



COPPE/UFRJ

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DESATIVAÇÃO
ACELERADA DE CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO EM PLANTAS
PILOTO

Marcelo Edral Pacheco

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim

José Carlos Costa da Silva Pinto

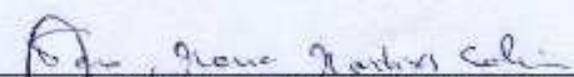
Rio de Janeiro
Setembro de 2008

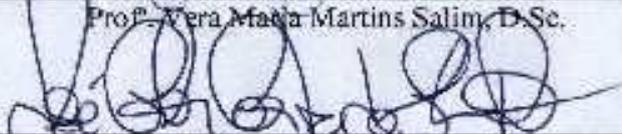
DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DESATIVAÇÃO
ACCELERADA DE CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO EM PLANTAS
PILOTO

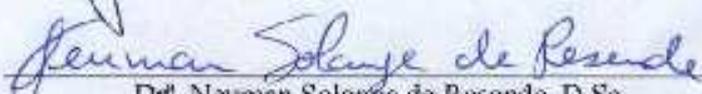
Marcelo Edral Pacheco

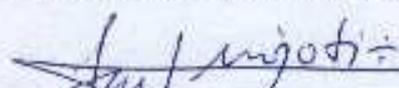
TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
EM ENGENHARIA QUÍMICA.

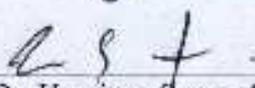
Aprovada por:

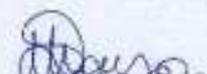

Prof. Vera Maria Martins Salim, D.Sc.


Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.


Dr. Neuman Solange de Resende, D.Sc.


Dr. José Luiz Zotin, D.Sc.


Dr. Henrique Soares Cerqueira, D.Sc.


Prof. Marcelo Nele de Souza, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2008

Pacheco, Marcelo Edral

Desenvolvimento de metodologia para desativação acelerada de catalisadores de hidrotratamento em plantas piloto/ Marcelo Edral Pacheco. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, [2008]

XXIV, 325 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Vera Maria Martins Salim e José Carlos Costa da Silva Pinto.

Tese – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2008.

Referências Bibliográficas: p. 226-239.

1. Desativação acelerada. 2. Catalisadores de hidrotratamento. 3. Deposição de coque. I. Salim, Vera Maria Martins *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho à Elaine, amada esposa, por toda compreensão, carinho e incentivo; Jorge e Elisa, queridos pais, por tudo o que me ensinaram; Marcela e Leonardo, pequenos e muito amados filhos, por tantas alegrias; e Fábio, irmão e grande amigo.

AGRADECIMENTOS

À PETROBRAS por mais uma oportunidade de aumentar meus conhecimentos.

Ao Marcilio Carvalho, gerente da Engenharia e Operação de Plantas Piloto (PP), pelo apoio e incentivo ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus orientadores, Vera Maria Martins Salim e José Carlos Costa da Silva Pinto, pelos valiosos ensinamentos e contribuições, fundamentais para que eu conseguisse trilhar este desafio.

Ao colega Jefferson Roberto Gomes, brilhante engenheiro químico, a quem tenho como exemplo de conduta profissional, por todos os ensinamentos, discussões e oportunidades que tanto contribuem para meu desenvolvimento profissional.

Ao José Luiz Zotin por todo o apoio, incentivo e inestimáveis contribuições, que tanto enriqueceram, não só este trabalho, mas toda minha formação profissional.

Aos técnicos de operação da PP que colaboraram, com dedicação e profissionalismo, na condução dos experimentos que permitiram a realização deste trabalho.

Aos técnicos de operação Jorge Pereira Martins, Nilena Montel Lisboa, Ronaldo Rosas, Antônio Sérgio Cardoso, Eduardo Carvalho e Ricardo Miranda pelas valiosas, sugestões e discussões ao longo destes anos de acompanhamento de plantas piloto de avaliação de catalisadores de HDT.

Aos supervisores Valéria Peck, Valéria Vidal, Américo Falcão, Paulo Peçanha, Roberto Ribeiro de Castro, Silas de Santana, Alex Fata, Wagner Leocádio, Fernando Coimbra e Luiz Evangelista, por acreditarem no trabalho e fornecerem suporte à sua realização.

Ao Ronaldo Alves dos Santos Filho pelo profissionalismo, competência, apoio e informações com os quais sempre posso contar.

Aos técnicos químicos dos laboratórios da PP pela dedicação na realização das inúmeras análises.

Aos técnicos do grupo da assistência da PP pelo cuidado no manuseio e preparo das amostras.

Aos técnicos de manutenção da PP pelos serviços realizados, indispensáveis ao funcionamento eficiente das plantas piloto utilizadas neste estudo.

Aos colegas Sonia Maria Cabral, Alessandra Cassela, Paulo Bugueta, Alvaro Saavedra, Luiz Octávio Pereira, Gabriel Apolinário, Anilza Correa e Dayse Fonseca pela atuação na caracterização dos catalisadores.

Às químicas de petróleo Danielle Rosas e Carmen Tavares pelas amostras de catalisadores industriais, informações e contribuições.

Aos engenheiros Luis Fernando Azevedo e Vinicius Velho da Silva pelos longos anos de boa convivência, marcados pelo companheirismo e bom humor, fundamentais ao longo desta jornada.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DESATIVAÇÃO
ACELERADA DE CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO EM PLANTAS
PILOTO

Marcelo Edral Pacheco

Setembro/2008

Orientadores: Vera Maria Martins Salim
José Carlos Costa da Silva Pinto

Programa: Engenharia Química

O objetivo principal deste trabalho é o estudo da desativação acelerada por deposição de coque, para catalisadores de hidrotratamento (HDT) de destilados médios. A metodologia proposta consiste na realização de experimentos em planta piloto, com curta duração, em condições de elevada severidade. Destaca-se a utilização de uma abordagem focada na cinética das reações de HDT como forma de avaliação da perda de atividade catalítica para as reações de hidrodessulfurização, hidredesnitrogenação e hidrogenação de aromáticos. Ao contrário da abordagem tradicionalmente utilizada, concentrada na caracterização dos catalisadores desativados, a metodologia adotada neste estudo permite a análise da desativação de forma individual para cada uma das reações consideradas. Foi desenvolvida uma metodologia de desativação acelerada capaz de gerar perdas de atividades comparáveis às observadas ao final das campanhas industriais das unidades de HDT. Os resultados também indicam que a metodologia possui excelente sensibilidade, ao permitir discriminar comportamentos de catalisadores comerciais quanto à desativação. Desta forma, pode auxiliar de forma efetiva os processos de seleção de inventários catalíticos, fornecendo informações associadas à desativação dos catalisadores, antes da sua utilização nas unidades industriais.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

DEVELOPMENT OF A METHODOLOGY FOR ACCELERATED DEACTIVATION
OF HYDROTREATING CATALYSTS THROUGH PILOT PLANT TESTS

Marcelo Edral Pacheco

September/2008

Advisors: Vera Maria Martins Salim

José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

The main objective of this work is to study the accelerated deactivation of middle distillates hydrotreating catalysts by coke deposition. Pilot plant experiments are designed in order to allow for evaluation of the impact caused by increasing the severity of key operation variables, through short periods of time. One of the main aspects of this work is the use of a kinetic approach in order to observe the impact upon the observed catalyst performances during hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN) and aromatic hydrogenation (HDA) reactions. This approach allows for evaluation of catalyst deactivation for each of the analyzed reactions. Results with reference catalyst indicate that the proposed methodology is able to deactivate the catalyst effectively, leading to proper representation of actual industrial data and of real catalyst cycle lengths observed in industrial reactors. The application of the developed methodology to other commercial HDT catalysts revealed that it has the capacity of discriminating different deactivation trends. The proposed methodology shows a great potential to be used as an auxiliary tool in catalyst selection processes as it gives additional information upon catalyst deactivation before its use in industrial reactors.

SUMÁRIO:

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO ESTUDO _____	1
1.1 - INTRODUÇÃO: _____	1
1.2 - OBJETIVOS DO ESTUDO: _____	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: _____	7
2.1 - INTRODUÇÃO AO HIDRORREFINO _____	7
2.1.1- O processo: _____	11
2.1.2 - Catalisadores de HDT: _____	15
2.1.2.1 - Desafios Tecnológicos _____	15
2.1.2.2 - Fase Ativa dos Catalisadores de HDT: _____	16
2.1.2.3 - Ativação dos catalisadores: _____	17
2.1.2.4 - Estrutura da Fase Ativa: _____	18
2.1.3 - Mecanismos de Reações de Hidrotratamento: _____	22
2.1.3.1 - Hidrodessulfurização (HDS) _____	22
2.1.3.2 - Hidrodesnitrogenação (HDN) _____	23
2.1.3.3 - Hidrogenação de Aromáticos (HDA) _____	26
2.1.3.4 - Hidrodesoxigenação (HDO) _____	28
2.1.3.5 - Hidrogenação de Olefinas e Diolefinas (HO): _____	29
2.1.3.6 - Hidrodesmetalização (HDM): _____	30
2.2 - MECANISMOS DE DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES DE HDT _____	31
2.2.1 - Introdução _____	31
2.2.2 - Envenenamento: _____	33

2.2.2.1 - Envenenamento por compostos nitrogenados _____	34
2.3 - DEGRADAÇÃO _____	42
2.3.1 - Degradação química _____	42
2.3.2 - Degradação térmica (sinterização): _____	44
2.3.3 - Desativação mecânica _____	46
2.4 - DEPOSIÇÃO OU RECOBRIMENTO _____	47
2.4.1 - Deposição de Metais: _____	51
2.4.2 - Deposição de Coque: _____	53
2.4.2.1 - Efeito da composição da carga e condições operacionais _____	54
2.4.2.2- Modelos de deposição de coque: _____	63
2.4.2.3 - Mecanismos de formação de coque _____	67
2.4.2.4 - Efeito do coque sobre a atividade catalítica _____	70
2.4.2.5- Modelagem cinética da deposição de coque _____	77
2.5 - DESATIVAÇÃO ACELERADA EM CATALISADORES DE HDT: _____	85
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL E TRATAMENTO MATEMÁTICO DOS RESULTADOS _____	97
3.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS _____	97
3.2 - AS PLANTAS PILOTO DE HIDROTRATAMENTO _____	97
3.3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL _____	101
3.3.1- Avaliação da Atividade Catalítica Inicial _____	101
3.3.1.1- Carregamento do Reator _____	102
3.3.1.2- Sulfetação do Catalisador: _____	103
3.3.1.3- Estabilização do Catalisador: _____	104
3.3.1.4 - Avaliação da Atividade Catalítica Inicial _____	105

3.3.2 - Desativação Acelerada _____	106
3.3.3- Avaliação da Atividade Catalítica Final _____	107
3.3.4- Etapa de Busca da Densidade Inicial _____	108
3.4 - METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DAS CARGAS E PRODUTOS _____	109
3.4.1 - Densidade ($d_{20/4}^{\circ C}$) _____	111
3.4.2 - Teor de Enxofre total: _____	111
3.4.3 - Teor de Nitrogênio Total: _____	112
3.4.4 - Teor de Hidrocarbonetos Aromáticos: _____	112
3.4.5 - Curva de Destilação Simulada (DS): _____	113
3.4.6 - Índice de Refração (IR): _____	114
3.5 - METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DOS CATALISADORES DESATIVADOS _____	114
3.6 - METODOLOGIA DE TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS _____	115
3.6.1 - Avaliação da Atividade Catalítica _____	115
3.6.2 - Avaliação da Desativação dos Catalisadores _____	122
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES _____	125
4.1 – DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE DESATIVAÇÃO ACELERADA _____	125
4.1.1 - Planejamento Experimental _____	125
4.1.2 - Variáveis Operacionais _____	133
4.1.3 - Avaliação da Atividade Catalítica _____	134
4.1.4 - Determinação da Energia de Ativação _____	141
4.1.5 - Determinação da Temperatura Normalizada de Reação _____	146
4.1.6 - Etapa de busca da densidade inicial. _____	155

4.1.7 - Avaliação da hipótese de energia de ativação constante. _____	163
4.1.8 - Modelagem matemática do impacto das variáveis experimentais _____	165
4.1.9 - Conclusões da etapa de desenvolvimento da metodologia de desativação acelerada _____	182
4.2 – COMPARAÇÃO DA DESATIVAÇÃO ACELERADA EM PLANTAS PILOTO COM A DESATIVAÇÃO INDUSTRIAL _____	184
4.2.1 - Planejamento Experimental _____	186
4.2.2 - Atividade Catalítica das amostras desativadas Industrialmente. _____	187
4.2.3 - Similaridade dos Resultados de Desativação nas Escalas Piloto e Industrial _____	191
4.2.4 - Conclusões da comparação da desativação acelerada em plantas piloto com a desativação industrial _____	196
4.3 – AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DA METODOLOGIA DE DESATIVAÇÃO ACELERADA _____	198
4.3.1 - Planejamento experimental _____	198
4.3.2 - Atividade catalítica inicial dos catalisadores comerciais _____	200
4.3.3 - Energias de ativação aparentes para os catalisadores comerciais _____	205
4.3.4 – Comparação dos testes de desativação acelerada nos catalisadores comerciais _____	207
4.3.5 - Conclusões da avaliação da sensibilidade da metodologia de desativação acelerada _____	219
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES _____	222
CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS _____	226

ANEXOS:

