloqueio daquela parcela de poros inferiores a 5 nm responsáveis por conferir elevada área superficial (Wood, *et al.*, 2003). Isso justificaria o desaparecimento dos poros inferiores a 5 nm nos R1L4, R2L1 e R2L2 percebidos nas curvas de DTP, os pequenos percentuais de redução de ASE se comparado com outros trabalhos na literatura e a não alteração significativa das histereses das isotermas de adsorção de N₂ dos catalisadores gastos com relação ao CV. Wood, *et al.*, (2003) citam um estudo em que com apenas 10% m/m de coque depositados a redução da ASE foi de 40%, e Rana, *et al.*, (2014) citam reduções de 60 a 65%, enquanto aqui variou de 7 a 18% m/m, e Furimsky, *et al.*, (1999) reportam casos de até 1/3 na redução do volume de poros para catalisadores gastos.

4.4.4. Alterações da Composição dos Catalisadores (FRX)

A técnica de Fluorescência de Raios X, de carácter semiquantitativa (cujo erro é da ordem de 20%), foi utilizada para avaliar ocorrência de alterações nos teores da fase ativa dos catalisadores. A comparação com os resultados obtidos entre o CV e os catalisadores gastos é de fundamental importância para se concluir sobre a ocorrência de mecanismos de desativação por contaminação por metais ao longo da campanha.

A Tabela 42 apresenta os resultados de todos os catalisadores. Os teores dos elementos da fase ativa (Mo, Ni e P), são considerados como equivalentes pois estão dentro de uma mesma ordem de grandeza. Entre os catalisadores gastos a maior diferença relativa para o Mo foi de 11%; Ni, 15% e P, 17%. Comparando-se com o CV essas diferenças não ultrapassaram 23%. Isso permite concluir que a composição da fase ativa está preservada para todas as amostras. Para os catalisadores gastos, a presença de enxofre variou de 3,5 a 3,9% m/m enquanto para o CV nada foi detectado. Isso sugere que a condição de sulfetação dos catalisadores gastos foi preservada. A amostra de CV encaminhada para análise não foi submetida à sulfetação.

Tabela 42 – Análise semiquantitativa de catalisadores de HDR não calcinados por fluorescência de raios X.

(% m)	CV	R1L2	R1L3	R1L4	R2L1	R2L2
Al	38	31	33	35	35	35
Mo	11	8,5	9,6	9,9	9,7	10
Ni	4,9	3,8	3,9	4,2	4,6	4,5
P	1,8	1,3	1,4	1,5	1,6	1,6
S	ND	3,6	3,9	3,9	3,5	3,8
Si	< 0,1	5,2	2,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Fe	< 0,1	0,21	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
As	ND	0,46	0,34	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Cl	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Na	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ca	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
V	ND	< 0,1	< 0,1	ND	ND	ND
Cu	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
O	b	b	b	b	b	b

SÍTIO ATIVO: Mo, Ni, P

PRESERVADO O SÍTIO ATIVO: Mo, Ni, P

PRESERVADA SULFETAÇÃO: S

CONTAMINANTES: Si, Fe, As

VENENOS DE CATALISADORES DE HDT: Si, Fe, As

^aApenas é possível a análise de elementos químicos com Z maior ou igual a 9 (flúor a urânio)

^bElemento resultado de balanço.

^cND: Não Detectado.

Uma importante constatação é a presença de Si nas amostras dos catalisadores R1L2 (5,2% m/m) e R1L3 (2,2% m/m). Também foi percebida a presença de As nesses mesmos catalisadores, porém, em quantidades inferiores ao Si (0,46% e 0,34% m/m, respectivamente). Estudos realizados por Chang, *et al.*, (1991) e outros reportados por Furimsky, *et al.*, (2010) e

Bartholomew, (2001) atestam que bastam pequenos teores de As para causar considerável desativação catalítica. Apenas no R1L2 pode ser observada presença de 0,21% m/m de Fe. Mais informações sobre o efeito desses venenos podem ser consultadas nas Seções 2.5.2 e especificamente para As e Si as Seções 2.5.2.1 e 2.5.2.2.

A Contaminação por Si tem grande relevância em HDT de nafta de coque e HDT de destilados médios, cuja principal fonte são antiespumantes a base de polidimetilsiloxano (PDMS) utilizado nos tambores de coque do CR. A degradação térmica desse polímero gera espécies mais leves a base Si que se concentram nas faixas da nafta e destilados médios. No presente caso, a origem do Si no HDT de lubrificantes não está associada à essa fonte. Na atividade de exploração e produção de petróleo, também é utilizado antiespumantes. À medida que petróleos mais pesados são produzidos maior são as necessidades por esse produto. A fonte para contaminação do catalisador R1L2 e R1L3 devem ser do petróleo processado. Trata-se de um petróleo pesado, conforme citado em trabalhos internos sobre contaminação por Si (Chiaro, 2015). Os resultados analíticos dos 3 destilados naftênicos processados pelo HDT de lubrificantes em suas várias campanhas indicaram a presença de 1,1 mg/kg de Si na fração de DNL. Não foram encontrados teores significativos nas frações mais pesadas (DNM e DNP), o que está condizente com a distribuição dos fragmentos do PDMS pelas frações mais leves.

A origem do As pode ser de ocorrência natural no próprio petróleo. Furimsky, *et al.*, (2010) informam que é comum a ocorrência de As orgânico em vários petróleos, porém é mais comum se concentrar em frações mais leves. As análises das cargas processadas pela unidade de HDT de lubrificantes revelou a presença de As em todos os destilados (DNL, DNM e DNP) na ordem de partes por bilhão. As cargas DNP e DNM apresentaram as maiores concentrações, 60 µg/kg e 82 µg/kg, respectivamente. Já a fração mais leve, DNL, apresentou 20 µg/kg. Desta forma, o As está distribuído por todas as faixas de destilados e as maiores concentrações mensuradas não foram naquelas mais leves. Trata-se de um contaminante poderoso e que carece de mais aprofundamento dos seus efeitos no envenenamento do HDT. Já o Fe pode ser de ocorrência no petróleo como também resultado de processos de deterioração das estruturas metálicas da própria unidade.

Para se averiguar o real efeito na desativação catalítica causado pela presença de metais (e semimetais), seria preciso regenerar os catalisadores gastos, removendo-se os depósitos de coque. A estrutura do catalisador deve ser preservada, ou seja, sem causar qualquer sinterização. Como esses contaminantes permaneceriam no catalisador (daí a irreversibilidade desse tipo de

mecanismo de desativação), a atividade catalítica obtida em novos testes permitiria mensurar a magnitude da desativação causada por eles. Guichard, *et al.*, (2009) conduziram estudos sobre os efeitos da regeneração em catalisadores desativados abordando vários aspectos relevantes. Outra alternativa seria provocar a contaminação controlada com os contaminantes de interesse (dopando a carga) para avaliar seus efeitos sobre o desempenho do processo, contanto que fosse garantido que as espécies químicas de Si, As e Fe depositadas sobre os catalisadores sejam semelhantes às aquelas encontradas nos catalisadores industriais gastos.

De qualquer forma, os resultados obtidos de atividade catalítica residual e a caracterização das amostras de catalisadores gastos permitem inferir que o efeito desses contaminantes é muito significativo. Para isso basta comparar os catalisadores R1L2 e R1L3. O primeiro possui menor atividade residual apesar de menor teor de coque. Eventualmente, a natureza do coque nessas duas amostras poderia ter um peso, no entanto, os resultados de TGO não permitem identificar diferença entre elas e os dados do histórico operacional indicam temperaturas mais baixas praticadas no R1L2 do que no R1L3, um fator importante para o envelhecimento do coque.

Em um segundo momento, para estratificação da contribuição na desativação catalítica de cada um dos contaminantes, estudos específicos seriam necessários, pois não é possível determiná-la diretamente das amostras de catalisadores gastos (R1L2 e R1L3).

Importante salientar que a presença de outros elementos, tais como Ni, V, Na, Cl, Ca e Cu, não foram detectadas ou apenas em teores abaixo do limite de detecção do método/equipamento empregado. A presença desses elementos seria prejudicial à atividade catalítica. Os dois primeiros, Ni e V, apesar de serem reportados na literatura como um dos principais contaminantes presentes em cargas mais pesadas, não tiveram participação na desativação dos catalisadores analisados e sequer foram detectados na carga de teste (DNP).

4.4.5. Avaliação da Acidez dos Catalisadores

A presença de Si em catalisadores gastos pode produzir sítios ácidos de Brønsted, como já explanado na revisão bibliográfica. A confirmação e quantificação da acidez conferida aos catalisadores gastos relacionados à contaminação por Si (especialmente no R1L2), foi alvo de interesse durante a execução desse trabalho. Um aprofundamento sobre o papel do Si na promoção da acidez do suporte catalítico atestaria o seu papel como responsável pelos diversos efeitos apontados nas seções anteriores, como catalisador para formação de coque e craqueamento catalítico.