Anexo A – Informações operacionais e resultados analíticos da primeira fase de experimentos _____	240
Anexo B – Resultados da estimação de parâmetros _____	255
Anexo C – Informações operacionais e resultados analíticos da segunda e terceira fase de experimentos _____	268
Anexo D – Caracterização dos catalisadores desativados _____	276

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Evolução característica da temperatura de reação com o tempo de campanha em unidades de HDT de destilados médios (TOPSØE. <i>et al.</i> , 2005).....	3
Figura 2.1 - A importância do HDT no refino de petróleo (adaptado de TOPSØE <i>et al.</i> , 1996).....	9
Figura 2.2 - Representação esquemática do modelo de controle remoto proposto por DELMON (GRANGE E VANHAEREN, 1997).	19
Figura 2.3 - Imagens obtidas por TOPSØE (2007) revelando as estruturas atômicas dos catalisadores de HDT: (A) Co-Mo-S, (C) MoS ₂ , (D) Ni-Mo-S e (B) representação do modelo proposto para uma estrutura monocamada de Co-Mo-S.	20
Figura 2.4.- Representação dos sítios Brim, associados às reações de hidrogenação e dos sítios tradicionais, associados às reações de hidrogenólise (TOPSØE <i>et al.</i> , 2005).....	21
Figura 2.5 - Principais famílias de compostos sulfurados envolvidos nas reações de HDT (adaptada de SILVA, 2007).....	22
Figura 2.6 - Mecanismos para reações de HDS do tiofeno(a); dibenzotiofeno(b); 4,6-di-metil-dibenzotiofeno(c) (KAGAMI <i>et al.</i> , 2005).....	23
Figura 2.7 - Principais famílias de compostos nitrogenados presentes no petróleo.....	24
Figura 2.8 - Mecanismos propostos para a reação de HDN da quinolina (FURIMSKY E MASSOTH, 2005, TOPSØE <i>et al.</i> , 1996).	25
Figura 2.9 - Reações de hidrogenação de aromáticos em função das variações de temperatura e pressão (COOPER E DONNIS, 1996).	26
Figura 2.10 - Principais compostos aromáticos presentes nos destilados médios (adaptada de SILVA, 2007).....	27
Figura 2.11 - Reações de HDA do fenantreno (GIRGIS E GATES, 1994).	28

Figura 2.12 - Principais compostos oxigenados envolvidos nas reações de HDT (adaptada de FURIMSKY, 2000).....	29
Figura 2.13 - Mecanismo de reação de HDO para o dibenzofurano (FURIMSKY, 2000).....	29
Figura 2.14 - Mecanismo para reações de HDM de porfirinas (FURIMSKY E MASSOTH, 1999).....	30
Figura 2.15 - Mecanismos principais de crescimento dos cristalitos metálicos (MOULIJN <i>et al.</i> , 2001).....	45
Figura 2.16 - Perfis de deposição de coque e metais em função do tempo de campanha no HDT de resíduos (FURIMSKY E MASSOTH, 1999).....	48
Figura 2.17 - Evolução da temperatura de reação com o tempo de campanha (adaptada de TAMM <i>et al.</i> , 1981).....	49
Figura 2.18 - Teor de coque depositado no catalisador em função do teor de precursores na carga (adaptada de WIVEL <i>et al.</i> 1991).....	55
Figura 2.19 - Influência do tipo de carga na caracterização do coque formado (WEISSMAN E EDWARDS, 1996).....	57
Figura 2.20 - Efeito do tipo de carga processada na deposição de coque (MARAFI E STANISLAUS, 1997).	58
Figura 2.21 - Efeito da pressão parcial de H ₂ na fase de deposição inicial de coque (RICHARDSON <i>et al.</i> , 1996).....	59
Figura 2.22 - Efeito da quantidade de carga processada na deposição inicial de coque (RICHARDSON <i>et al.</i> , 1996).....	60
Figura 2.23. - Efeito da temperatura de reação na deposição de coque no HDT de gasóleo (DE JONG <i>et al.</i> , 1994a).....	61
Figura 2.24 – Modelos de formação de coque sobre a superfície do catalisador (MENON, 1990).....	64
Figura 2.25 - Comparação das velocidades de desativação segundo os modelos de deposição de coque (MENON, 1990).....	64

Figura 2.26 - Efeito do diâmetro dos poros na perda de atividade por deposição de coque (ADAMS <i>et al.</i> , 1989).....	65
Figura 2.27 - Representação esquemática de um catalisador de HDT virgem (a) e desativado pela deposição de coque (b), segundo VAN DOORN <i>et al.</i> (1990).....	66
Figura 2.28 - Modelo de deposição de coque proposto por RICHARDSON <i>et al.</i> (1996).....	67
Figura 2.29 - Mecanismo simplificado para formação do coque térmico (DE JONG <i>et al.</i> , 1994a)	69
Figura 2.30 - Esquema para reações de polimerização com a participação de carbocátions para geração de coque (MAGNOUX <i>et al.</i> , 2006).....	69
Figura 2.31 - Esquema para formação de coque a partir de reações de condensação /desidrogenação (ABSI-HALABI E STANISLAUS, 1991).	70
Figura 2.32 - Impacto da deposição de coque nas atividades relativas das reações de HDS, HDA e HDN (MUEGGE E MASSOTH, 1991b).....	71
Figura 2.33 - Evolução do teor de coque depositado na superfície do catalisador em função do tempo de teste (ZEUTHEN <i>et al.</i> (1994).....	72
Figura 2.34 - Impacto do teor de coque na atividade relativa da reação de HDS (ZEUTHEN <i>et al.</i> (1994).....	72
Figura 2.35 - Variação na energia de ativação aparente para os catalisadores coqueados (CHU <i>et al.</i> , 1994).	73
Figura 2.36 - Efeito da deposição inicial de coque na atividade das reações de HDN e HDS (KOYAMA <i>et al.</i> , 1995).....	73
Figura 2.37 - Relação entre o teor de coque e a atividade catalítica relativa de HDS e HDN (WEISSMAN E EDWARDS, 1996).	75
Figura 2.38 - Comparação do impacto dos dois tipos de coque na atividade relativa (CHU <i>et al.</i> , 1996)	76
Figuras 2.39 - Distribuição do número de sítios e das constantes de taxa de reação em função da energia de ativação (MASSOTH, 1997)	76

Figura 2.40 - Impacto do teor de coque na atividade relativa da reação de hidrogenação do naftaleno (a); e hidrogenólise do indol (b) (DONG <i>et al.</i> , 1997).....	77
Figura 2.41 - Aplicação do modelo de Voorhies modificado para ajuste de dados de desativação de catalisadores de HDT (MAITY <i>et al.</i> , 2004).	84
Figura 2.42 - Correlação entre o teor de coque e atividade catalítica obtida por TANAKA <i>et al.</i> (1998).....	91
Figura 2.43 - Avaliação do impacto do teor de coque na atividade de HDS das amostras obtidas por GAMEZ <i>et al.</i> (2000): (a) apenas amostras geradas em planta piloto (b) considerando também as amostras industriais.	95
Figura 3.1 - Fluxograma de processo simplificado das UHDTs	98
Figura 3.2 - Correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético aparente admitido para a reação de HDS com ordem de reação igual a 1,6.	120
Figura 3.3 - Correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético aparente de primeira ordem admitido para a reação de HDN.....	120
Figura 3.4 - Correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético aparente de primeira ordem admitido para a reação de HDA.....	121
Figura 3.5 - Exemplo de aplicação da temperatura normalizada de reação para discriminar catalisadores (adaptada de TOPSØE <i>et al.</i> , 2005).....	122
Figura 4.1 - Curvas de destilação simulada das amostras de carga industrial de referência utilizadas ao longo do trabalho.	131
Figura 4.2 - Conversão para a reação de HDA em função da temperatura.	136
Figura 4.3 - Comparação da atividade catalítica inicial e final para reação de HDS ...	140
Figura 4.4 - Comparação da atividade catalítica inicial e final para reação de HDN ..	140
Figura 4.5 - Comparação da atividade catalítica inicial e final para reação de HDA ..	141
Figura 4.6 - Influência do tipo de retificação na conversão da reação de HDS.	145
Figura 4.7 - Comparação dos valores de T_{norm} obtidos para cada reação.	147
Figura 4.8 - Perda de atividade para a reação de HDS.....	153

Figura 4.9 - Perda de atividade para a reação de HDN.	153
Figura 4.10 - Perda de atividade para a reação de HDA.	153
Figura 4.11 - Evolução da temperatura de reação ao longo da campanha industrial. ..	154
Figura 4.12 - Acompanhamento de densidades ao longo da corrida 13.....	156
Figura 4.13 - Efeito da temperatura de desativação acelerada sobre o delta T.	165
Figura 4.14 - Efeito da relação H_2/H_c na fase de maturação sobre o delta T.....	166
Figura 4.15 - Efeito do LHSV sobre o delta T	166
Figura 4.16 - Efeito do tempo da fase de formação sobre o em delta T.....	166
Figura 4.17 - Efeito do tempo da fase de maturação sobre o delta T	167
Figura 4.18 - Relações entre as constantes cinéticas aparentes finais e iniciais para a reação de HDS, após a desativação industrial e em planta piloto.	192
Figura 4.19 - Relações entre as constantes cinéticas aparentes finais e iniciais para a reação de HDN, após a desativação industrial e em planta piloto.....	192
Figura 4.21 - Evolução da WABT ao longo da campanha das unidades industriais A e B.....	195
Figura 4.22 - Conversões obtidas na avaliação catalítica inicial para a reação de HDS.	201
Figura 4.23 - Conversões obtidas na avaliação catalítica inicial para a reação de HDN.....	201
Figura 4.24 - Conversões obtidas na avaliação catalítica inicial para a reação de HDA.....	202
Figura 4.25 - Comparação da ARM inicial para reação de HDS.	203
Figura 4.26 - Comparação da ARM inicial para reação de HDN.....	203
Figura 4.27 - Comparação da ARM inicial para reação de HDA.....	204
Figura 4.28 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas avaliações de atividade catalítica final e inicial para os catalisadores comerciais na reação de HDS.	208

Figura 4.29 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas avaliações de atividade catalítica final e inicial para os catalisadores comerciais na reação de HDN.....	208
Figura 4.30 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas avaliações de atividade catalítica final e inicial para os catalisadores comerciais na reação de HDA.....	209

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades das diversas correntes derivadas de petróleo que podem servir de carga em unidades de HDT (adaptada de TOPSØE <i>et al.</i> , 1996).	12
Tabela 2.2 - Condições operacionais típicas para as cargas usuais das unidades de HDT (GOMES, 2007, SHIFLETT, 2002, TOPSØE <i>et al.</i> , 1996).....	12
Tabela 2.3 - Principais características dos processos de hidrocessamento, segundo critério de classificação da HPC (2000).	14
Tabela 2.4 - Distribuição de compostos aromáticos em diversos destilados médios (COOPER E DONNIS, 1996).	27
Tabela 2.5 - Processos catalíticos e seus principais mecanismos de desativação.	32
Tabela 2.6 - Concentrações típicas de compostos nitrogenados em frações de petróleo (FURIMSKY E MASSOTH, 2005)	36
Tabela 2.7 - Classificação dos fenômenos de desativação por degradação química.....	42
Tabela 2.8 - Temperaturas críticas para sinterização (MOULIJN <i>et al.</i> , 2001).	45
Tabela 2.9 - Resultados disponíveis na literatura para a estimação dos parâmetros do modelo proposto por YAMAMOTO <i>et al.</i> (1988).	80
Tabela 2.10 - Exemplos de expressões empíricas associadas à desativação (FROMENT E BISCHOFF, 1990).....	82
Tabela 2.11 - Resumo da caracterização das propriedades texturais dos catalisadores desativados industrialmente e em planta piloto (WEISSMAN E EDWARDS, 1996).	87
Tabela 2.12 - Resumo da caracterização dos depósitos gerados na desativação industrial e em planta piloto (adaptada de WEISSMAN E EDWARDS,1996).	87
Tabela 2.13 - Perdas de atividade para as reações de HDN e HDS após desativação industrial e em planta piloto. (adaptada de WEISSMAN E EDWARDS,1996).	88

Tabela 2.14 - Condições aplicadas nos testes realizados por TANAKA <i>et al.</i> (1998)...	89
Tabela 2.15 - Caracterização dos catalisadores utilizados por TANAKA <i>et al.</i> (1998).	90
Tabela 2.16 - Caracterização dos catalisadores coqueados (GAMEZ <i>et al.</i> , 2000 e 2005).....	93
Tabela 3.1 - Resumo da caracterização analítica das amostras de cargas processadas e produtos hidrotratados adotada neste estudo.	110
Tabela 3.2 - Precisão da metodologia de destilação simulada ASTM D-2887-04a (2004).....	113
Tabela 3.3 - Valores típicos da energia de ativação aparente para a reação de HDS...	118
Tabela 3.4 - Valores típicos da energia de ativação aparente para a reação de HDA. .	118
Tabela 3.5 - Valores típicos da energia de ativação aparente para a reação de HDN. .	118
Tabela 4.1 - Planejamento experimental da primeira fase.....	128
Tabela 4.2 - Condições experimentais das etapas de avaliação de atividade catalítica inicial e final.	129
Tabela 4.3 - Propriedades do catalisador de referência.	130
Tabela 4.4 - Comparação da caracterização das amostras de carga industrial de referência utilizadas ao longo do trabalho.	131
Tabela 4.5 - Determinação de metais presentes na carga industrial de referência.	132
Tabela 4.6 - Condições operacionais efetivamente empregadas na desativação acelerada.	133
Tabela 4.7 - Conversões para as reações de HDS, HDN e HDA obtidas nas etapas de avaliação de atividade catalítica inicial e final.	135
Tabela 4.8 - Análise descritiva dos resultados de atividade catalítica inicial.....	137
Tabela 4.9 - Repetição da análise descritiva dos resultados de atividade catalítica inicial após eliminação do <i>outlier</i> para reação de HDA e desconsiderando corridas 9 e 13.....	138

Tabela 4.10 - Energias de ativação aparentes, constantes de velocidade e coeficientes de correlação obtidos pela aplicação da Lei de Arrhenius.	142
Tabela 4.11 - Análise descritiva dos valores obtidos nas corridas 12 a 17.	142
Tabela 4.12 - Análise descritiva dos valores obtidos nas corridas com retificação em linha (12 a 14).	143
Tabela 4.13 - Análise descritiva dos valores obtidos nas corridas sem retificação em linha (15 a 17).	143
Tabela 4.14 - Consolidação dos parâmetros cinéticos aparentes para as reações de HDS, HDN e HDA que serão utilizados ao longo da metodologia de tratamento dos dados de desativação acelerada.	146
Tabela 4.15 - Valores de T_{norm} calculados para cada uma das reações de interesse..	147
Tabela 4.16 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas etapas de avaliação catalítica final e inicial.	149
Tabela 4.17 - Análise descritiva das réplicas para determinação dos erros experimentais em T_{norm}	150
Tabela 4.18 - Análise descritiva das réplicas para determinação dos erros experimentais na relação entre as constantes cinéticas aparentes obtidas nas etapas de avaliação catalítica final e inicial.	151
Tabela 4.19 - Análise descritiva mais conservadora, considerando todos os testes das corridas 12 e 13 para determinação dos erros experimentais em T_{norm} . .	151
Tabela 4.20 - Análise descritiva mais conservadora, considerando todos os testes das corridas 12 e 13 para determinação dos erros experimentais em k_f/k_i	152
Tabela 4.21 - Resultados da etapa de busca de densidades para as corridas 1 a 10.	157
Tabela 4.22 - Resultados da etapa de busca de densidades para as corridas 12 e 13. ...	158
Tabela 4.23 - Comparação entre os valores de $T_{desatexp}$ e T_{norm} para cada reação.	160
Tabela 4.24 - Energias de ativação aparentes obtidas nas etapas de avaliação catalítica inicial e final das corridas 12 e 13 para as reações de HDS, HDN e HDA.	163

Tabela 4.25 - Matriz de correlações para as variáveis do estudo	169
Tabela 4.26 - Modelo 1: $Tnorm_{HDS} = a.T + b.t_{forma} + c.t_{mat} + d.LHSV + e.H_2/Hc + f$	173
Tabela 4.27 - Modelo 2: $Tnorm_{HDN} = a.T + b.t_{forma} + c.t_{mat} + d.LHSV + e.H_2/Hc + f$	173
Tabela 4.28 - Modelo 3: $Tnorm_{HDA} = a.T + b.t_{forma} + c.t_{mat} + d.LHSV + e.H_2/Hc + f$	174
Tabela 4.29 - Modelo 4: $Tdesatexp = a.T + b.t_{forma} + c.t_{mat} + d.LHSV + e.H_2/Hc + f$	174
Tabela 4.30 - Coeficientes de qualidade da estimação determinados pelo STATIS- TICA TM para os modelos lineares multivariáveis com as variáveis normalizadas.	174
Tabela 4.31 - Modelo 5: $Tnorm_{HDA} = a.T + d.LHSV + f$	177
Tabela 4.32 - Modelo 6: $Tdesatexp = a.T + f$	177
Tabela 4.33 - Modelo 7: $Tdesatexp = a.T + b.T^2 + c$	178
Tabela 4.34 - Modelo 8: $Tnorm_{HDN} = b.T^2 + c$	178
Tabela 4.35 - Modelo 9: $Tnorm_{HDA} = b.T^2 + c$	178
Tabela 4.36 - Modelo 10: $Tdesatexp = b.T^2 + c$	178
Tabela 4.37 - Modelo 11: $Tnorm_{HDA} = b.T^2 + d.LHSV^2 + c$	179
Tabela 4.38 - Coeficientes de qualidade da estimação determinados pelo STATIS- TICA TM para os modelos definidos pelas Equações 4.19 a 4.21	179
Tabela 4.39 - Estimação de parâmetros para determinação de um modelo gene- ralizado.	181
Tabela 4.40 - Atividade catalítica das amostras desativadas industrialmente	187
Tabela 4.41 - Energias de ativação aparentes para as amostras de catalisador de referência desativado industrialmente.	188
Tabela 4.42 - Relação entre as constantes cinéticas obtidas na avaliação catalítica das amostras desativadas industrialmente e do catalisador virgem.	189
Tabela 4.43 - Perda de atividade (°C) das amostras de catalisador industrial	190
Tabela 4.44 - Dados de campanhas industriais com o catalisador de referência	195

Tabela 4.45 - Modelo 14: $T_{norm_{HDS}} = b.T^2 + c$	200
Tabela 4.46 - Conversões obtidas nas avaliações de atividades catalíticas iniciais de diferentes catalisadores comerciais.....	201
Tabela 4.47 - Valores de ARM iniciais para os catalisadores comerciais.....	202
Tabela 4.48 - Valores de ARV iniciais para os catalisadores comerciais.	205
Tabela 4.49 - Comparação entre as energias de ativação iniciais aparentes obtidas na primeira e terceira etapas de experimentos.....	206
Tabela 4.50 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas avaliações de atividade catalítica final e inicial para os catalisadores comerciais.	207
Tabela 4.51 - Perdas de atividade relativas causadas pela aplicação da metodologia de desativação acelerada nos catalisadores comerciais.	210
Tabela 4.52 - Elevação de temperatura necessária para se determinar T_{norm} com os catalisadores comerciais avaliados	211
Tabela 4.53 - Impacto dos valores da energia de ativação aparente em T_{norm} para o catalisador de referência.	212
Tabela 4.54 - Seleção de catalisadores para aplicação com especificação de conversão para reação de HDS igual a 95%.....	216
Tabela 4.55 - Seleção de catalisadores para aplicação com especificação de conversão para reação de HDS igual a 99%.....	217
Tabela 4.56 - Seleção de catalisadores para aplicação com especificação de conversão para reação de HDN igual a 80%	218
Tabela 4.57 - Seleção de catalisadores para aplicação com especificação de conversão para reação de HDN igual a 90%.	218

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS DO ESTUDO

1.1 - INTRODUÇÃO:

A atividade catalítica representa a capacidade que o catalisador tem de afetar positivamente a taxa de uma reação química, acelerando a transformação dos reagentes em produtos (HILL, 1977). RIEKERT (1985) define a atividade catalítica para a conversão de um reagente como a quantidade convertida por unidade de tempo, por unidade de massa, superfície específica ou volume de catalisador, por unidade de concentração volumétrica do reagente contido em um dado volume de controle (cujas unidades respectivamente são $\text{m}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$, ms^{-1} ou s^{-1}).

A vida útil de um catalisador pode ser definida como o período de tempo em que a reação da qual participa gera produto(s), com rendimento(s) e características de qualidade iguais ou superiores aos especificados no projeto do reator (HUGHES, 1984). Uma vez na forma ativa, os catalisadores possuem atividade suficiente para que se atinjam as especificações de desempenho necessárias a sua aplicação. No entanto, ao longo de sua utilização, o catalisador sofre um processo de desativação, caracterizado pela contínua redução da atividade. Conseqüentemente, torna-se necessário sua reposição parcial ou o uso de condições reacionais mais severas, para que se atinjam os mesmos níveis iniciais de desempenho (conversão de reagentes, seletividade, capacidade de produção, etc.).

O estudo da desativação de catalisadores vem ganhando crescente importância, pois se trata de um problema que impacta a atratividade econômica de praticamente todos os empreendimentos dos refinadores de petróleo ao redor do mundo. Os custos envolvidos incluem não somente a aquisição do catalisador para a reposição do inventário, mas também todos aqueles relacionados à interrupção da produção, representando por isso valores bastante significativos. Embora seja um fenômeno inerente ao processamento catalítico, a desativação e os seus efeitos podem, em alguns casos, ser minimizados, controlados ou até mesmo revertidos. Desta forma, torna-se possível um melhor planejamento econômico da produção, permitindo a redução dos custos e riscos relacionados a paradas não programadas das unidades industriais, decorrentes de uma eventual desativação descontrolada. No entanto, para que se

conviva harmoniosamente com o fenômeno de desativação, é necessário dispor de ferramentas que permitam conhecer, *a priori*, o comportamento da atividade catalítica ao longo do tempo. Esta é uma informação fundamental para subsidiar a previsão do tempo de vida útil do catalisador no reator industrial, sendo importante dispor de uma metodologia que permita estimar de forma rápida e confiável a desativação, antes da utilização real do catalisador no processo.

A desativação é um fenômeno complexo, associado a uma série de mecanismos, que podem se manifestar de forma específica para cada sistema catalítico. Os fenômenos associados à desativação são usualmente classificados em grandes grupos: envenenamento (devido à forte quimissorção de contaminantes nos sítios ativos), degradação (química, térmica ou mecânica) e deposição ou recobrimento (bloqueio dos sítios e/ou poros pela deposição de compostos pesados, principalmente coque e metais) (GUINET *et al.*, 2008; BARTHOLOMEW, 2001).

Para os catalisadores de hidrotratamento (HDT) tradicionalmente utilizados em aplicações industriais, sulfetos mistos de metais de transição suportados em γ -alumina, a deposição de coque e de metais é apontada como o principal mecanismo de desativação (FURIMSKY, 2007, HAUSER *et al.*, 2005, BARTHOLOMEW, 2001; FORZATTI E LIETTI, 1999; FURIMSKY E MASSOTH, 1999; TAMM *et al.*, 1981). FURIMSKY (2007) indica, que enquanto a deposição de coque é inerente a todas as aplicações do HDT, o impacto da deposição de metais na taxa de desativação é função do teor destes componentes presentes na carga processada. Assim sendo, torna-se crítica apenas para algumas aplicações específicas, principalmente o processamento de cargas pesadas, estando fora do escopo deste trabalho.

Nas unidades industriais de HDT, o objetivo é alcançar uma conversão constante, de modo a garantir que as propriedades dos produtos hidrotratados estejam em conformidade com as especificações regulamentares vigentes. Desta forma, as variáveis operacionais das unidades industriais são ajustadas de modo à sempre propiciarem a condição de reação mais branda possível, para que as especificações sejam alcançadas. Usualmente, a variável operacional mais simples de ser manipulada é a temperatura de reação, sendo seu valor mínimo inicial denominado de temperatura de início de campanha. Para compensar a perda de atividade catalítica inerente ao

processamento dos hidrocarbonetos, a temperatura de reação é progressivamente elevada.

Deve ser ressaltado que o perfil de elevação de temperatura de reação é resultado do somatório das contribuições dos impactos na atividade advindos da deposição de coque e de metais, fundamentalmente dependente do tipo de carga processada. As cargas de interesse neste estudo são as que possuem faixas de destilação similares às do óleo diesel (PIE~270°C e PFE~400°C), geralmente contendo cadeias com 15 a 25 átomos de carbono, sendo denominadas de destilados médios (SILVA, 2007). Nestas cargas, usualmente o teor de metais é desprezível, sendo predominante a desativação por deposição de coque. Desta forma, a curva típica de evolução do perfil de temperatura uma unidade industrial de HDT de destilados médios apresenta um formato característico, conforme pode ser observado na Figura 1.1.

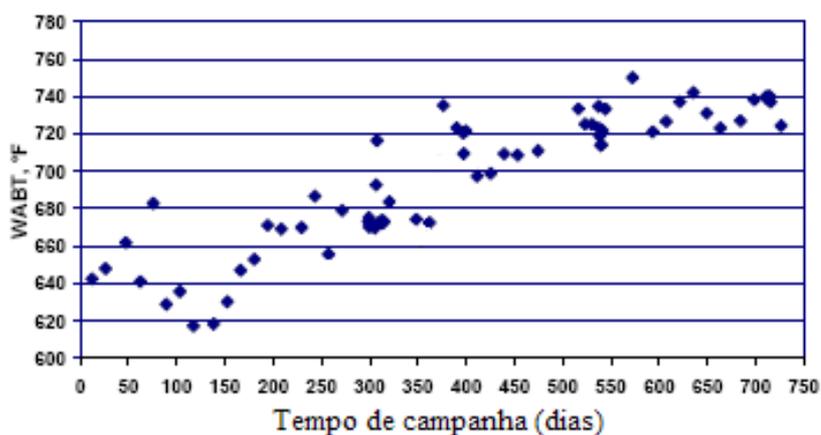


Figura 1.1 - Evolução característica da temperatura de reação com o tempo de campanha em unidades de HDT de destilados médios (TOPSØE. *et al.*, 2005).