Técnicas de quimissorção de moléculas sonda podem ser utilizadas para determinação da acidez de catalisadores, uma vez que elas são capazes de quantificar a acidez conferida por sítios ácidos superficiais em catalisadores heterogêneos. Ensaios de dessorção à temperatura programada (DTP) acoplado à um espectrômetro de massa e de espectroscopia de infravermelho de moléculas sonda quimissorvidas são utilizados para essas determinações.

A primeira técnica (DTP) seria uma alternativa para avaliação dos catalisadores gastos. Moléculas de n-propilamina protonadas pelos sítios de Brønsted formam um complexo que em elevadas temperaturas é decomposto em proporções equimolares de amônia e propeno. A partir disso, pode-se quantificar a acidez considerando-se o sinal gerado pela amônia já que o propeno pode ser readsorvido e transformado em precursores de coque (Ferraz, *et al.*, 2010).

Após avaliação interna com a equipe técnica responsável pela condução desse ensaio, a sua realização com catalisadores gastos comprometeria a integridade do equipamento, prejudicando análises futuras de outras amostras. Na metodologia utilizada, após a adsorção da n-propilamina, a amostra é aquecida sob fluxo de inerte a 500°C e a dessorção da n-propilamina e dos produtos formados pela ação dos sítios de Brønsted (propeno e amônia) são monitorados em espectrômetro de massas. No caso do catalisador gasto, seriam dessorvidas várias outras espécies químicas que poderiam ficar retidas nos delgados capilares e pequenas tubulações do equipamento.

Por outro lado, a calcinação dos catalisadores gastos, para eliminação dos depósitos e espécies estranhas sobre o catalisador de modo a proteger o equipamento, causaria modificações nos catalisadores. Mesmo um procedimento de calcinação bem controlado, com taxa de aquecimento bem lenta e fluxo controlado de oxigênio diluído, o que promoveria uma queima lenta e minimizando a ocorrência de pontos quentes, ainda sim geraria um catalisador regenerado, não mais considerado um catalisador gasto. Há relatos de que o procedimento de regeneração produz sítios ácidos de Brønsted originalmente não existentes (Torres-Mancera, *et al.*, 2015). Por todas essas questões, optou-se por não realizar essas análises.

5. Conclusões e Perspectivas Futuras

Contribuições relevantes foram obtidas a respeito do entendimento dos mecanismos de desativação que catalisadores de HDT estão sujeitos. Soma-se a isso a capacitação teórica-experimental resultante de um trabalho que envolveu uma robusta avaliação comparativa de amostras de catalisadores gastos a partir de um caso real de desativação em uma unidade industrial de HDT de lubrificantes. A desativação catalítica foi constatada através dos resultados de conversões, das constantes de velocidade aparentes das reações de HDA, HDN e HDS e das variações das propriedades dos produtos em relação a carga (densidade, avaliada em conjunto com outras propriedades) nos testes em unidade piloto nas temperaturas de 340°C, 360°C e 380°C (faixa operacional do reator industrial). Por sua vez, esses resultados foram comparados com propriedades relacionadas à perda de atividade catalítica (teor e tipo de coque e metais, propriedades texturais, etc) e com o histórico operacional. Assim, os mecanismos de desativação atuantes em cada leito do reator industrial foram identificados, e a magnitude dessas desativações mensuradas.

O caso estudado trata-se de um HDT complexo, uma vez que:

- A carga hidrotratada era uma carga pesada e complexa, na faixa do GOV.
- Processou 3 cortes distintos de GOV (cargas de DNL, DNM e DNP, diferenciadas pela faixa de viscosidade), com até 4 objetivos (4 campanhas distintas).
- Longo tempo de campanha (cerca de 7 anos) e leitos com tempos diferentes entre si (primeiro leito com tempo de campanha 50% inferior em relação aos demais).
- Variações nos tipos de petróleos ao longo dos anos e, nesse trabalho, sem acesso aos registros detalhados de todo o histórico operacional.
- Poucas referências ou estudos anteriores para esse tipo de HDT, em comparação com HDT's relacionados a destilados médios e nafta.

Dado o exposto acima, as conclusões não foram triviais:

- Mecanismos de natureza distintas foram responsáveis pela desativação catalítica dos diversos leitos avaliados. A localização de cada um desses leitos ao longo do reator industrial exerceu grande influência no tipo de mecanismos predominante.
- O leito com maior teor de coque e maior redução da ASE foi o menos desativado.

- O último leito (no sentido de alimentação da carga) apresentou maior desativação, quando em muitos casos ele é o mais preservado.
- Contaminantes não esperados para esse tipo de HDT (Si e As), mais comuns em HDT's de destilados médios e nafta de coque, foram encontrados nos primeiros leitos. Eles foram os responsáveis principais pela desativação desses leitos. No primeiro leito (R1L2), a presença de Si pode ter contribuído para aceleração da taxa de formação de depósitos de coque devido o provável aumento da acidez do catalisador gasto e pelas alterações mais acentuadas nas propriedades texturais.
- Em geral cargas mais pesadas são responsáveis por desativação mais severa. Elas contem mais precursores de coque e metais. No entanto, especificamente para o primeiro leito (R1L2), a carga de DNL foi a única que apresentou teores de Si e Fe. Isso sugere que o processamento do DNL tenha contribuído muito mais para desativação desse leito do que as demais cargas mais pesadas. Tais contaminantes, juntamente com o As, foram a causa da desativação observada no R1L2.

Com relação à atividade catalítica residual das amostras avaliadas em unidade piloto, os resultados indicaram que o catalisador central (R1L3) foi o menos desativado enquanto os catalisadores de fundo e topo do reator foram os mais desativados, nessa ordem (R2L2 e R1L2). Foi então, estabelecida diferenciação de atividade catalítica residual entre os leitos ao longo do reator industrial, sendo os mecanismos de desativação fortemente influenciados pelo posicionamento no reator industrial.

Sequências de atividade residual para HDA:

- Conversões: $CV \approx R1L3 \gg R1L2 \approx R2L2$
- Constantes de velocidade: $CV \approx R1L3 \gg R1L2 > R2L2$

Sequências de atividade residual para HDS:

- Conversões: $CV > R1L3 > R2L2 \approx R1L2$
- Constantes de velocidade: $CV > R1L3 \gg R2L2 > R1L2$

Sequências de atividade residual para HDN:

- Conversões: $CV \approx R1L3 > R1L2 > R2L2$
- Constantes de velocidade: $CV > R1L3 \gg R1L2 > R2L2$

As causas da desativação são de natureza distintas. O R1L2 teria sua desativação mais associada à presença de Si, As e Fe (envenenamento) e o R2L2 à presença de coque mais refratário (deposição e envelhecimento do coque). A temperatura foi apontada como a principal causa para o maior envelhecimento do coque no R2L2. Por outro lado, a posição relativa dos leitos no reator e o tipo de carga processada foram as causas para contaminação por Si, As e Fe. A influência dos contaminantes não pôde ser mensurada isoladamente, mas é certo que eles tenham tido um papel decisivo na desativação do R1L2. A contribuição do As pode ter sido superior à do Si, apesar da menor concentração, por ser um veneno mais severo.

Comparando-se o R1L3 com o R2L2, o primeiro apresentou o maior teor de coque e o segundo o menor teor de coque, dentre aqueles avaliados em unidade piloto. Antagonicamente a desativação foi máxima para o segundo e mínima para o primeiro. Comparando-se o R1L3 com o R1L2, o primeiro apresentou maior teor de coque e menor teor de contaminantes que o segundo, mas a desativação do R1L2 foi superior à do R1L3. Desta forma, pode-se considerar que a contaminação por Si, As e Fe tenha sido preponderante em relação ao teor de coque. Por outro lado, o ensaio de TGO identificou a presença de um coque mais envelhecido (Pico 2 do TGO) para o R2L2 (embora em menor quantidade que no R1L2 e R1L3) e de um mais refratário (Pico 3 do TGO) comum a todos os catalisadores em maior quantidade para o R2L2. A refratariedade e quantidade desse tipo de coque presente no R2L2 justifica sua desativação.

O teor total de coque teve um papel secundário na desativação catalítica. Os catalisadores periféricos (R1L2 e R2L2), cujos os teores de coque são menores que o do central (R1L3), apresentaram as maiores desativações. Isso é razoável tendo em vista que os teores totais de coque depositados não foram elevados (7% a 12% m/m) e devido a característica não microporosa do suporte catalítico. Uma vez que mecanismos de bloqueios de poros, caso severo de deposição de coque, não foi preponderante, um modelo de deposição de coque em que considera que a região ao redor da fase ativa é protegida devido a capacidade de hidrogenação no entorno dos cristalitos de NiMoS, justificaria as observações experimentais (Richardson, *et al.*, 1996 & Van Doorn, *et al.*, 1990). Além disso, Guichard, *et al.*, (2009) concluem que, apesar dos metais da fase ativa participarem do mecanismo de formação de coque, ele se depositaria preferencialmente sobre a superfície da alumina do que sobre as partículas de MoS₂, especialmente para o caso dos catalisadores de NiMoS em comparação com os de CoMoS, devido a maior capacidade de hidrogenação do primeiro.

Maiores teores e taxas de formação de coque foram observadas quanto mais próximos da entrada do reator, onde a carga tem maiores quantidades de precursores de coque e onde as temperaturas são mais moderadas. Isso sugere que a formação de coque tenha sido influenciada pela característica da carga (precursores de coque) e menos pela temperatura de operação, apesar dessa última ter sua contribuição no envelhecimento do coque, tornando-o mais refratário. Mesmo o R1L2, que tem tempo de campanha bem inferior que os demais, apresentou elevado teor de coque. O último leito R2L2, sujeito sistematicamente a temperaturas mais elevadas, apresentou apenas um leve aumento do teor de coque em relação ao seu antecessor. A maior quantidade de coque no R1L4 em comparação ao R2L1 parece refletir melhor o efeito da carga, pois ambas as amostras tem o mesmo tempo de campanha e o histórico operacional demonstra temperaturas semelhantes ao longo dos anos de operação. Além disso, elas não sofreram contaminação por outras espécies além do coque (Si, por exemplo), o que poderia interferir nessa comparação.

Quanto aos teores de coque muito mais elevados para os dois primeiros catalisadores (R1L2 e R1L3), especialmente para o R1L2 (menor tempo de campanha), um efeito adicional ao da carga se fez presente. Trata-se da presença de depósitos de Si. Eles justificariam as modificações nas propriedades texturais desses dois catalisadores, mais acentuada para o R1L2, em relação aos demais catalisadores não contaminados. A presença de Si também justificaria o maior craqueamento e menor ponto de fulgor dos produtos e, por fim, o conteúdo de coque diferenciados do R1L2. O Si deposita-se pela superfície catalítica, podendo gerar sítios ácidos (ácidos de Brønsted a partir de espécies metiladas e metoxiladas), que por sua vez favorecem as reações de craqueamento catalítico e catalisam a formação de coque. Além disso, o acúmulo de Si é apontado como causador de redução da ASE e volume de poros (Breivik, *et al.*, 2000).

Quanto a redução da ASE dos catalisadores gastos algumas considerações são feitas. Ela se correlacionou com o teor de coque, porém, o mesmo não aconteceu com a perda de atividade catalítica. As reduções da ASE não foram elevadas (restritas a faixa entre 6% a 18%). Em parte, isso é explicado pelo pequeno teor de coque acumulado nos catalisadores gastos que possuem DMP relativamente maiores. Por outro lado, não houve indícios que mecanismos de bloqueio de poros tenham contribuído para a desativação, fato corroborado pelas curvas de adsorção-dessorção de N₂. No entanto, esse mecanismo poderia também explicar a sutil diminuição da ASE sem causar redução da atividade catalítica, se sua ocorrência tiver sido restrita aos poros inferiores a 5 nm (parcela menos representativa do catalisador). Isso porque as curvas de DTP da maioria dos catalisadores gastos apresentaram redução da parcela de poros

de menores dimensões. Esses poros menores são os que mais contribuem para ASE, mas são pouco importantes para o HDT de lubrificantes, cuja carga apresenta grande moléculas que de qualquer forma estariam sujeitas às limitações difusionais, logo, o bloqueio deles não traria impacto ao processo. O bloqueio seletivo apenas dos pequenos poros também explicaria a não alteração das histereses das isotermas de N₂ das amostras. Isso porque quanto mais microporoso o catalisador maior a reversibilidade da isoterma, ou seja, menor o efeito da condensação capilar. A histerese observada seria devida exclusivamente aos poros superiores a 5 nm.

Por fim, não é possível generalizar o comportamento da desativação catalítica nos processos de HDT especialmente quanto a localização relativa dos leitos em um reator industrial, considerando que esse estudo apresentou resultados distintos dos reportados por outros autores (Torres-Mancera *et al.*, 2014, 2015; Furimsky *et al.*, 2010; Vogelaar *et al.*, 2010 e Pacheco, 2008). Dessa forma, é imprescindível considerar as características do sistema catalítico, da carga e do histórico das condições operacionais praticadas ao longo da campanha antes de qualquer tentativa de previsão dos níveis de desativação relativa em um reator com vários leitos.

5.1. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Avaliar a influência isolada do silício, arsênio e ferro na desativação catalítica provocada no R1L2 e R1L3, bem como o efeito na seletividade das reações de HDA, HDN e HDS.
- Aprofundar investigação sobre a origem do Si e As presentes nos catalisadores, tendo em vista que as frações de petróleo processadas pelo HDT de lubrificantes não são tradicionalmente reconhecidas pela presença desses contaminantes.
- Determinar atividade catalítica residual dos catalisadores R1L4 e R2L1 (corridas em unidade piloto) visando elucidar o papel da variável operacional H_2 /Carga no envelhecimento do coque no reator industrial. Isso porque a reposição de H_2 era feita apenas após o R2L1 e as temperaturas de operação deles foram mantidas aproximadamente iguais ao longo do tempo de campanha industrial. Essa sugestão está suportada pelo maior envelhecimento do R2L1 apontado pelo TGO, podendo a relação H_2 /Carga ser até mais pronunciada para o envelhecimento do coque do que a temperatura.
- Outro objetivo do teste com o R2L1 em unidade piloto seria a comprovação da hipótese sustentada neste trabalho que a presença de um coque mais envelhecido é preponderante na redução da função catalítica em detrimento do teor total de coque. O R2L1 possui maior temperatura no TGO para o pico 2 e maior teor de coque na região do pico 3. Por outro lado, ele apresenta menor teor total de coque dentre todas as 5 amostras.
- Realizar estudo de sensibilidade quanto aos efeitos de diferentes cargas, condições operacionais e características dos catalisadores de HDT sobre a desativação, estabelecendo as possíveis correlações entre elas.
- Desenvolver modelos que auxiliem na previsão da desativação catalítica para o processo de HDT de lubrificantes.

6. Referências

- ALFADHLI, J.; ALHINDI, A.; ALOTAIBI, A.; BAHZAD, D. Performance assessment of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts for upgrading KEC-AR: An assessment of selected apparent kinetic parameters of selected hydrotreating reactions. **Fuel**, 64, 38–45, 2016.
- ALVARENGA, C. M. *Alumina recoberta com carbono como suporte de catalisadores em reações de HDS*. Dissertação de M.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2013.
- AMGARTEN, D. R. **Determinação de volume específico de poros de sílicas cromatográficas por dessorção de líquidos em excesso**. Dissertação de M.Sc. Unicamp. Campinas, SP, 2006.
- ANCHEYTA, J.; SPEIGHT, J. G. **Hydroprocessing of heavy oils and residua. Edition**, New York, Taylor & Francis Group, LCC. 2007.
- ANCHEYTA, J.; RANA, M. S.; FURIMSKY, E. Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: Tutorial. **Catalyst Today**. 109, 3-15, 2005.
- ANCHEYTA, J.; SÁNCHEZ, S.; RODRÍGUEZ, M. A. Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions: A review. **Catalysis Today**. 109, 76-92, 2005.
- BARMAN, B. N.; SKARLOS, L.; KUSHNER, D. J. Simultaneous Determination of Oil and Coke Contents in Spent Hydroprocessing Catalyst by Thermogravimetry. **Energy Fuels**. 11, 593–595, 1997.
- BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: General**. 212, 17-60, 2001.
- BEHERA, B.; GUPTA, P.; RAY, S. S. Structure and composition of hard coke deposited on industrial fluid catalytic cracking catalysts by solid state ¹³C nuclear magnetic resonance. **Applied Catalysis A: General**. 466, 123–130, 2013.
- BERHAULT, G. Chapter 10 Metal Sulfides: Novel Synthesis Methods and Recent Developments. **New Materials for Catalytic Applications**. 313-360, 2016.
- BRASIL, N. I. ARAÚJO, M. A. S., SOUSA, E. C. M., **Processamento de Petróleo e Gás**, Rio de Janeiro, RJ, Editora LTC, 2011.
- BREIVIK, R.; EGEBJERG, R. Novel Coker Naphtha Hydrotreating Technology. **Technical Bulletin Haldor Topsøe**. Lyngby Denmark. 2000.