A duração de uma campanha industrial é determinada pelos limites máximos que podem ser alcançados ao final do processo de incremento gradual da temperatura de reação. Para definição destes limites devem ser consideradas as especificações metalúrgicas dos materiais do reator e a temperatura máxima associada à não ocorrência de reversibilidade nas reações de hidrogenação de aromáticos (que será discutida na Seção 2.1.3.3). No momento em que os níveis de atividade do catalisador estão comprometidos, a ponto de exigirem temperaturas de reação superiores às suportadas

pelos equipamentos de processo, atinge-se a temperatura final de campanha. Devem então ser iniciados os procedimentos de parada da unidade, para substituição do inventário catalítico e regeneração (quando aplicável). Na prática, para unidades industriais de HDT de destilados médios, este ciclo pode durar de 1 a 6 anos, com perdas de atividade catalítica da ordem de 0,5 a 3°C/mês, em função da severidade das condições operacionais e da composição da carga processada.

1.2 - OBJETIVOS DO ESTUDO:

A escala de tempo envolvida no fenômeno de desativação de catalisadores de HDT é muito longa, dificultando sua reprodução experimental. A filosofia que norteia os experimentos em planta piloto pressupõe a realização de testes de curta duração, com elevada repetibilidade e sensibilidade, para gerar um conjunto de dados experimentais confiável em tempo hábil.

Desta forma, a alternativa proposta neste trabalho é o estudo do fenômeno da desativação pelo mecanismo de deposição de coque em catalisadores de HDT de destilados médios, através da realização de testes de desativação acelerada. Assim, pelo aumento da severidade das condições operacionais, busca-se alcançar em um curto intervalo de tempo elevados níveis de desativação, comparáveis aos obtidos ao final das campanhas das unidades industriais. Adicionalmente, pretende-se dispor de uma metodologia de desativação acelerada que sirva como ferramenta para auxiliar a seleção de inventários catalíticos industriais, provendo informações relacionadas ao comportamento dos catalisadores comerciais de HDT quanto à desativação pela deposição de coque, antes da sua utilização comercial.

A redução da escala de tempo, apesar de necessária, não pode acarretar mudanças significativas no mecanismo de desativação, condição *sine qua non* para que os resultados gerados nos experimentos em planta piloto possam ser considerados representativos dos obtidos industrialmente. Na literatura, são encontrados poucos trabalhos relacionados ao estudo da desativação acelerada de catalisadores de HDT em condições representativas das unidades industriais, uma vez que seu desenvolvimento encerra uma série de desafios, tais como a necessidade de condições operacionais

severas necessárias para realização dos testes e a criteriosa escolha da carga a ser processada, podendo se tratar de uma carga real ou de uma carga sintética.

Nos trabalhos disponíveis na literatura, de modo geral o objetivo está relacionado à identificação dos mecanismos presentes ao acelerar o processo de desativação. Para isso, a abordagem é usualmente focada na caracterização dos catalisadores desativados, procurando identificar eventuais modificações na fase ativa e caracterizar de forma detalhada o coque depositado na superfície dos catalisadores. Esta abordagem revela-se uma poderosa ferramenta na identificação dos mecanismos de desativação efetivamente presentes. No entanto, há outros aspectos do estudo da desativação acelerada para os quais esta abordagem apresenta limitações. Um fator bastante relevante ao estudo da desativação acelerada é estabelecer uma relação de similaridade entre os resultados obtidos na escala de laboratório e os observados nas unidades industriais. Neste ponto, uma das grandes dificuldades que se apresenta para os estudos focados na caracterização dos catalisadores é a escolha de uma amostra de catalisador que seja representativa do leito catalítico industrial. Uma série de fatores inerentes à operação das unidades industriais (que serão abordados neste estudo) acaba por impactar de forma distinta as partículas de catalisador em função do seu posicionamento relativo no interior do reator, o que dificulta a adoção de uma amostra de referência para comparação dos resultados. Outro limitante para esta abordagem é a necessidade de diversos cuidados no manuseio das amostras de catalisadores, de modo a garantir sua integridade e que os resultados da caracterização reflitam de forma fidedigna os mecanismos de desativação. Adicionalmente, algumas análises necessitam da utilização de técnicas complexas e equipamentos sofisticados, eventualmente de difícil acesso.

No presente trabalho, o tipo de desativação a ser estudado já está definido, sendo a desativação por deposição de coque. Para isto, as condições operacionais e a carga processada são escolhidas de forma que os outros tipos de desativação se manifestem de forma desprezível. Com isso, a etapa de identificação dos tipos de desativação presentes não se faz necessária. Desta forma, é adotada uma abordagem cinética para a avaliação do impacto da desativação por deposição de coque na atividade catalítica das reações de HDT. Em contrapartida à abordagem tradicional, um dos diferenciais da opção pelo foco na perda de atividade é permitir a avaliação da desativação sobre as reações de hidrodessulfurização (HDS), hidrodessnitrogenação (HDN) e hidrogenação de

aromáticos (HDA) de forma individual. Outra vantagem desta abordagem é a possibilidade de se utilizar metodologias analíticas tradicionais, amplamente disponíveis, de realização simples e cujos cuidados necessários à manutenção da integridade das amostras não são tão complexos.

Assim sendo, podem ser enumerados os seguintes objetivos do presente trabalho:

- i) Estudar o fenômeno de desativação acelerada por deposição de coque em catalisadores de HDT de destilados médios. Pretende-se identificar dentre as muitas variáveis operacionais potencialmente associadas à formação de coque, quais efetivamente contribuem para o processo de desativação acelerada;
- ii) Através da abordagem focada na cinética das reações de HDT, avaliar como a desativação acelerada se manifesta para cada uma das reações estudadas (HDS, HDN e HDA);
- iii) Desenvolver uma metodologia experimental de desativação acelerada em planta piloto, que permita, através de experimentos com curta duração, gerar perdas de atividade catalítica (por deposição de coque) comparáveis às obtidas ao final das campanhas das unidades industriais de HDT de destilados médios;
- iv) Comparar a desativação acelerada observada em escala piloto com a desativação obtida em escala industrial, de modo a assegurar que os resultados possam ser correlacionados;
- v) A metodologia deve possuir sensibilidade suficiente para identificar comportamentos eventualmente distintos nos catalisadores comerciais de HDT quanto à desativação por deposição de coque, permitindo discriminá-los.

Deste modo, busca-se desenvolver uma ferramenta que permita dispor de informações acerca da perda de atividade, antes da utilização do catalisador na unidade industrial. Dessa maneira, pretende-se auxiliar o processo de seleção de catalisadores industriais de HDT, pois estas informações são muito importantes e atualmente não são disponíveis.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:

2.1 - INTRODUÇÃO AO HIDRORREFINO

O hidrocessamento ou hidrorrefino consiste no tratamento de frações de petróleo através da adição de hidrogênio, na presença de catalisadores, sob determinadas condições de temperatura, pressão e velocidade espacial. Trata-se de uma tecnologia consagrada na indústria do refino de petróleo, cujo início da aplicação remete ao período anterior à Segunda Guerra Mundial, cerca de setenta anos atrás (LELIVELD E EIJSBOUTS, 2008; GRANGE E VANHAEREN, 1997; DELMON, 1993).

No entanto, apesar de ser uma tecnologia madura, inovações são necessárias para lidar com as demandas dos principais agentes dos cenários nacional e mundial de refino de petróleo: os refinadores, os órgãos governamentais, os fabricantes de motores para a indústria automotiva e a sociedade. O equilíbrio entre estas demandas dita as tendências atuais e futuras do refino de petróleo e, por conseguinte, atua como força motriz do desenvolvimento da tecnologia de hidrorrefino (LELIVELD E EIJSBOUTS, 2008; HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY-HPC, 2007, PERISSE *et al.*, 2004).

Recentemente, os cenários nacional e mundial de refino de petróleo têm evoluído para o processamento de óleos cada vez mais pesados, com menor °API, menor relação hidrogênio/carbono e elevados teores de contaminantes (como enxofre, nitrogênio, metais e asfaltenos). Ao mesmo tempo, a demanda global de energia, notadamente de combustíveis para os meios de transporte, vem crescendo continuamente. LELIVELD E EIJSBOUTS (2008) citam estudos da *Hart World Refining and Fuels Service* que apontam a elevação no consumo de petróleo de 70×10^6 b/d para cerca de 80×10^6 b/d entre 1995-2005 e estimam que o número supere 90×10^6 b/d em 2020.

Por outro lado, há o aumento da conscientização da sociedade quanto às questões ecológicas, pressionando os órgãos governamentais acerca da elaboração de políticas ambientais que visem à preservação dos recursos naturais do planeta. Estas políticas pretendem primordialmente reduzir o impacto da queima de combustíveis fósseis, principal responsável pela emissão de CO, SO₂ e NO_x na atmosfera. Desta forma, a indústria automotiva é pressionada pelos órgãos regulamentadores para desenvolver veículos cada vez mais eficientes na queima do combustível, reduzindo as emissões de

CO₂, SO_x, NO_x e material particulado. Por sua vez, o investimento em pesquisa e tecnologia para o desenvolvimento de novos motores e catalisadores para o sistema de exaustão resulta na necessidade da utilização de combustíveis cada vez mais limpos. Conseqüentemente, os órgãos regulamentadores têm imputado à indústria de refino de petróleo especificações cada vez mais restritivas, estabelecendo reduções progressivas nos teores máximos admissíveis de contaminantes nos produtos finais comercializados, assim como restrições à utilização de óleo combustível, devido ao seu elevado teor de contaminantes e às emissões decorrentes de sua queima nas refinarias (LELIVELD E EIJSBOUTS, 2008, GOMES, 2007). Exemplos destas especificações podem ser encontrados ao redor de todo o mundo, sendo liderados pelos países mais desenvolvidos. Nos Estados Unidos, a especificação do teor de enxofre para o diesel utilizado em rodovias foi reduzida para 15ppm. No Canadá esta especificação é exigida em todo diesel comercializado em postos de abastecimento. A União Européia pretende limitar o teor de enxofre máximo no diesel em 10ppm até 2009 (HPC, 2007; DUFRESNE, 2007).

Estes fatores levaram ao crescimento da importância do hidrocessamento como alternativa tecnológica para adequar os parques de refino ao novo cenário mundial de refino de petróleo. Os benefícios advindos da utilização do hidrotreatamento estão diretamente associados ao melhor aproveitamento de cargas pesadas, agregando-lhes valor através do seu beneficiamento, originando produtos com melhor qualidade e com menor impacto no meio ambiente, dada a remoção de poluentes como enxofre e nitrogênio. A relevância do hidrocessamento para o cenário do refino de petróleo pode ser visualizada na Figura 2.1, que representa esquematicamente as aplicações do processo na produção de derivados de uma refinaria hipotética.

Com as tendências futuras de especificações de produtos cada vez mais direcionadas à redução de contaminantes, aliadas ao aumento da qualidade, a existência de unidades de HDT torna-se obrigatória, para viabilizar a produção de quase todos os derivados de petróleo comercializados pelas refinarias. Desta forma, mesmo considerando-se os elevados investimentos e custos operacionais (necessidade de utilizar temperatura e pressões elevadas, com alto consumo de hidrogênio), a realização de empreendimentos nesta rota ganhou um grande impulso ao redor de todo o mundo.

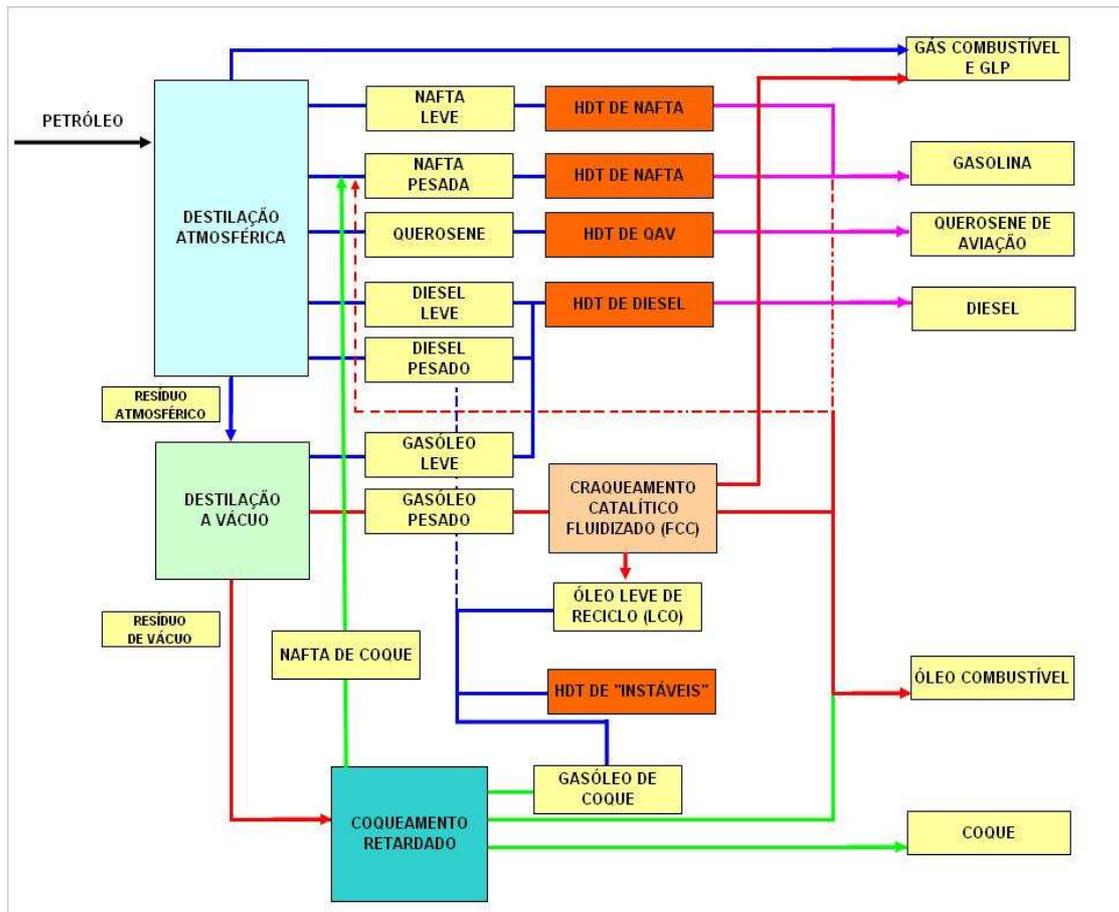


Figura 2.1 - A importância do HDT no refino de petróleo (adaptado de TOPSØE *et al.*, 1996).

Atualmente, a capacidade de hidrorrefino instalada no mundo é bastante expressiva. GOMES (2007) cita levantamento anual realizado pela *Oil & Gas Journal Data Book*, em 2005, segundo o qual estavam operando no mundo 662 refinarias, com capacidade instalada para processamento de $4,0 \times 10^7$ b/d de óleo em unidades de HDT e de $4,4 \times 10^6$ b/d de óleo em unidades de HCC (considerando-se uma densidade média de 900 kg/m^3 para o óleo). Relatório apresentado pela PENNWELL (2008), com base em estudo realizado pela *International Energy Agency*, estima que, para o período de 2007 a 2012, os refinadores continuarão a investir pesadamente no aumento da capacidade de hidrotratamento e hidrocrackeamento. Ao redor do mundo, espera-se um acréscimo na capacidade instalada de hidrotratamento da ordem de $8,1 \times 10^6$ b/d até o final deste período, sendo mais da metade deste aumento devido a investimentos relacionados à redução do teor máximo de enxofre permitido na especificação do óleo diesel. Destaca-

se a importância da participação relativa da China neste cenário, cuja expectativa de crescimento para o período é superior a 2×10^6 b/d, correspondendo a cerca de 25% do total mundial.

No cenário nacional, a importância do hidrotreatamento torna-se ainda mais crítica, com participação fundamental na estratégia de aumentar o processamento de petróleos nacionais: óleos pesados, com elevada acidez e altos teores de compostos nitrogenados. Os óleos nacionais apresentam elevado rendimento em resíduo de vácuo, tradicionalmente utilizado como matéria-prima para produção de óleo combustível, cuja demanda foi substancialmente reduzida nos últimos anos. A acidez afeta a qualidade de alguns derivados e pode causar sérios problemas de corrosão, principalmente nas unidades de destilação, acarretando em aumento dos custos de manutenção, maiores investimentos (devido à utilização de materiais especiais) e redução nos tempos de campanha. Adicionalmente, o parque de refino nacional privilegia a produção de gasolina através das unidades de FCC, enquanto há uma tendência de aumento muito maior na demanda de óleo diesel para os próximos anos. Desta forma, a PETROBRAS se vê obrigada a realizar consideráveis investimentos no seu parque de refino, para adequá-lo ao cenário atual e futuro. Para a conversão do resíduo de vácuo, a companhia tem investido em unidades de coqueamento retardado. No entanto, os produtos destas unidades possuem elevados teores de contaminantes (enxofre e nitrogênio) e são instáveis, devido à presença de olefinas oriundas das reações de craqueamento térmico. Desta forma, unidades de HDT são necessárias para adequar a qualidade dos produtos gerados pelo coqueamento retardado às especificações regulamentares dos combustíveis. (PERISSE *et al.*, 2004).

Para os próximos anos estão previstos diversos empreendimentos de unidades de HDT de nafta e de destilados médios, de modo a atender às especificações de redução nos teores máximos admissíveis de enxofre na gasolina e no óleo diesel que entrarão em vigor a partir de 2010. Estes investimentos significarão um grande aumento no número de unidades de HDT no sistema PETROBRAS, passando das atuais 14 para 39 unidades. Os investimentos em unidades de HDT representaram cerca de 40% de todo o investimento realizado pela PETROBRAS em seu parque de refino nos anos de 2004-2008, totalizando cerca de US\$3,2 bilhões (PETROBRAS, 2007).

2.1.1- O PROCESSO:

O hidroprocessamento pode ser dividido em dois grandes grupos de processos, de acordo com a severidade das condições operacionais e do sistema catalítico: hidrotratamento (HDT) e hidrocrackeamento (HCC) (GRANGE E VANHAEREN, 1997; TOPSØE *et al.*, 1996).

O HDT tem como principal objetivo melhorar as propriedades da carga a ser processada, de modo a enquadrá-la em especificações definidas para os produtos comerciais. Outra aplicação do HDT é proteger catalisadores de processos de refino subsequentes que possuam um valor elevado e sejam muito sensíveis a determinados contaminantes (por exemplo, nitrogênio, para catalisadores que possuam sítios ácidos; enxofre, para catalisadores de reforma catalítica; metais (Ni,V), para catalisadores de FCC). Estes objetivos são alcançados através de reações de remoção dos heteroátomos (hidrodessulfurização (HDS), hidrodensnitrogenação (HDN), hidrodessoxigenação (HDO) e hidrodessmetalização (HDM)) e reações de saturação das moléculas (hidrogenação de compostos aromáticos (HDA) e hidrogenação de olefinas e diolefinas (HO)). As condições operacionais não são tão severas quanto às do HCC, variando em função do tipo de carga processada. Nestas condições, as reações de craqueamento são minimizadas, ocorrendo de forma apenas incipiente; ou seja, praticamente não há conversão de moléculas pesadas em moléculas leves. Desta forma, as faixas de destilação dos produtos são praticamente as mesmas das cargas, com a remoção dos contaminantes e a saturação das moléculas, acarretando principalmente na redução da densidade dos produtos hidrotratados, quando comparados com a carga processada (GOMES, 2007, SILVA, 2007, TOPSØE *et al.*, 1996).

Uma grande variedade de cargas pode ser processada em unidades de hidrotratamento. Estas cargas podem ser formadas por correntes leves (como naftas), médias (como querosene de aviação (QAV), diesel, LCO, gasóleos leves da destilação a vácuo (GOLV) ou do coqueamento retardado (GOLK)) ou pesadas (como gasóleos pesados de vácuo (GOPV) e resíduos atmosféricos (RAT)), cujas propriedades médias são apresentadas de forma resumida na Tabela 2.1. Vale ressaltar que as propriedades podem variar significativamente em função do tipo de petróleo processado. Na Tabela

2.2 apresenta-se um quadro geral, indicando as condições operacionais típicas em função do tipo de carga.

Tabela 2.1 - Propriedades das diversas correntes derivadas de petróleo que podem servir de carga em unidades de HDT (adaptada de TOPSØE *et al.*, 1996).

Propriedades	Nafta	QAV	Diesel	RAT	GOLV /GOPV	LCO	GOLK
Destilação(°C)	40-180	180-230	220-360	343+	343-550	180-360	180-360
% no petróleo	~20	~10	~20	~50	~30	---	---
S (%m)	0,01-0,05	0,1-0,3	0,5-1,5	2,5-5	1,5-3	0,3-0,7	0,5-1,5
N (mg/kg)	0,001	0,01	0,01-0,05	0,2-0,5	0,05-0,3	0,05-0,1	0,08-0,2
Aromáticos(%)	~10	~20	~30	~65	~60	60-90	30-50
H/C	2,0-2,2	1,9-2,0	1,8-1,9	~1,6	~1,7	---	---

Tabela 2.2 - Condições operacionais típicas para as cargas usuais das unidades de HDT (GOMES, 2007, SHIFLETT, 2002, TOPSØE *et al.*, 1996).

Carga	Pressão parcial de H ₂ (atm)	Consumo de H ₂ (Nm ³ /m ³)	LHSV (h ⁻¹)	Temperatura (°C)
Nafta	7-30	2-10	3-8	290-370
Querosene	10-34	5-15	2-6	315-360
Diesel	10-48	20-40	1,5-6	340-400
GOLV/GOPV	31-90	50-80	1-3	360-400
RAT	80-130	100-175	0,2-0,5	370-410

*LHSV - "Liquid Hourly Space Velocity" - velocidade espacial volumétrica ($m^3_{carga}/(h.m^3_{cat})$)

O hidrocraqueamento é um processo que necessita de condições operacionais bastante severas. O objetivo principal é produzir frações mais leves do que a carga através de reações de craqueamento, que envolvem a quebra da estrutura da cadeia carbônica das moléculas. A vantagem adicional do HCC em relação aos processos de craqueamento térmico ou craqueamento catalítico em leito fluidizado decorre da adição de hidrogênio. Desta forma, os produtos gerados possuem uma elevada relação hidrogênio/carbono, responsável por uma melhoria na qualidade, até mesmo na fração residual não convertida. Dentro do grupo denominado de hidrocraqueamento, pode ser

realizada uma subdivisão em termos da severidade das condições operacionais e do grau de conversão desejado. O hidrocraqueamento convencional (HCC) opera com severidades mais altas e visa a converter grande parte (em alguns casos, até a totalidade) das moléculas pesadas em produtos mais leves, tais como nafta, querosene de aviação e óleo diesel. Também pode ser utilizado para a produção de óleos lubrificantes de alta qualidade. O hidrocraqueamento brando (MHC) utiliza condições operacionais menos severas, principalmente menores pressões parciais de hidrogênio, tendo como objetivo principal maximizar a produção de destilados médios, com menores níveis de conversão. As cargas típicas do hidrocraqueamento são de natureza pesada, indo desde o gasóleo pesado obtido na torre de destilação a vácuo, até resíduos das unidades de destilação atmosférica e destilação a vácuo (SILVA, 2007, TOPSØE *et al.*, 1996, DUFRESNE *et al.*, 1987). O estudo deste processo está fora do escopo deste trabalho.

Na prática, contudo, algumas vezes a distinção entre estes processos não é tão clara, principalmente à medida que o cenário de refino mundial indica a necessidade de condições operacionais cada vez mais severas para que os produtos hidrotratados sejam especificados. A HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY-HPC (2000), apresenta uma classificação mais complexa, tendo como parâmetro principal a conversão obtida nas reações (definida como a percentagem volumétrica da carga, com ponto de ebulição superior a 343°C, que é convertida em produtos mais leves). De acordo com os critérios desta classificação, entre o hidrotreamento e o hidrocraqueamento aparece o processo de hidrogenação. Este processo visa à produção de óleo diesel com elevada qualidade de ignição, principalmente através de reações de saturação de compostos aromáticos, geralmente utilizando catalisadores de metal nobre.

Outra característica desta classificação é a subdivisão do processo de hidrocraqueamento em diversos grupos. Além do hidrocraqueamento convencional e do hidrocraqueamento brando, são definidos também os processos de hidrorrefino, hidrocraqueamento parcial e hidroconversão. Hidrorrefino corresponde ao hidrotreamento de correntes residuais diversas que podem ser utilizadas como cargas de outros processos de refino, tais como craqueamento catalítico fluido e coqueamento retardado. Hidrocraqueamento parcial refere-se ao pré-tratamento de gasóleo pesado de vácuo para craqueamento catalítico fluido. Já o processo de hidroconversão é associado à conversão de frações pesadas, tais como resíduos

atmosféricos e a vácuo, em produtos mais leves, podendo utilizar outros tipos de leito que não o leito fixo tradicionalmente empregado nos demais processos. A Tabela 2.3 apresenta esta classificação de forma resumida, indicando níveis de conversão, condições operacionais e catalisadores típicos de cada processo.

Tabela 2.3 - Principais características dos processos de hidroprocessamento, segundo critério de classificação da HPC (2000).

Processos	Conversão (%v)	T (°C)	P (bar)	LHSV* (h ⁻¹)	Consumo de H ₂ (Nm ³ /m ³)	Catalisador
Hidrotratamento	<5	260-400	34-69	2-5	36-89	Co(Ni)Mo em Al ₂ O ₃
Hidrogenação	25-65	200-370	41-83	1-5	125-140	metal nobre em SiO/Al ₂ O ₃ ou zeólita
Hidrorrefino	25-65	230-455	96-165	0,5-1	89-267	Co(Ni)Mo em Al ₂ O ₃
Hidrocraqueamento Brando	20-40	400-425	55-83	0,5-1	89-267	NiMo em Al ₂ O ₃ ou SiO/Al ₂ O ₃
Hidrocraqueamento Parcial	30-70	425-480	96-104	1-1,5	178-445	NiMo(W) em SiO/Al ₂ O ₃ ou zeólita
Hidrocraqueamento Convencional	>50	425-480	121-172	1,-1,5	178-445	NiMo(W) em SiO/Al ₂ O ₃ ou NiW, Pt ou Pd em zeólita
Hidroconversão	50-95	400-455	103-241	0,1-1	89-267	Co(Ni)Mo (leito expandido) Fe(Mo)S (leito de lama)

Apresentados os diversos tipos de processos que compõem o hidrorrefino ou hidroprocessamento e a variedade de cargas que podem ser processadas, torna-se necessário contextualizar o estudo, a fim de identificar os tipos de reações predominantes no sistema e, conseqüentemente, o tipo de desativação à qual o catalisador estará submetido.