- BREYSSE, M.; DJEGA-MARIADASSOU, G.; PESSAYRE, S.; GEANTET, C.; VRINAT, M.; PEROT, G.; LEMAIRE, M. Deep desulfurization: reactions, catalysts and technological challenges. **Catalysis Today**. 84, 129-138, 2003.
- BROSSARD, D.; KOLDACHENKO, N.; MAESEN, T.; TORCHIA, D.; YOON, H. A. Low-cost changes in catalyst systems can significantly enhance operational flexibility and increase returns on investments. Chevron Lummus Global. **Revamps 2012**. Disponível em: <www.digitalrefining.com/article/1000562>. Acessado em 28 mai. 2014.
- BURKHARDT, T.; VERSTRAETE, J.; GALTIER, P.; KRAUME, M. Residence time distribution with a radiotracer in a hydrotreating pilot plant: upflow versus downflow operation. **Chemical Engineering Science**, 57, 1859–1866, 2002.
- CALLEJAS, M. A.; MARTÍNEZ, M. T.; BLASCO, T.; SASTRE, E. Coke characterization in aged residue hydrotreating catalyst by solid state C13NMR spectroscopy and TPO. **Applied Catalysis A: General**. 218, 181-188, 2001
- CARRUTHERS, J.D.; DiCAMILLO, D. J. Pilot plant testing of hydrotreating catalysts – influence of catalyst condition, bed loading and dilution. **Applied Catalysis**. 43, 253-276, 1988.
- CENTENO, G.; ANCHEYTA, J.; ALVAREZ, A.; MARROQUÍN, G.; ALONSO, F.; CASTILLO, A. Effect of different heavy feedstocks on the deactivation of a commercial hydrotreating catalyst. **Fuel**. 100, 73-79, 2012.
- CHANG, Y. J.; Ng, C. F. Arsine poisoning of nickle/silica catalyst. Hydrogen chemisorption study by magnetic method. **Applied Catalysis**, 90, 213-224, 1991.
- CHEN, A.; CHEN, S.; HUA, D.; ZHOU, Z.; WANG, Z.; WU, J.; ZHANG, J. Diffusion of heavy oil in well-defined and uniform pore-structure catalyst under hydrodemetallization reaction conditions. **Chemical Engineering Journal**. 231, 420-426, 2013.
- CHIARO, S. S. X. Levantamento da capacidade de retenção de Silício em catalisador de HDT de nafta de coque e impactos no HDN. **Relatório Técnico Petrobras RT HPE N° 011/2015 CENPES/PDAB/HPE**.
- COTTA, R. M.; WOLF-MACIEL, M. R.; FILHO, R. M. A cape of HDT industrial reactor for middle distillates. **Computers & Chemical Engineering**. 24, 1731-1735, 2000.
- CRITERION HYDROTREATING. Technical Bulletin Criterion Catalyst. **Catalyst In-situ Presulphiding Guidelines – Liquid Phase (preferred method) – Gas Phase (alternative**

- method**). Disponível em: <http://www.criterioncatalysts.com/en/products/product-applications/distillate-hydrotreating.html>. pdf - Acesso e download em 19 jun. 2015.
- DE JONG, K. P. Chapter 1 General Aspects. **Synthesis of Solid Catalysts**. 1st Edition. Weinheim. Wiley-VCH. 3-11. 2009.
- EIJSBOUTS, S. Chapter 14 Hydrotreating Catalysts. **Synthesis of solid catalysts**. 1st Edition. Weinheim. Wiley-VCH. 301-328, 2009.
- ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. Application of a three-stage approach for modeling the complete period of catalyst deactivation during hydrotreating of heavy oil. **Fuel**. 138, 45-51, 2014.
- ELIZALDE, I.; ANCHEYTA, J. Modeling deactivation during hydrocracking of atmospheric residue by using the continuous kinetic lumping model. **Fuel Processing Technology**. 123, 114-121, 2014.
- ESPADA, J. J.; COTO, B.; GRIEKEN, R. v.; MORENO, J. M. Simulation of pilot-plant extraction experiments to reduce the aromatic content from lubricating oils. **Chemical Engineering and Processing**. 47, 1398-1403, 2008.
- FERRAZ, S. G. A.; ZOTIN, F. M. Z.; ARAUJO, R. R. A.; ZOTIN, J. L. Influence of support acidity of NiMoS catalysts in the activity for hydrogenation and hydrocracking of tetralin. **Applied Catalysis A: General**. 384, 51-57, 2010.
- FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd Edition. New Jersey. Prentice-Hall, 1999.
- FREITAS, J. C. C. *Estudo de materiais carbonosos obtidos por decomposição térmica de precursores orgânicos através de ressonância magnética nuclear de alta resolução em conjunção com outras técnicas experimentais*. Tese de D. Sc. Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000.
- FURIMSKY, E.; STANISLAUS, A.; MARAFI, M. **Handbook of spent hydroprocessing catalysts – regeneration, rejuvenation, reclamation, environment and safety**, 1st Edition. Elsevier, 2010.
- FURIMSKY, E. Chapter 3 Properties of catalysts for hydroprocessing of heavy feeds. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 169, 23-41, 2007.
- FURIMSKY, E.; MASSOTH, F. E. Deactivation of Hydroprocessing Catalysts. **Catalysis Today**. 52, 381-495, 1999.

- FURIMSKY, E. Review: Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. **Applied Catalysis**, 171, 177-206, 1998.
- GUICHARD, B.; ROY-AUBERGER, M.; DEVERS, E.; REBOURS, B.; QUOINEAUD, A. A.; DIGNE, M. Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part I: Coke depositions, study on the chemical nature and environment. **Applied Catalysis A: General**. 367, 1-8, 2009.
- GUICHARD, B.; ROY-AUBERGER, M.; DEVERS, E.; PICHON, C.; LEGENS, C. Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part II: The evolution of the mixed phase. Effects of deactivation, activation and/or regeneration. **Applied Catalysis A: General**. 367, 9-22, 2009.
- GUZMAN, A.; TORRES, J. E.; PRADA, L. P.; NUNÉZ, M. L.; Hydroprocessing of crude oil palm oil at pilot plant scale. **Catalysis Today**. 159, 38-43, 2010.
- HOSEINI, S. M. F.; TAVAKKOLI, T.; HATAMIPOUR, M. S. Extraction of aromatic hydrocarbon from lube oil using n-hexane as a co-solvent. **Separation and Purification Technology**. 66, 167-170, 2009.
- KELLBERG, L.; ZEUTHEN, P.; JAKOBSEN, H. J. Deactivation of HDT catalysts by formation of silica gels from silicone oil. Characterization of spent catalysts from HDT of coker naphtha using ^{29}Si and ^{13}C CP/MAS NMR. **Journal of Catalysis**. 143, 45-51, 1993.
- KOIZUMI, N.; URABE, Y.; INAMURA, K.; ITOH, T.; YAMADA, M. Investigation of carbonaceous compounds deposited on NiMo catalyst used for ultra-deep HDS of gas oil by means of TPO and Raman Spectroscopy. **Catalysis Today**, 106, 211-218, 2005.
- KONS, G.; MÜLLER, H. J.; VICARI, E.; SCHWAB, E.; WALTER, M. Hydrodearomatization of naphthenic base machine oils. **Studies in Surface Science and Catalysis**. 106, 519-521, 1997.
- LELIVELD, R. G.; EIJSBOUTS, S. E. How a 70-year-old catalyst refinery process is still ever dependent on innovation. **Catalyst Today**. 130, 183-189, 2008.
- LEYVA, C.; ANCHIETA, J.; MARIEY, L.; TRAVERT, A.; MAUGÉ, F. Characterization study of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ spent hydroprocessing catalysts for heavy oils. **Catalyst Today**. 220-222, 89-96, 2014.
- LIMA, L. M. R. *Estudo da degradação oxidativa de graxas lubrificantes*. Tese de D. Sc. UFP, João Pessoa, PB, Brasil, 2009.

- LU, L.; SAHAJWALLA, V.; KONG, C.; HARRIS, D. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coal. **Carbon**, 39, 1821-1833, 2001.
- LUNA, F. M. T. *Estudos de adsorção de poliaromáticos em materiais nanoporosos*. Dissertação de M.Sc. UFC, Fortaleza, CE, Brasil, 2007.
- LUO, S.; He, S.; Li, X.; Li, J.; Bi, W.; Sun, C. Combustion kinetics of the coke on deactivated dehydrogenation catalysts. **Fuel Processing Technology**. 129, 159-161, 2015.
- MACHADO, A. S.; MEXIAS, A. S.; VILELA, A. C. F.; OSORIO, E. Study of coal, char and coke fines structures and their proportions in the off-gas blast furnace samples by X-ray diffraction. **Fuel**, 114, 224-228, 2013.
- Machinerylubrication**. The Advent of Modern Hydroprocessing: the evolution of base oil technology. Disponível em: <http://www.machinerylubrication.com/Read/472/base-oil-industry>. Acesso em: 06 out. 2015.
- MAITY, S. K.; BLANCO, E.; ANCHEYTA, J.; ALONSO, F.; FUKUYAMA, H. Early stage deactivation of heavy crude oil hydroprocessing catalysts. **Fuel**. 100, 17-23, 2012.
- MATSUSHITA, K.; HAUSER, A.; MARAFI, A.; KOIDEA, R.; STANISLAUS, A. Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part 1. Changes in coke properties as a function of time on stream. **Fuel**, 83, 1031–1038, 2004.
- MARGOTIN, J-P. 10 ppm sulfur gasoline opportunity analysis. **Technology Update, JoP**, October-December, 2013.
- MOULIJN, J. A.; van DIEPEN, A. E.; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? **Applied Catalysis A: General**. 212, 3-16, 2001.
- MUSIC, S.; FILIPOVIC-VINCEKOVIC, N.; SEKOVANIC, L. Precipitation of amorphous SiO₂ particles and their properties. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 28, 89-94, 2011.
- NYNÄS NAPHTHENICS. **Production of Naphthenic Oils**. Disponível em: <http://www.nynas.com/>. Acesso em: 06 out. 2015.
- OBALLA, M. C.; SHID, S. S. **Catalytic hydroprocessing of petroleum and distillate: proceedings of the AIChE spring national meeting, Houston, Texas**. 1st Edition. New York. Marcel Dekker, Inc. 1993.