No esquema de refino nacional, as unidades de hidrotratamento possuem como finalidade principal a produção de diesel; portanto, este será o foco deste trabalho. Estas unidades podem utilizar como carga frações obtidas diretamente na destilação do petróleo ou produtos gerados em outros processos de refino, com faixas de destilação similares à do diesel (os chamados destilados médios). Dentre estas correntes, as

principais são: diesel leve (DL) e diesel pesado (DP), obtidos no fracionamento inicial do petróleo na torre de destilação atmosférica; gasóleo de coque (GOLK), produzido nas unidades de coqueamento retardado; e óleo leve de reciclo (LCO), gerado nas unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC).

2.1.2 - CATALISADORES DE HDT:

2.1.2.1 - Desafios Tecnológicos

O mercado de catalisadores de HDT é de aproximadamente $1,2 \times 10^5$ t/ano, com o processamento de destilados médios representando cerca de metade deste mercado. Frente às demandas apresentadas pelo cenário mundial de refino, estima-se um crescimento de 4% ao ano para este mercado (DUFRESNE, 2007). Desta forma, os fabricantes de catalisadores de HDT são impulsionados a continuamente desenvolver novos produtos que contribuam para atender às demandas de maior atividade, maior seletividade e maior estabilidade, decorrente de uma menor desativação.

Esta motivação traduz-se nos seguintes desafios tecnológicos para os fabricantes (LELIVELD E EIJSBOUTS, 2008):

- Desenvolvimentos de produtos direcionados para aplicações cada vez mais específicas, de modo a adequar o catalisador à composição da carga processada e às condições operacionais.
- Lidar com o elevado custo para a produção do hidrogênio e eventuais limitações de disponibilidade desse gás nas refinarias, buscando desenvolver catalisadores que, aliado à alta atividade, minimizem também o consumo de hidrogênio.
- Desenvolvimento de catalisadores de leito de guarda mais eficientes, com maior capacidade de remoção dos contaminantes metálicos, presentes no processamento de cargas pesadas.

Para alcançar estes desafios tecnológicos, os principais fabricantes de catalisadores de HDT investem fortemente em pesquisa, visando ao desenvolvimento de novas e tecnologias de produção de catalisadores. Por exemplo, podem ser citadas as seguintes linhas de estudo:

- Otimização das técnicas de impregnação do suporte, propiciando maximização e uniformização da dispersão da fase ativa, gerando maiores teores de fase ativa e maior proporção de sítios catalíticos do tipo II (ver Seção 2.1.2.4), com maior atividade. Exemplos de aplicação: Albemarle STARS™ (GERRITSEN, 2000 e 1999) e Criterion CENTINEL, CENTINEL GOLD e ASCENT (SUCHANEK, 2001, TORRISI, 2004 e 2003).
- Modificações nas propriedades texturais do suporte. Exemplos de aplicação: Axens Series HR400 e Criterion ASCENT (HPC, 2007).
- Otimização do balanço entre as reações de hidrogenólise e hidrogenação, permitindo ganhos de atividade das reações de HDS e HDN. Exemplos de aplicação: Tecnologia ACE (“Advanced Catalytic Engineering”) desenvolvida pela Axens e utilizada na série HR500 (CAMPBELL, 2005), Criterion ASCENT (HPC, 2007) e Tecnologia BRIM™ desenvolvida pela Haldor Topsøe (TOPSØE *et al.*, 2006 e 2005, ZEUTHEN, 2004).
- Desenvolvimento de catalisadores mássicos com maiores teores de fase ativa e, conseqüentemente, ganhos expressivos de atividade. Exemplos de aplicação: Tecnologia NEBULA™ da Albemarle (MAYO, 2005a e 2005b).

2.1.2.2 - Fase Ativa dos Catalisadores de HDT:

Os catalisadores tradicionais de HDT consistem em misturas de óxidos de metais de transição, suportados em γ -alumina, podendo conter fósforo como promotor. O suporte tem o papel básico de fornecer uma superfície específica elevada, na qual os componentes ativos encontram-se dispersos sob a forma de pequenas partículas. Além disso, o suporte fornece resistência mecânica e estabilidade térmica, impedindo a sinterização. A γ -alumina possui superfície específica entre 200 e 400 m²/g, mesoporos entre 5 e 15nm, volume de poros de 0,5 a 1,0 cm³/g e acidez classificada de fraca a moderada. (CHORKENDORFF E NIEMANTSVERDIET, 2003; TOPSØE *et al.* 1996).

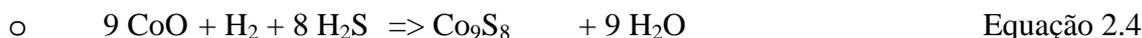
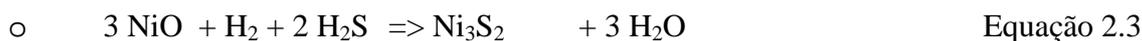
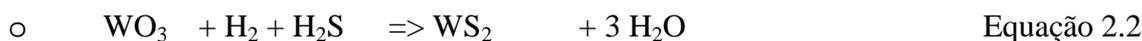
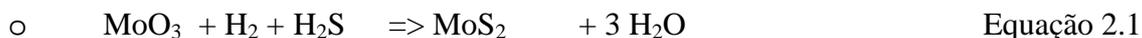
Em suas formulações, estes óxidos são combinados aos pares (CoMo, NiMo, NiW, CoW, sendo os dois primeiros os mais tradicionalmente utilizados). Pode-se representar uma composição típica como: 15-25% m/m de MoO₃, 2-6% m/m de NiO e de

0-4% m/m de P. Esta composição não apresenta grandes variações, pois níveis máximos de atividade catalítica, oriundas do efeito sinérgico resultante da combinação dos pares de metais de transição, são encontrados para relações $\text{Co(Ni)}/[\text{Co(Ni)} + \text{Mo(W)}]$ de aproximadamente 0,3 (SANTOS, 1999, GRANGE E VANHAEREN, 1997, TOPSØE *et al.*, 1996).

Os catalisadores de CoMo são tradicionalmente mais utilizados quando o objetivo principal é a hidrodessulfurização de cargas oriundas do fracionamento em destilação atmosférica. Para cargas advindas de processos de craqueamento térmico ou catalítico, contendo elevados teores de compostos insaturados ou de compostos nitrogenados, os catalisadores de NiMo usualmente apresentam melhor desempenho, sendo este efeito potencializado em reações realizadas sob pressões elevadas (TOPSØE *et al.*, 1996).

2.1.2.3 - Ativação dos catalisadores:

De fato, na forma óxida os catalisadores de HDT não possuem atividade. A ativação do catalisador consiste na transformação da forma óxida precursora na fase ativa sulfetada, em um processo denominado sulfetação. O processo é constituído por reações de redução/sulfetação, em atmosfera redutora, na presença de hidrogênio e gás sulfídrico, representadas pelas Equações 2.1 a 2.4 (FARO, 1994). Deve ser notado que, estas reações consideram a presença dos óxidos de forma individual. Nos catalisadores bimetálicos, onde se espera uma boa interação entre o molibdênio e os promotores, formando sulfetos mistos, as reações provavelmente são outras. No entanto, a mesma estequiometria pode ser considerada (TOPSØE *et al.*, 1996).



A atividade e a seletividade dos catalisadores de hidrotratamento são determinadas pela natureza e quantidade dos compostos metálicos presentes na sua

formulação e pelo processo de sulfetação ao qual o catalisador é submetido, já que estes determinam as diferentes estruturas superficiais presentes na fase ativa dos catalisadores. Desta forma, o controle desta etapa é de importância fundamental para que se obtenha um elevado grau de sulfetação, de modo que durante o processo de avaliação a atividade catalítica reflita todo o potencial associado à formulação.

Em termos práticos, há três formas de operacionalizar a ocorrência destas reações, que diferem na forma de fornecimento de enxofre para o leito catalítico. Pode-se realizar a reação em fase gasosa, com a utilização de gás sulfídrico; em fase líquida, utilizando correntes de hidrocarbonetos com elevados teores de compostos sulfurados; ou adicionando-se agentes sulfetantes à carga líquida (etil-mercaptans, n-butil-mercaptans, dissulfeto de carbono, dimetildissulfeto, ou polissulfetos como por exemplo: di-terc-butil-tetrassulfeto ou di-terc-nonil-pentasulfeto). FARO (1994) define a adição de agentes sulfetantes como a melhor opção, pois, além das vantagens hidrodinâmicas relacionadas à manipulação da carga líquida (melhor distribuição de fluxo, minimização de caminhos preferenciais, melhor controle da temperatura de reação), utiliza-se uma fonte de enxofre com composição definida e reatividade uniforme, ao contrário das correntes de hidrocarbonetos líquidos com elevados teores de enxofre eventualmente disponíveis nas unidades industriais.

2.1.2.4 - Estrutura da Fase Ativa:

Na literatura existem diversas propostas de modelos para a representação da estrutura da fase ativa dos catalisadores de HDT. GRANGE E VANHAEREN (1997) apontam a existência de mais de dezessete modelos distintos disponíveis na literatura (apresentando seus autores e referências). No entanto, atualmente o debate reside sobre dois modelos principais: o proposto por TOPSØE, no qual a fase ativa seria constituída por associações estruturais de sulfetos mistos de Mo e Co ou Ni, denominada fase Co-Mo-S ou Ni-Mo-S; e o proposto por DELMON, baseado na sinergia entre duas fases formadas por dois sulfetos distintos (MoS_2 e Co_9S_8 ou Ni_3S_2), denominado de teoria do “controle remoto” (VRINAT *et al.*, 2005, GRANGE E VANHAEREN, 1997, SANTOS 1999).

Segundo o modelo desenvolvido por DELMON, o aumento da atividade do sulfeto de molibdênio na presença do sulfeto de cobalto resulta da sinergia de contato

entre as duas fases durante as reações catalíticas (SANTOS, 1999, GRANGE E VANHAEREN, 1997). A adsorção e dissociação do hidrogênio seriam promovidas pelos sítios presentes nos promotores Co_9S_8 ou Ni_3S_2 , no processo denominado de ativação do hidrogênio (BREYSSE *et al.*, 2002). Esta etapa seria responsável pelo controle remoto da segunda fase ativa, localizada nos cristalitos hexagonais de MoS_2 . O derramamento (“spill over”) deste hidrogênio dissociado sobre o MoS_2 , no qual se encontra adsorvida a molécula de hidrocarboneto, torna-o ativo cataliticamente, propiciando as reações de hidrogenólise e hidrogenação. A teoria do controle remoto admite que, em função do estado de redução do cátion de molibdênio, dois tipos de sítios ativos podem ser formados pela ação do derramamento de hidrogênio: um responsável pelas reações de hidrogenação (“*CUS Mo - Coordinatively unsaturated sites*” - vacâncias aniônicas) e outro pelas reações de hidrogenólise (MoSH na vizinhança de “*CUS Mo*”), conforme representado esquematicamente na Figura 2.2.

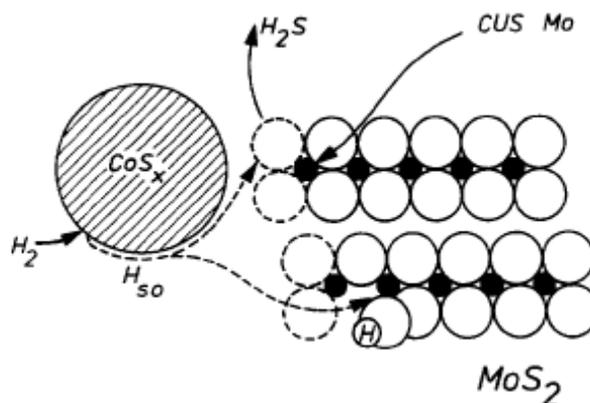


Figura 2.2 - Representação esquemática do modelo de controle remoto proposto por DELMON (GRANGE E VANHAEREN, 1997).

De acordo com estudos realizados a partir da década de 80, TOPSØE *et al.* (1984, 1981) e WIVEL *et al.* (1981) identificaram a fase ativa dos catalisadores de HDT como uma fase mista formada pela incorporação dos átomos de Co (Ni) em posições localizadas nas bordas das lamelas de MoS_2 . Esta fase mista pode se apresentar de duas formas distintas, os chamados sítios tipo I e tipo II. Os sítios do tipo I possuem menor atividade intrínseca e são formados em condições normais de sulfetação. Os sítios do tipo II possuem uma maior atividade intrínseca. Inicialmente, os sítios do tipo II eram

obtidos através da condução das reações de sulfetação em temperaturas mais elevadas, o que não era adequado, pois acabava por resultar também em sinterização e perda de atividade. Posteriormente, outros métodos mais adequados à formação destes sítios foram desenvolvidos, como por exemplo a adição de agentes quelantes. Esta diferença de atividade está relacionada à maior interação entre os sítios do tipo I e o suporte, através de ligações do tipo Mo-O-Al. Estas ligações aparentemente aumentam a energia necessária à formação das vacâncias de enxofre necessárias para as reações de HDS. Nas estruturas dos sítios do tipo II estas ligações não estão presentes, permitindo uma sulfetação completa e maior atividade catalítica (CANDIA *et al.*, 1984). O desenvolvimento e a aplicação de modernas técnicas de microscopia de varredura (“scanning tunneling microscopy” - STM) permitiram aos pesquisadores da Haldor Topsøe a observação da estrutura atômica dos catalisadores de HDT, reforçando a teoria da existência das fases mistas Co-Mo-S e Ni-Mo-S, conforme pode ser observado na Figura 2.3 (LAURITSEN *et al.*, 2001).