- PACHECO, M. E.; SALIM, V. M. M.; PINTO, J. C. Accelerated deactivation of hydrotreating catalyst by coke formation. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, 5978-5981, 2011.
- PACHECO, M. E. *Desenvolvimento de Metodologia para Desativação Acelerada de Catalisadores de Hidrotratamento em Plantas Piloto*. Tese de D.Sc. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- PEDRINI, D. C.; PACHECO, M. E. Reavaliação das incertezas associadas aos experimentos em plantas piloto de HDR. **Comunicado técnico Petrobras CT PP 01/2015 CENPES/PDAB/PP**.
- PETROBRAS. **Óleos Básicos: Essenciais para Diversos Produtos**. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/produtos-e-servicos/produtos/industriais/oleo-basico/>>. Acesso em: 30 set. 2015.
- PÉREZ-ROMO, P.; AGUILAR-BARRERA, C.; NAVARRETE-BOLAÑOS, J.; RODRÍGUEZ-OTAL, L. M.; BELTRÁN, F. H.; FRIPIAT, J. Silica poisoning in HDT catalysts by light coker naphtha. **Applied Catalysis A: General**. 449, 183-187, 2012.
- Portaria ANP nº 129, de 30.7.1999. **Regulamento Técnico ANP nº 004 de 30 de julho de 1999 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis que especifica os óleos lubrificantes básicos de origem nacional ou importado para comercialização em território nacional**.
- RANA, M. S.; ANCHEYTA, J.; SAHOO, K. S.; RAYO, P. Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil. **Catalyst Today**. 220-222, 97-105, 2014.
- 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, 1216-1231, 2007.
- RICHARDSON, S. M.; NAGAISHI, H.; GRAY, M. Initial coke deposition on a NiMo/y-Al₂O₃ bitumen hydroprocessing catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. 35, 3940-3950, 1996.
- SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de dados experimentais I. Fundamentos de estatística e estimação de parâmetros**. Volume 1. Rio de Janeiro. E-papers, 2007.
- SHARMA, B. K.; ADHVARYU, A.; PEREZ, J. M.; ERHAN, S. Z. Effects of hydroprocessing on structure and properties of base oils using NMR. **Fuel Processing Technology**. 89, 984-991, 2008.

- SIE, S. T. Miniaturization of hydroprocessing catalyst testing systems: Theory and practice. **AIChE Journal**. 42, 3498-3507, 1996.
- SOLOMONS, T. W. G.; **Química Orgânica**. Volume 1. 10ª edição, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 2012.
- SPEIGHT, J. G. **The desulfurization of heavy oils and residua**. 2nd Edition, New York, Marcel Dekker, Inc. 2000.
- STANISLAUS, A.; MARAFI, A.; RANA, M. S. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. **Catalysis Today**. 153, 1 - 68, 2010.
- TOGINO FILHO, D. O., ANDRELLO, A. C., **Catálogo de Experimentos do Laboratório Integrado de Física Geral**. Departamento de Física, Universidade Estadual de Londrina, Março de 2009.
- TOPSØE, H.; HINNEMANN, B.; NØRSKOV, J. K.; LAURITSEN, J. V.; BESENBACHER, F.; HANSEN, P. L.; HYTOFT, G.; EGEBERG, R.; KNUDSEN, K. G. The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. **Catalysis Today**, 107-108, 12-22, 2005.
- TOPSØE, N.; TOPSØE, H. Evidence of Brønsted acidity on sulfide promoted and unpromoted MoAl₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**. 119, 252-255, 1989.
- TOPSØE, H.; CLAUSEN, B. S.; CANDIA, R.; WIVEL, C.; MØRUP, S. In situ Mössbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulphurization Catalysts: Evidence for Nature of CoMo-S Phase. **Journal of Catalysis**, 68, 433-452. 1981.
- TORRES-MANCERA, P.; RAYO, P.; ANCHEYTA, J.; MARROQUÍN, G.; CENTENO, G.; ALONSO, F. Catalyst deactivation pattern along a residue hydrotreating bench-scale reactor. **Catalysis Today**. 220-222, 153-158, 2014.
- TORRES-MANCERA, P.; RAYO, P.; ANCHEYTA, J.; MARROQUÍN, G.; CENTENO, G.; ALONSO, F. Characterization of spent and regenerated catalysts recovered from a residue hydrotreating bench-scale reactor. **Fuel**, 149, 143-148, 2015.
- VAN DOORN, J.; BARBOLINA, H. A. A.; MOULIJN, J. A. Temperature programmed gasification of the coke on spent HDT catalysts with oxygen and hydrogen. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 31, 101-107, 1992.

- VAN DOORN, J.; MOULIJN, J. A.; DJEGA-MARIADASSOU, G. High-resolution electron microscopy of spent Ni-Mo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. **Applied Catalysis**. 63, 77-90, 1990.
- VOGEL, A. I. **Análise Química Quantitativa**. 6ª edição. LTC, 2011.
- VOGELAAR, B. M.; EIJSBOUTS, S.; BERGWERFF, J. A.; HEISZWOLF J. J. Hydroprocessing catalyst deactivation in commercial practice. **Catalysis Today**. 154, 256-263, 2010.
- VOGELAAR, B. M.; T. F. van der; LANGEVELD, A. D. van; EIJSBOUTS, S.; MOULIJN, J. Analysis of coke deposition profiles in commercial spent hydroprocessing catalysts using Raman spectroscopy. **Fuel**. 86, 1122-1129, 2007.
- VOGELAAR, B. M.; STEINER, P.; ZIJDEN, T. F. van der; LANGEVELD, A. D. van; EIJSBOUTS, S.; MOULIJN, J. A. Catalyst deactivation during thiophene HDS: The role of structural sulfur. **Applied Catalysis. A: General**. 318, 28-36, 2007.
- WATKINS, B.; OLSEN, C. Custom catalyst systems for higher yields of diesel. **Grace Catalysts Technologies Catalagram**. Advanced Refining Technologies, Chicago, IL, USA, 133, 2013.
- WOOD, J.; GLADDEN, L. F. Effect of coke deposition upon pore structure and self-diffusion in deactivated industrial hydroprocessing catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 249, 241-253, 2003.

ANEXO A: Orientações para Amostragem do Catalisador Gasto

Data: 13MAR2014

Objetivo:

Coletar amostras de catalisador gasto dos reatores industriais de HDT de lubrificantes naftênicos durante a etapa de descarregamento programada para 19MAR2014 a partir das 16 h e com previsão de duração por toda noite e madrugada. Deverão ser coletadas amostras representativas de cada leito catalítico de cada um dos 2 reatores em quantidades suficientes para condução de estudos em unidade piloto.

Informações Gerais:

- Utilização de todos os EPIs (inclusive com máscara comum e luvas).
- A unidade industrial conta com 2 reatores de HDT (R-1 e R-2). O R-1 é composto de 4 leitos e o R-2 de 2 Leitos. Cada leito é empacotado com alumina e/ou outro material catalítico no topo e no fundo, de modo que apenas a porção central desse leito é o catalisador de interesse (catalisador principal). A operação se dará sempre a partir do leito mais inferior para o superior de cada reator, e um leito por vez. Desse modo, não é previsto que haja mistura entre materiais catalíticos de leitos diferentes.

Materiais:

- Utilizar fracos plásticos de 1,0 L, PEAD de cor amarela. Quantidade necessária (6 frascos + 6 reservas caso necessário repetir a coleta). Um frasco para cada leito catalítico.
- EPIs.
- Gás nitrogênio (N₂) de baixa pressão e mangote flexível ou *poliflow* próximo do local de coleta (providenciar com equipe do planejamento de parada antecipadamente).
- Extintor de incêndio.
- Etiquetas de identificação das amostras.
- Cesta para armazenamento dos frascos de coleta.
- *Spindle* hidrogenado (10,0 L).

Procedimento:

1 - Inertizar frascos de amostragem com N_2 e mantê-los devidamente fechados até o momento da coleta. Preferencialmente pouco antes da coleta.

2 - Para cada leito a ser descarregado de cada um dos reatores, coletar porção intermediária do leito, para evitar coleta de material estranho ao catalisador de interesse que fica compreendido entre o material de empacotamento do leito, disposto no fundo e topo de cada leito.

3 - Deverá ser coletada uma amostra para cada leito descarregado de cada reator. Identificar cada frasco incluindo a descrição sequencial que segue: Leito 4 – R1; Leito 2 – R2; Leito 1 – R2; Leito 3 – R1; Leito 2 – R1 e Leito 1 – R1.