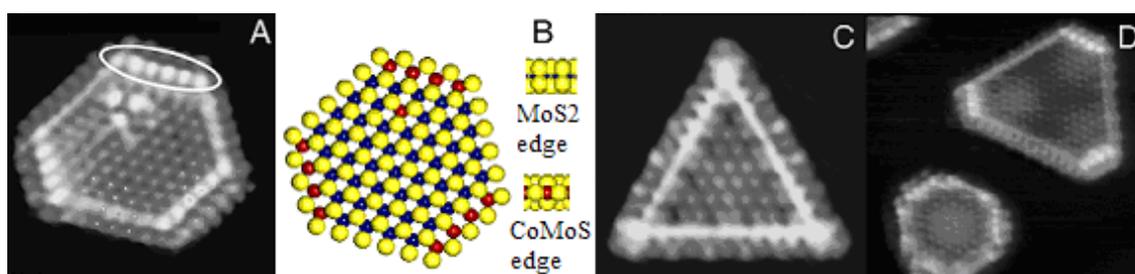


Figura 2.3 - Imagens obtidas por TOPSØE (2007) revelando as estruturas atômicas dos catalisadores de HDT: (A) Co-Mo-S, (C) MoS₂, (D) Ni-Mo-S e (B) representação do modelo proposto para uma estrutura monocamada de Co-Mo-S.

Adicionalmente, a utilização destas ferramentas também permitiu avanços no conhecimento acerca da origem dos sítios ativos para as reações de hidrogenólise e hidrogenação. As técnicas de microscopia revelaram a presença de alguns sítios com características altamente metálicas, localizados nas regiões adjacentes às bordas das estruturas de MoS₂, Co-Mo-S e Ni-Mo-S, os quais foram denominados de sítios “Brim”, conforme destacados na Figura 2.3(A). Estes sítios, presentes nas estruturas do tipo I e tipo II, seriam responsáveis pela funcionalidade de hidrogenação dos catalisadores de HDT, enquanto as vacâncias de enxofre seriam responsáveis pelas reações de hidrogenólise, conforme representado esquematicamente na Figura 2.4. No entanto, os

autores reconhecem que, apesar das informações valiosas, a técnica de STM requer o estudo de sistemas modelo (catalisadores e cargas), que podem se comportar de maneira bastante distinta dos catalisadores industriais reais (TOPSØE, 2007 e TOPSØE *et al.*, 2006 e 2005).

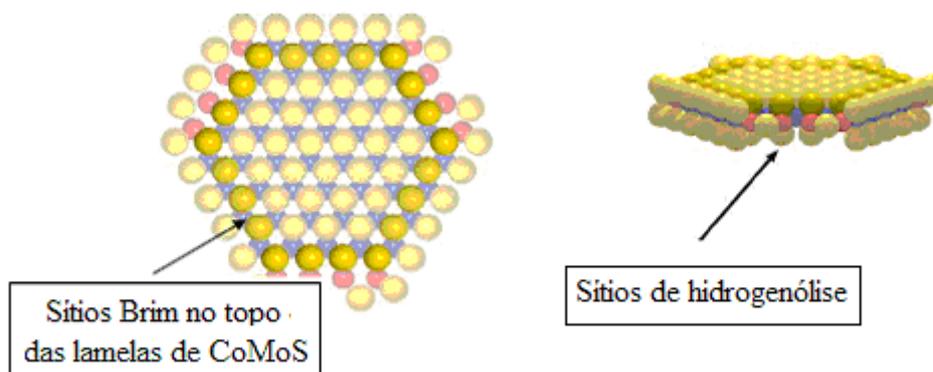


Figura 2.4.- Representação dos sítios Brim, associados às reações de hidrogenação e dos sítios tradicionais, associados às reações de hidrogenólise (TOPSØE *et al.*, 2005).

Apesar dos recentes avanços em estudos relacionados aos dois principais modelos de fase ativa para os catalisadores de HDT, ainda há alguma controvérsia quanto à elucidação do papel e da natureza dos sítios ativos nas reações de hidrogenólise e hidrogenação.

GIRGIS E GATES (1991) apontam que a maior parte das pesquisas indica que a hidrogenólise e a hidrogenação ocorrem em sítios separados; ou seja, a reação na superfície envolve um sítio no qual o composto de enxofre e H_2S são adsorvidos competitivamente e outro sítio no qual o hidrogênio é adsorvido. Por outro lado, resultados recentes de VRINAT *et al.* (2005) apontam a existência de um único sítio ativo responsável pelas duas funcionalidades, com base na observação de que a relação de seletividade entre as rotas de hidrogenação e dessulfurização direta manteve-se constante para catalisadores $CoMo/Al_2O_3$ com diferentes níveis de atividade catalítica. De acordo com este mecanismo, o sítio ativo seria um átomo coordenativamente insaturado de molibdênio no qual o H_2 e o H_2S poderiam ser dissociados. Em função da natureza dos grupos adjacentes ao átomo de enxofre ou de propriedades ácido-base do suporte, a reação pode ocorrer por uma das duas rotas.

2.1.3 - MECANISMOS DE REAÇÕES DE HIDROTRATAMENTO:

2.1.3.1 - Hidrodessulfurização (HDS)

A redução dos teores de enxofre está diretamente associada à redução de emissões veiculares de SO_x. Além disso, alguns compostos sulfurados são também causadores de corrosão. Adicionalmente, o enxofre é um veneno para alguns catalisadores de metal nobre reduzido, notadamente os de platina e paládio, utilizados no processo de reforma catalítica para produção de compostos aromáticos, de custo muito elevado, bastante superior aos catalisadores tradicionais de HDT (SILVA, 2007). Considerando-se as frações de petróleo de interesse, os compostos sulfurados presentes em maior quantidade possuem como estrutura base o anel tiofênico, conforme exemplificados na Figura 2.5.



Figura 2.5 - Principais famílias de compostos sulfurados envolvidos nas reações de HDT (adaptada de SILVA, 2007).

Estudos cinéticos indicam que o componente mais refratário às reações de HDS é o 4,6-di-metil-dibenzotiofeno, cuja constante de taxa de reação, para uma cinética de pseudo-primeira ordem, é cerca de dez vezes inferior à do dibenzotiofeno (KAGAMI *et al.*, 2005). A remoção destes compostos mais refratários revela-se cada vez mais importante, à medida que as especificações do diesel tornam-se mais cada vez mais restritivas (VRINAT *et al.*, 2005).

As reações de HDS são exotérmicas e irreversíveis. O mecanismo de reação envolve reações de hidrogenólise, responsáveis pelo rompimento da ligação C-S, e reações de hidrogenação, responsáveis pela saturação das duplas ligações das moléculas, conforme apresentado na Figura 2.6. Na literatura, são encontradas

referências a dois mecanismos distintos, decorrentes da forma com que as moléculas se adsorvam nos sítios ativos. Caso a adsorção ocorra através do átomo de enxofre, a primeira etapa envolverá a reação de hidrogenólise. No entanto, caso a adsorção ocorra através da ligação π , a primeira reação tende a ser a de hidrogenação (TOPSØE *et al.*, 1996). Como exposto anteriormente, ainda há controvérsia acerca de detalhes do mecanismo, havendo divergência sobre o fato das reações de hidrogenólise e hidrogenação ocorrerem em sítios separados ou no mesmo sítio ativo.

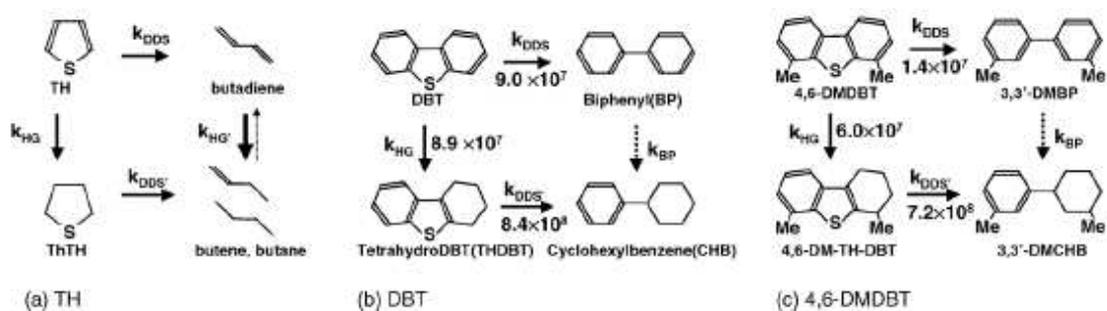


Figura 2.6 - Mecanismos para reações de HDS do tiofeno(a); dibenzotiofeno(b); 4,6-dimetil-dibenzotiofeno(c) (KAGAMI *et al.*, 2005)

2.1.3.2 - Hidrodesnitrogenação (HDN)

Os compostos nitrogenados tipicamente presentes no petróleo podem ser divididos em dois grandes grupos: os não-básicos, compostos heterocíclicos com cinco átomos na estrutura do anel (pirrol, indóis e carbazóis); e os básicos, compostos heterocíclicos contendo anéis com seis átomos (piridina, quinolinas e acridinas), conforme apresentados na Figura 2.7. Outros compostos nitrogenados, tais como aminas ou nitrilas, estão presentes em pequenas quantidades nas frações de petróleo e reagem rapidamente no interior do reator (FURIMSKY E MASSOTH, 2005).

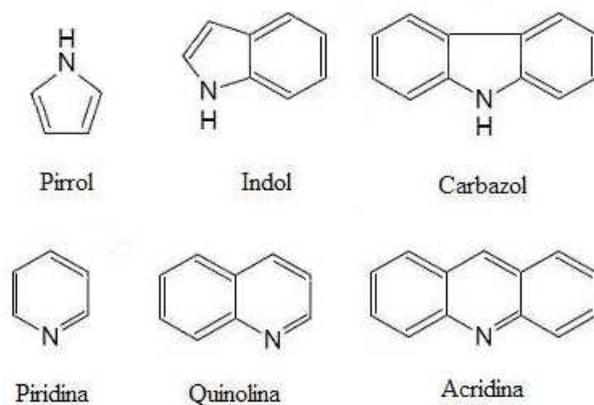


Figura 2.7 - Principais famílias de compostos nitrogenados presentes no petróleo.

A relação entre as quantidades relativas dos dois grupos pode variar em função do tipo de petróleo e da fração processada. Para frações com faixa de destilação similares à do diesel, a maior parte (cerca de 2/3) dos compostos nitrogenados possui natureza não-básica, com predominância do carbazol e de seus derivados alquil-substituídos (LAREDO *et al.*, 2001; ZEUTHEN *et al.*, 2001; FURIMSKY E MASSOTH, 1999). Entretanto, FURIMSKY E MASSOTH (2005) indicam que a importância da distinção entre os grupos pode ser minimizada, pois, nas condições operacionais de elevada severidade típicas das reações de HDN, os compostos nitrogenados não-básicos são hidrogenados, gerando compostos nitrogenados básicos. Por outro lado, cabe ressaltar que experimentos realizados em condições reacionais severas por ZEUTHEN *et al.* (2001) apontaram os carbazóis e notadamente seus derivados alquil-substituídos como os compostos nitrogenados mais refratários às reações de HDN.

Altos níveis de remoção dos compostos nitrogenados são necessários para que as demais reações de HDT também possam atingir elevados níveis de conversão. Isto ocorre em função da forte adsorção dos compostos nitrogenados nos sítios catalíticos que retarda o processo de ativação do hidrogênio (BREYSSE, 2002) e inibe a adsorção dos demais reagentes. A remoção dos compostos nitrogenados é necessária para que seja possível alcançar os baixos teores de enxofre determinados pelas especificações cada vez mais restritivas dos combustíveis. As reações de HDN propiciam a diminuição da instabilidade em relação às reações de oxidação em derivados de petróleo. Estas reações podem levar à formação de borras durante a estocagem, que podem causar

danos aos motores dos veículos. Adicionalmente, também estão associadas à redução das emissões veiculares de NOx. Compostos nitrogenados, principalmente os de natureza básica, podem causar envenenamento de catalisadores que possuam sítios ácidos (FURIMSKY E MASSOTH, 2005).

As reações de hidrodessnitrogenação (HDN) também são exotérmicas e irreversíveis. Nas reações de HDN, a reação de hidrogenação dos anéis aromáticos, que contém o heteroátomo ocorre em uma primeira etapa e as reações de hidrogenólise da ligação C-N acontecem na segunda etapa, conforme esquematizado na Figura 2.8 para a reação de HDN da quinolina. A hidrogenação do anel heterocíclico é necessária para reduzir a energia de ligação entre o nitrogênio e o carbono e, assim, permitir mais facilmente a quebra da ligação entre esses átomos (PRINS *et al.*, 2005, e TOPSØE *et al.*, 2005). As reações de hidrogenação dos anéis aromáticos são reversíveis. Desta forma, faz-se necessário que as condições de operação envolvam pressões parciais de H₂ elevadas, a fim de garantir o deslocamento do equilíbrio no sentido favorável à formação dos compostos hidrogenados.