4 - Disponibilizar tomada de N_2 de baixa pressão próximo ao local de coleta para inertizar o frasco logo que realizada a coleta. É de interesse que a amostra seja protegida da atmosfera externa (oxigênio, umidade, sais e particulados).

5 - Preferencialmente preencher todo o frasco de coleta com amostra do catalisador, inertizá-lo com N_2 antes e depois, lacrá-lo adequadamente e etiquetá-lo imediatamente para evitar equívocos.

6 - Atenção com o contato com o ar, devido possibilidade de aquecimento espontâneo do catalisador (sulfeto de ferro eventualmente presente na amostra pode reagir com o ar). Durante a coleta, manter extintores de incêndio próximo e realizar manobra supervisionada quando autorizado pela equipe de coordenação da parada.

7 - Concluída a coleta, adicionar *spindle* hidrogenado em cada frasco de modo a garantir a preservação do material. Realizar no laboratório do NuEF. Providenciar antecipadamente local na sala de amostras para acondicionamento desse material (*pallets* / Estante e identificação apropriada).

Observação:

- Devido aos volumes envolvidos nas respectivas coletas, não é esperado que efeitos de aquecimento espontâneo em contato com o ar venham a ser significativos.
- As amostras preservadas em *spindle* hidrogenado foram as utilizadas para o estudo.

ANEXO B: Comparativo Entre as Cargas Coletadas em Momentos Distintos

Apesar do foco desse trabalho ser a avaliação da atividade catalítica residual dos catalisadores industrial em comparação com o CV, a presente seção é incluída a fim de verificar se amostras de carga coletadas em momentos distintos, podem ser consideradas equivalentes, não acarretando na inclusão de uma variável adicional nos testes. Ver [Tabela 43](#),

Tabela 43 - Nomenclatura adotada para as amostras de cargas.

Descrição	Nomenclatura	Data da Coleta
DNP (coleta 1)	DNP-1	Dezembro de 2014
DNP (coleta 2)	DNP-2	Maio de 2015

A estratégia adotada para se verificar a equivalência entre as amostras consiste em comparar aspectos que exercem influência no desempenho de um processo de HDT, a saber:

- Origem das amostras.
- Propriedades físico-químicas.
- Teor de contaminantes.
- Natureza química (famílias de hidrocarbonetos).

Quanto à origem das amostras dois fatos são mais relevantes: ambas as amostras são frações básicas do petróleo geradas em torre de destilação em campanhas que visavam produzir uma corrente com aproximadamente a mesma faixa de destilação característica do DNP. Aliado a isto, o petróleo processado à época das coletas era de mesma origem (mesmo campo de produção e mesmo tipo de petróleo, de natureza naftênica). O primeiro aspecto está relacionado com o fato da massa molecular ou a faixa de destilação ser um dos parâmetros que mais afeta as condições operacionais em um processo de HDT. O segundo está relacionado com a provável similaridade quanto à natureza química das amostras, ou seja, a presença de espécies químicas ou famílias de espécies químicas em proporções equivalentes entre as amostras, uma vez que, a matéria-prima, petróleo processado, manteve-se inalterada.

Um conjunto de análises de caracterização das 2 amostras de carga foi conduzido simultaneamente, nos mesmos laboratórios. Certas propriedades físico-químicas tais como densidade, viscosidade, ponto de fulgor e índice de refração são amplamente utilizadas no acompanhamento de processos de HDT, na caracterização de cargas e produtos e como critério na especificação de óleos básicos lubrificantes. Quanto a essas propriedades pode-se considerar

que há similaridade entre as amostras analisadas, uma vez que os resultados das médias de cada propriedade de cada uma das amostras de DNP-1 e DNP-2 ficaram compreendidos dentro da faixa relativa à reprodutibilidade calculada para cada um dos métodos analíticos aplicados.

Todos os resultados que corroboram a argumentação acerca das propriedades físico-químicas, teor de contaminantes e natureza química podem ser consultados na [Tabela 44](#).

Tabela 44 - Comparativo de caracterização físico-químicas entre cargas de DNP-1 vs DNP-2.

Propriedade	Média das Amostras	Diferença Relativa (%) ^a - A	Reprodutibilidade do Método (%) ^b - B	Aderência A ≤ B
Densidade 20/4°C (g/mL)	0,9440	0,01	0,05	SIM
Índice de Refração a 70°C	1,5053	0,01	0,05	SIM
Ponto de Fulgor (°C)	214,0	0,47	8,41	SIM
Viscosidade Cinemática a 40°C (mm ² /s)	261,050	2,41	1,36	NÃO
Viscosidade Cinemática a 60°C (mm ² /s)	68,710	0,79	1,36	SIM
Viscosidade Cinemática a 100°C (mm ² /s)	12,555	1,35	1,90	SIM
Enxofre Total, Fluorescência no UV (mg/kg)	4408	0,48	12,67	SIM
Enxofre Total, Fluorescência de Raios X (mg/kg)	4620	0,43	9,56	SIM
Nitrogênio Total, Quimioluminescência (mg/kg)	1827	4,60	26,60	SIM
Destilação Simulada ^c	-	0,20	0,99	SIM
Distribuição de compostos por SFC:				
Saturados (% m/m)	59,3	2,19	5 (*)	SIM
Monoaromáticos (% m/m)	15,5	3,87	5 (*)	SIM
Diaromáticos (% m/m)	16,3	2,45	5 (*)	SIM
Triaromáticos (% m/m)	6,3	11,02	5 (*)	NÃO
Poliaromáticos (% m/m)	2,6	61,54	5 (*)	NÃO
Teor de aromáticos por UV:				
Monoaromáticos (mmol/100 g)	72	5,56	8 (**)	SIM
Diaromáticos (mmol/100 g)	31	3,28	14 (**)	SIM
Triaromáticos (mmol/100 g)	30	3,39	12 (**)	SIM
Aromáticos Totais (mmol/100 g)	132	3,80	6 (**)	SIM
Teor de Metais:				
Ni (mg/kg) e Fe (mg/kg)	<0,5	-	-	SIM
V (mg/kg) e Si (mg/kg)	<1,0	-	-	SIM

^aDiferença entre as médias dos resultados analíticos de cada amostra (DNP-1 e DNP-2) dividida pela média de ambas as amostras.

^bReprodutibilidade calculada com relação à média de ambas as amostras, dividida por essa mesma média (indicada em termos percentuais).

^cValores resultantes da média de todos os pontos de % de massa destilada gerados das amostras. Consultar gráfico [Figura 98](#).

(*) Adotou-se o valor de 5% quando não indicado o cálculo da reprodutibilidade pelo método ou norma.

(**) Incerteza indicada pelo laboratório executante.

Em termos da presença de contaminantes tais como compostos de enxofre e nitrogenados, da mesma forma, há equivalência dos resultados, considerando-se novamente a reprodutibilidade de cada método. Quanto aos teores de metais em ambas as amostras, esses ficaram abaixo do limite de detecção dos métodos utilizados. Isso, além de permitir considerar similaridade entre as amostras, também sinalizaria que mecanismos de desativação relacionados com a contaminação por metais teriam menos influência, sendo o seu efeito, se percebido, apenas no longo prazo. Essas considerações iniciais do estudo reforçavam à época que a hipótese de desativação por deposição de coque seria o mecanismo governante no processo em estudo.

Quando comparadas as amostras em termos das famílias de hidrocarbonetos, tais como compostos saturados, monoaromáticos e diaromáticos, que juntos representam cerca de 92,2% em massa do total da amostra de DNP-1 e 89,9% para o DNP-2, pode-se considerá-las equivalentes, pois as diferenças relativas entre as médias dos resultados analíticos dessa distribuição de compostos para cada amostra são inferiores a 5%.

A partir da [Figura 98](#) percebe-se que houve grande aderência entre ambas as amostras em termos da faixa e perfil das curvas de destilação simulada (DS), o que é corroborado na mesma figura à direita que compara as diferenças dos resultados das médias das amostras ponto a ponto com a reprodutibilidade do método. Em 99% dos pontos gerados na curva de destilação simulada, estas diferenças dos resultados de cada amostra são inferiores à reprodutibilidade.

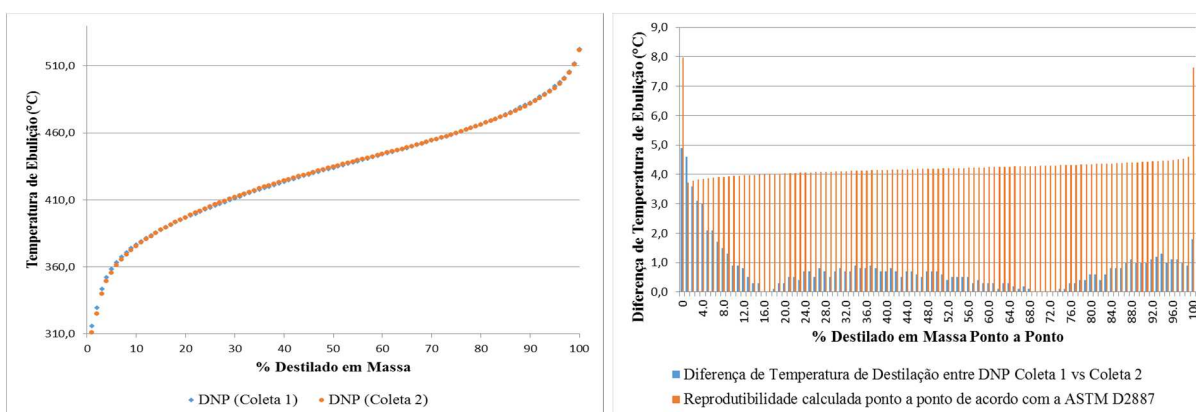


Figura 98 – Curvas de DS do DNP-1 e DNP-2 para comparação de similaridade e comparativo da diferença de temperatura de destilação vs reprodutibilidade calculada de acordo com a ASTM D2887.

Tendo em vista que todos os critérios de similaridade foram atendidos, considera-se então que as amostras de carga DNP-1 e DNP-2 são equivalentes. A partir de agora os valores das médias de suas propriedades, apresentados na [Tabela 44](#), são adotados como representativos

da carga de todas as corridas com qualquer um dos catalisadores avaliados. Esses valores são utilizados para todo e qualquer cálculo que envolva os dados da carga (cálculo de conversões, variações nas propriedades físico-químicas dos produtos, etc).

ANEXO C: Comparativo entre Réplicas com CV (Aferição da Unidade Piloto)

No Anexo B as caracterizações analíticas das amostras de carga foram comparadas entre si. A máxima diferença aceita entre resultados para que elas sejam consideradas equivalentes é a reprodutibilidade de cada método. No entanto, quando corridas são realizadas em unidade piloto deve-se também considerar a influência do seu erro experimental intrínseco adicionalmente aos dos métodos analíticos utilizados. Somente assim pode-se avaliar a equivalência dos produtos gerados. Esses produtos são caracterizados para determinar o desempenho dos diversos catalisadores, mantidas as demais condições operacionais. Isso permite comparar o quanto um está desativado em relação aos demais.

Pedrini, *et al.*, (2015) conduziram trabalho para quantificação das incertezas associada à unidade piloto utilizada neste trabalho, em um cenário específico (carga diesel). Elas são adotadas como referência para comparação de equivalência entre os produtos gerados nas 2 corridas realizadas com o CV. Caso atestada a capacidade da unidade piloto em reproduzir resultados limitados aos erros experimentais quantificados, apesar de um cenário distinto, isso trará maior credibilidade aos resultados do presente trabalho. As variações devido às incertezas experimentais quantificadas (com 95% de confiabilidade) foram restritas à propriedade de densidade e às conversões de HDS, HDN e HDA, calculadas a partir dos resultados obtidos pelos mesmos métodos analíticos empregados no presente trabalho.

Tabela 45 – Variabilidades atribuídas à unidade piloto para um teste padrão com diesel para aferição da mesma.

Temperaturas dos Testes	$\Delta d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ (g/mL)	HDS (%)	HDN (%)	HDA (%)
340°C	0,0019	2,2	8,2	5,9
355°C	0,0016	1,0	10,7	5,4
370°C	0,0037	0,3	2,1	8,2

Essas incertezas quantificadas englobam tanto o erro da própria unidade como o do método utilizado para caracterização da propriedade. Porém, em alguns casos elas são até inferiores à reprodutibilidade do método de acordo com o estabelecido na respectiva norma ASTM. Conclui-se que a reprodutibilidade dos laboratórios executantes das análises pode ser até inferior àquela indicada em norma. Foi utilizado como critério para máxima diferença aceita entre resultados o que for maior entre a reprodutibilidade do método conforme a norma ou as incertezas apresentadas na Tabela 45.

Outra questão relevante é estabilidade das variáveis operacionais durante as corridas. Dentre as mais importantes, a temperatura do leito reacional carece de atenção especial devido

sua significativa influência no desempenho do processo. A unidade é composta por 4 termopares internos ao reator. O termopar mais a montante não fica posicionado dentro da zona catalítica, de tal forma que apenas os 3 outros termopares são representativos das temperaturas do meio reacional (TE211, 212 e 213). Sendo assim, as Tabela 46 e Tabela 47 permitem a verificação dos níveis de estabilidade dessa variável nas corridas com o CV.

Na Tabela 46 pode-se perceber que durante o teste a 340°C os desvios padrão foram mais elevados que nas outras condições operacionais a 360°C e 380°C, reflexo de um elevado afastamento entre o valor desejado (*Set Point*) e aquele praticado. Apesar disto, quando os produtos das corridas a 340°C são comparado entre si, eles ficam enquadrados nos critérios avaliados. Já os demais testes tiveram excelente estabilidade.

Tabela 46 – Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto (CV).

Variável	340°C			360°C			380°C		
	Média	DP	Desvio	Média	DP	Desvio	Média	DP	Desvio
TE211 (Topo)	337,21	2,95	-2,79	359,78	0,11	0,22	380,24	0,55	-0,24
TE212 (Meio)	337,57	2,66	-2,43	360,14	0,11	-0,14	379,91	0,27	0,09
TE213 (Fundo)	342,45	3,61	2,45	360,07	0,57	-0,07	380,17	0,85	-0,17
Média Global	339,08	2,93	-0,92	360,00	0,19	0,00	380,11	0,18	-0,11

Tabela 47 - Estabilidade térmica das zonas catalítica do reator piloto na réplica com o CV.

Variável	340°C			360°C			380°C		
	Média	DP	Desvio	Média	DP	Desvio	Média	DP	Desvio
TE211 (Topo)	339,98	0,02	-0,02	360,00	0,02	0,00	380,02	0,03	-0,02
TE212 (Meio)	339,97	0,05	-0,03	360,03	0,02	-0,02	379,92	0,01	0,08
TE213 (Fundo)	340,02	0,04	0,02	360,03	0,02	-0,02	380,03	0,05	-0,03
Média Global	339,99	0,03	-0,01	360,02	0,01	-0,02	379,99	0,06	0,01

Na Tabela 48 são apresentados os resultados de densidade (20/4°C) dos produtos das corridas com o CV. Os resultados para cada análise são dispostos horizontalmente. A partir deles são apresentados na disposição vertical os valores da média e diferença entre esses dois valores e o resultado do cálculo da reprodutibilidade, conforme indicado nas normas ASTM (chamado de erro). Também está inclusa a máxima incerteza da unidade piloto independentemente da temperatura que ela foi quantificada (chamada de erro da Piloto).

Tabela 48 - Comparativo da densidade dos produtos das 2 corridas com o CV.

Produtos a 340°C		Produtos a 360°C		Produtos a 380°C	
CV_340	Réplica	CV_360	Réplica	CV_380	Réplica
d (g/mL) a 20/4°C					
0,9277	0,9276	0,9236	0,9232	0,9146	0,9130
Média	0,9277	0,9234		0,9138	
Diferença	0,0001	0,0004		0,0016	
Erro do Método	0,0005	0,0005		0,0005	
Erro da Piloto	0,0037	0,0037		0,0037	

Pode-se constatar que nas condições operacionais de 340°C e 360°C houve enquadramento da diferença entre as densidades de cada amostra de produto, gerado nas mesmas condições, dentro do desvio aceito conforme a reprodutibilidade do método. Na condição de 380°C a diferença das densidades ficou superior ao erro do método, porém inferior ao erro da piloto. Esta constatação de equivalência das densidades dos produtos de corridas distintas é de grande importância uma vez que segundo Pacheco, (2008):

“a densidade pode ser associada a uma medida global da atividade do catalisador de hidrotratamento, pois em última análise, a redução da densidade do produto hidrotratado reflete o somatório de todas as taxas de reação presentes no reator”.

A seguir, na Tabela 49, é feita a mesma avaliação com relação aos teores de enxofre total e nitrogênio total. Quanto ao método de enxofre total por espectrometria de fluorescência de raios X, houve enquadramento de 100% apenas pelo critério do erro do método analítico. O mesmo não acontece com o método de enxofre total por fluorescência no UV. No caso de nitrogênio total, 66% dos resultados se enquadram com o erro do método.

Tabela 49 - Comparativo do teor de enxofre e nitrogênio dos produtos das corridas com o CV.

Produtos a 340°C		Produtos a 360°C		Produtos a 380°C	
CV_340	Réplica	CV_360	Réplica	CV_380	Réplica
S_{Total} - Fluorescência no UV (mg/kg)					
476	581	119	183	20	30
Média	529	151		25	
Diferença	105	64		10	
Erro do Método	67	25		6	
S_{Total} - Raio-X (mg/kg)					
490	576	136	182	23,4	34,8
Média	533	159		29,1	
Diferença	86	46		11,4	
Erro do Método	110	50		17	
N_{Total} (mg/kg)					
717	800	350	429	90	137
Média	759	390		114	
Diferença	83	79		47	
Erro do Método	202	104		30	

Para estabelecer uma comparação dos resultados de S e N com o erro da piloto, deve-se fazê-lo através de conversão. Desta forma, as conversões de HDS, HDN e também HDA são apresentadas para cada produto das corridas na **Tabela 50**. Para cada caso, foram adotados como referência os máximos erros da piloto quantificados para cada função (HDS, HDN e HDA).

Tabela 50 - Comparativo do HDS, HDN e HDA das corridas com o CV.

Produtos a 340°C		Produtos a 360°C		Produtos a 380°C	
CV_340	Réplica	CV_360	Réplica	CV_380	Réplica
HDS_{Total} (%) - Fluorescência no UV					
88,9	86,9	96,9	95,9	99,5	99,2
Diferença	2,0	1,0		0,3	
Erro da Piloto	2,2	2,2		2,2	
HDN_{Total} (%)					
60,8	56,2	80,8	76,5	95,1	92,5
Diferença	4,6	4,3		2,6	
Erro da Piloto	10,7	10,7		10,7	
HDA_{Total} (%) - SFC					
12,1	9,0	16,6	15,8	20,2	24,7
Diferença	3,2	0,7		4,4	
Erro da Piloto	8,2	8,2		8,2	

Pode-se considerar que há similaridade entre as amostras de produtos também quanto às conversões de enxofre, nitrogênio e aromáticos totais.

As Figura 99, Figura 100 e Figura 101 apresentam o comparativo entre as curvas de DS de cada um dos pares de produtos gerados em cada uma das condições de temperatura para cada corrida. Percebe-se boa aderência entre as curvas, com a maioria dos pontos (diferenças entre os resultados de cada amostra) enquadrados no valor da reprodutibilidade do método conforme indicado nas mesmas figuras à direita. Apenas na condição de 380°C que houve uma maior diferenciação na região dos compostos mais leves, porém limitada a menos de 20% da massa dos produtos comparados. Apesar de não ser esperada que haja craqueamento da carga em um processo de HDT, gerando modificação do perfil dessa curva, uma parcela pode estar sujeita principalmente a temperaturas mais elevadas, como é observado nos resultados dos produtos a 380°C. Essa hipótese é reforçada pelo fato que há uma evolução dessa alteração de 340°C a 380°C.

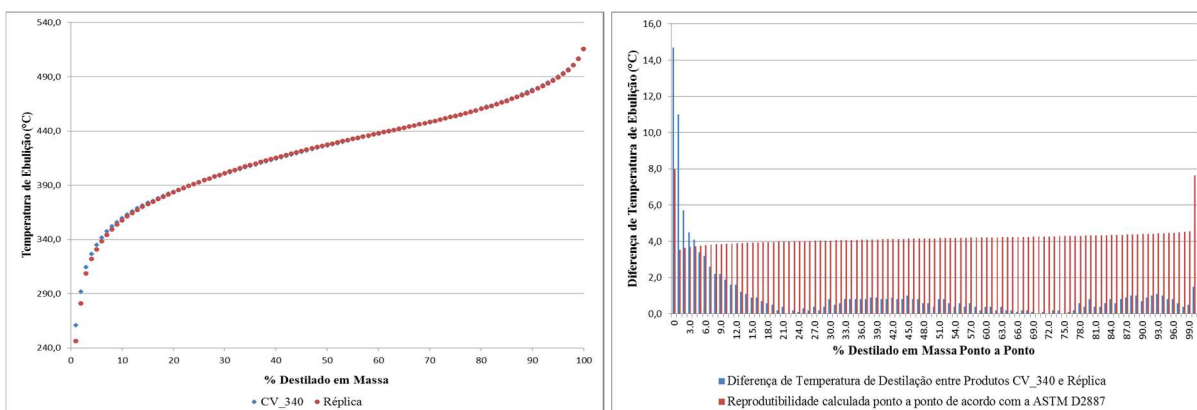


Figura 99 – Curvas de DS dos Produtos CV_340 e réplica para comparação de similaridade e comparativo da diferença de temperatura de destilação vs reprodutibilidade calculada de acordo com a ASTM D2887.

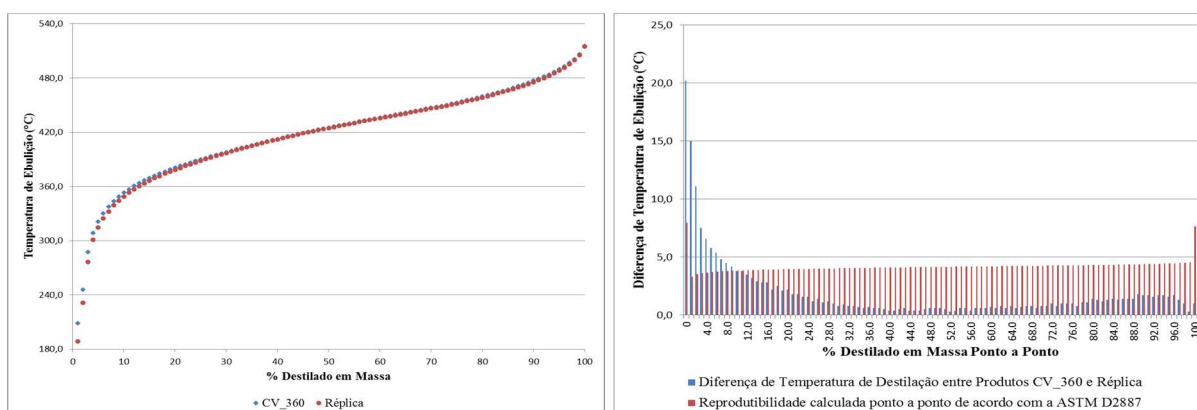


Figura 100 – Curvas de DS dos Produtos CV_360 e réplica para comparação de similaridade e comparativo da diferença de temperatura de destilação vs reprodutibilidade calculada de acordo com a ASTM D2887.

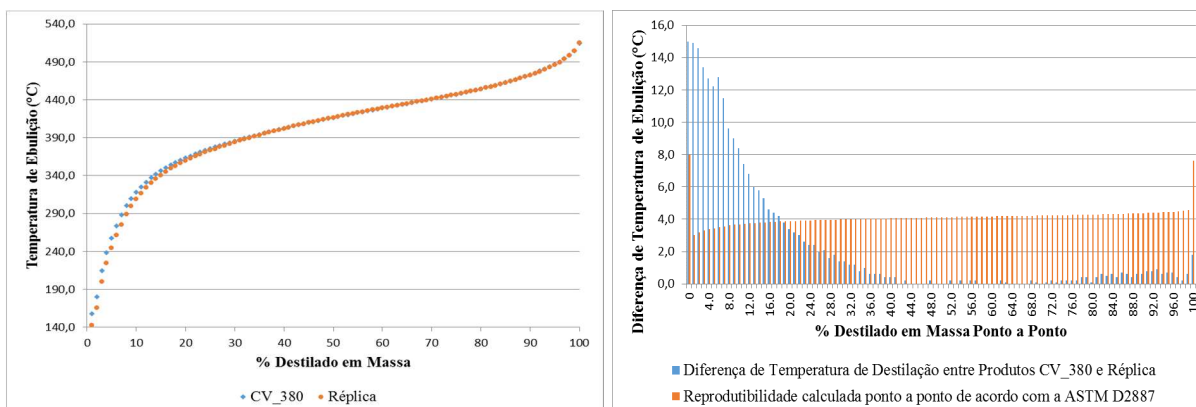


Figura 101 - Curvas de DS dos Produtos CV_380 e réplica para comparação de similaridade e comparativo da diferença de temperatura de destilação vs reprodutibilidade calculada de acordo com a ASTM D2887.

Em suma, ao se avaliar os produtos gerados a partir das cargas DNP-1 e DNP-2 sujeitos às mesmas variáveis operacionais, inclui-se aqui o mesmo catalisador, pode-se atribuir razoável grau de similaridade entre eles em termos da propriedade de densidade, conversões de enxofre, nitrogênio e aromáticos e das curvas de DS. Em alguns casos, bastou apenas considerar a reprodutibilidade dos métodos analíticos utilizados para que as amostras já pudessem ser consideradas equivalentes entre si. Em outros casos, foram utilizadas as incertezas da piloto (erro experimental intrínseco da unidade piloto e do método juntos). Em um ou outro caso, houve similaridade entre as amostras. Isso demonstra a robustez da unidade piloto através de sua capacidade de reprodutibilidade.

Se as amostras de produtos são equivalentes quando todas as variáveis operacionais são reproduzidas, as cargas processadas teriam que ser equivalentes para se alcançar esses resultados, o que reforça a argumentação de que as cargas, mesmo coletadas em datas distintas, não impuseram uma diferenciação nos testes suficientes para inviabilizar uma comparação direta entre as diversas amostras de catalisadores avaliados, conforme discutido no Anexo B.