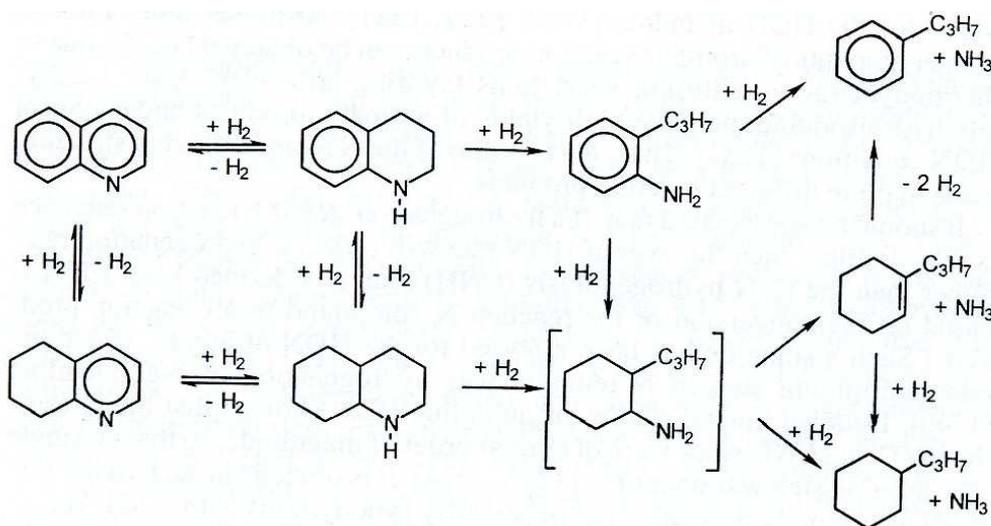


Figura 2.8 - Mecanismos propostos para a reação de HDN da quinolina (FURIMSKY E MASSOTH, 2005, TOPSØE *et al.*, 1996).

A presença de compostos nitrogenados está diretamente associada à desativação do catalisador de HDT. Estes compostos podem tomar parte nos mecanismos de desativação por envenenamento e por deposição de coque. O estado da arte acerca da

participação dos compostos nitrogenados nos mecanismos de desativação será discutido em detalhes posteriormente na Seção 2.2.2.1.

2.1.3.3 - Hidrogenação de Aromáticos (HDA)

A diminuição dos teores de compostos aromáticos, principalmente os poliaromáticos, é fundamental para adequação às restrições ambientais associadas à redução nas emissões veiculares. A hidrogenação dos aromáticos gera uma grande melhoria na qualidade de ignição do óleo diesel, através do aumento do número de cetano. Adicionalmente, também afeta positivamente propriedades relacionadas à eficiência do motor, tais como redução do consumo (decorrente da redução da densidade) e melhor atomização do combustível (decorrente da diminuição da viscosidade) (SILVA, 2007).

As reações de hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos são exotérmicas e reversíveis. Desta forma, a conversão de equilíbrio é função da temperatura e da pressão parcial de H_2 , com as condições favoráveis ao deslocamento do equilíbrio sendo obtidas em temperaturas reduzidas e pressões parciais elevadas, conforme ilustrado na Figura 2.9.

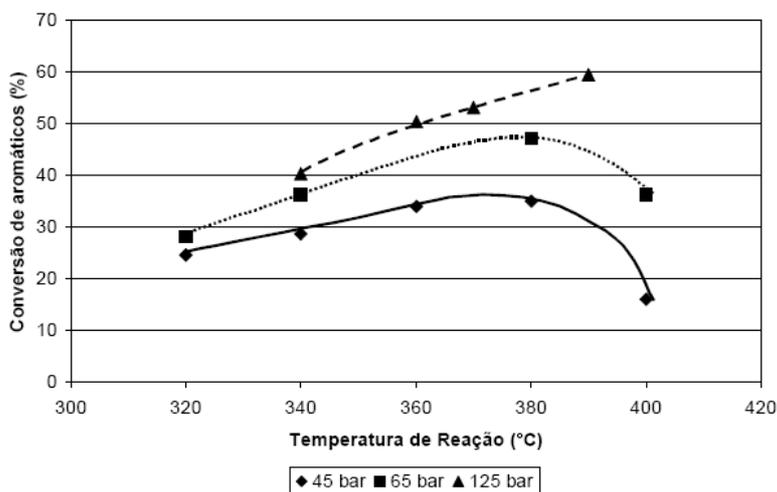


Figura 2.9 - Reações de hidrogenação de aromáticos em função das variações de temperatura e pressão (COOPER E DONNIS, 1996).

As famílias de hidrocarbonetos aromáticos presentes em maior proporção no Diesel são os monoaromáticos, diaromáticos e triaromáticos, conforme apresentados na

Figura 2.10. Hidrocarbonetos contendo mais de três anéis aromáticos condensados (poliaromáticos) normalmente não são encontrados nos destilados médios, conforme reproduzido na Tabela 2.4. A partir das informações da Tabela 2.4 é possível verificar que, apesar de serem dependentes do tipo de petróleo, os destilados médios obtidos nos processos de craqueamento catalítico e coqueamento retardado apresentam teores totais de compostos aromáticos superiores aos obtidos no fracionamento do petróleo. Adicionalmente, verifica-se que, nos destilados médios oriundos de processos de craqueamento, se encontra uma maior proporção de compostos diaromáticos e triaromáticos, em consequência da origem relacionada à quebra de moléculas mais pesadas (COOPER E DONNIS, 1996).

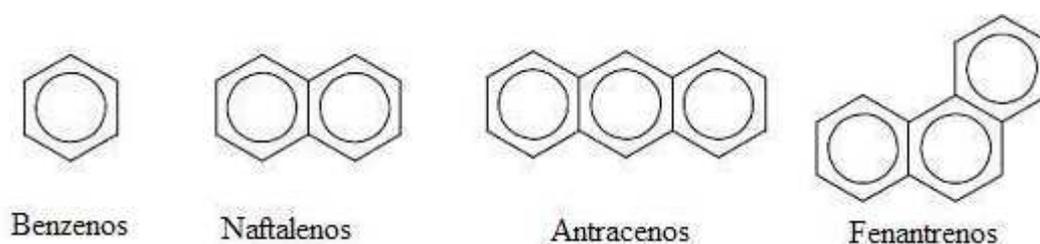


Figura 2.10 - Principais compostos aromáticos presentes nos destilados médios (adaptada de SILVA, 2007).

Tabela 2.4 - Distribuição de compostos aromáticos em diversos destilados médios (COOPER E DONNIS, 1996).

Aromáticos (% v/v)	Querosene	Diesel Leve	Diesel Pesado	Gasóleo leve coqueamento	LCO
Mono	15,7	16,5	22,5	16,3	8,2
Di	1,7	7,0	8,5	16,4	69,8
Tri	0,1	0,1	0,7	8,0	4,0
Total	17,5	23,6	31,7	40,7	82,0

As reações de hidrogenação de compostos aromáticos polinucleados ocorrem ao longo de vários estágios, com os anéis externos sendo primeiramente hidrogenados. A reatividade dos anéis é diminuída, à medida que os anéis intermediários são hidrogenados em seqüência (TOPSØE *et al.*, 1996; STANISLAUS E COOPER, 1994). GIRGIS E GATES (1994) relataram que nas reações de HDA do fenantreno, usando

catalisador de NiMo/ γ -Al₂O₃, o composto 2H-fenantreno (obtido pela reação de saturação do anel aromático intermediário) não é convertido em 8H-hidrofenantreno, conforme apresentado na Figura 2.11.

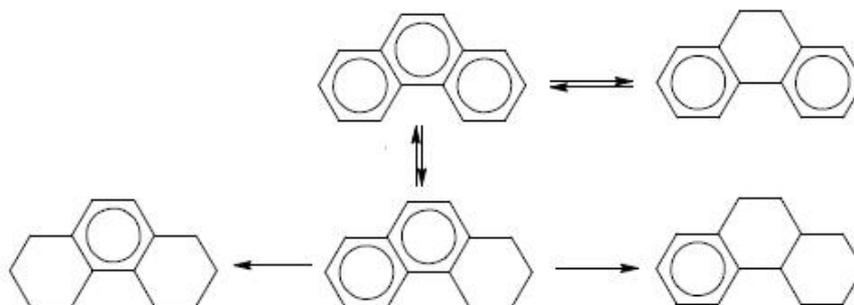


Figura 2.11 - Reações de HDA do fenantreno (GIRGIS E GATES, 1994).

Os compostos aromáticos, principalmente os poliaromáticos, são tidos como notáveis precursores de coque. Este fato, aliado à reversibilidade das reações de HDA faz com que a presença destes compostos e as condições de reação exerçam papel importante na manifestação do mecanismo de desativação por deposição de coque. Elevados teores de compostos aromáticos na carga a ser hidrotratada, em conjunto com a adoção de condições operacionais que favoreçam a reversibilidade (notadamente temperaturas elevadas e baixas pressões parciais de hidrogênio), podem induzir uma maior desativação nos catalisadores pela deposição de coque, conforme será discutido na Seção 2.4.2.1.

2.1.3.4 - Hidrodesoxigenação (HDO)

As reações de hidrodesoxigenação (HDO) são exotérmicas, rápidas e irreversíveis. Como os compostos oxigenados são facilmente removidos e, estão presentes em baixos teores, até recentemente, estas reações não eram muito estudadas (SILVA, 2007). O American Petroleum Institute estima um valor médio de 0,5% em peso de compostos oxigenados nos derivados de petróleo, constituídos principalmente por fenóis e seus derivados, naftóis, benzofurano e dibenzofurano, alguns deles representados na Figura 2.12 (FURIMSKY, 2000; GIRGIS E GATES, 1991).

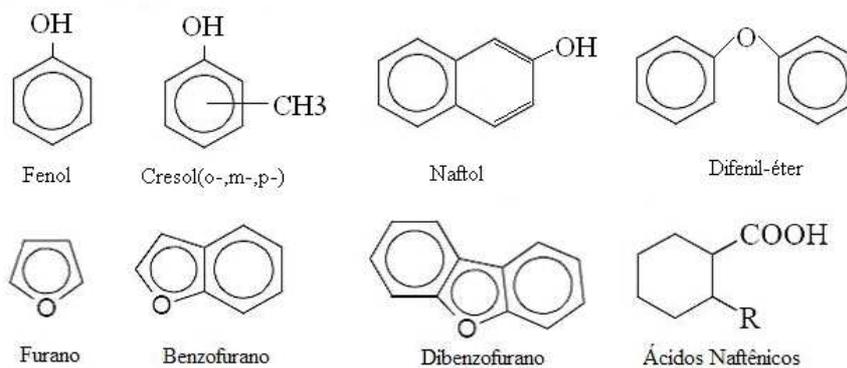


Figura 2.12 - Principais compostos oxigenados envolvidos nas reações de HDT (adaptada de FURIMSKY, 2000).

As etapas da reação propostas pelos diferentes autores, indicam que a remoção do oxigênio pode ocorrer tanto via hidrogenação do anel insaturado como via hidrogenólise direta, conforme apresentado para o dibenzofurano na Figura 2.13. O estudo destas reações vem ganhando crescente importância devido à utilização do HDT como alternativa tecnológica para a geração de biocombustíveis de segunda geração, com alta qualidade (LELIVELD E EIJSBOUTS, 2008). No co-processamento de biocargas (óleos vegetais e animais) nas unidades industriais de HDT, as reações de HDO exercem papel predominante, dados os elevados teores de compostos oxigenados presentes nestes compostos (GOMES, 2006).

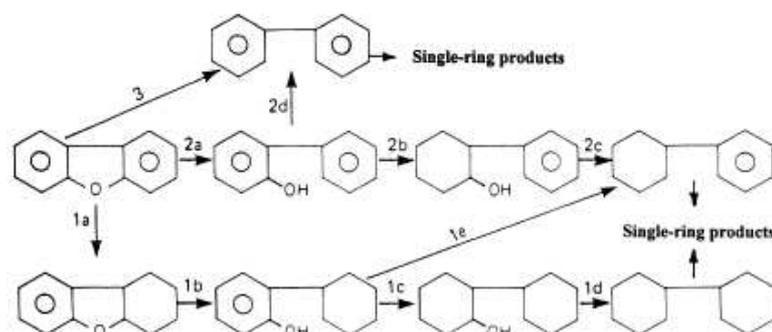


Figura 2.13 - Mecanismo de reação de HDO para o dibenzofurano (FURIMSKY, 2000)

2.1.3.5 - Hidrogenação de Olefinas e Diolefinas (HO):

As reações de hidrogenação de olefinas e diolefinas consistem na saturação de hidrocarbonetos que possuam duplas ligações simples e conjugadas. Estas reações são

altamente exotérmicas, rápidas e tornam-se muito importantes quando a carga é proveniente de processos de craqueamento térmico e/ou catalítico. A presença destes compostos nos derivados é associada à reações de polimerização, levando à formação de goma. Desta forma, sua hidrogenação faz-se necessária para aumentar a estabilidade dos derivados, evitando a formação de depósitos nos motores (SILVA, 2007).

2.1.3.6 - Hidrodesmetalização (HDM):

O hidroprocessamento de compostos organometálicos tem como objetivo a remoção dos metais, funcionando como uma proteção para o restante do leito catalítico. Estas reações resultam na deposição de metais sobre a superfície do catalisador, principalmente na forma de sulfetos metálicos. FURIMSKY E MASSOTH (1999) citam o mecanismo proposto por JANSSENS *et al.* (1996), reproduzido na Figura 2.14, para explicar a formação de depósitos oriundos das porfirinas, composto pelas seguintes etapas: i) hidrogenações sequenciais nos anéis pirrólicos das porfirinas, formando intermediários parcialmente hidrogenados; ii) ataque ácido (H^+) e hidrogenólise das ligações C-N, levando à quebra do anel e à remoção do composto metálico; iii) formação dos hidrocarbonetos e deposição do sulfeto metálico (os metais são rapidamente sulfetados pelo H_2S efluente das reações de HDS).

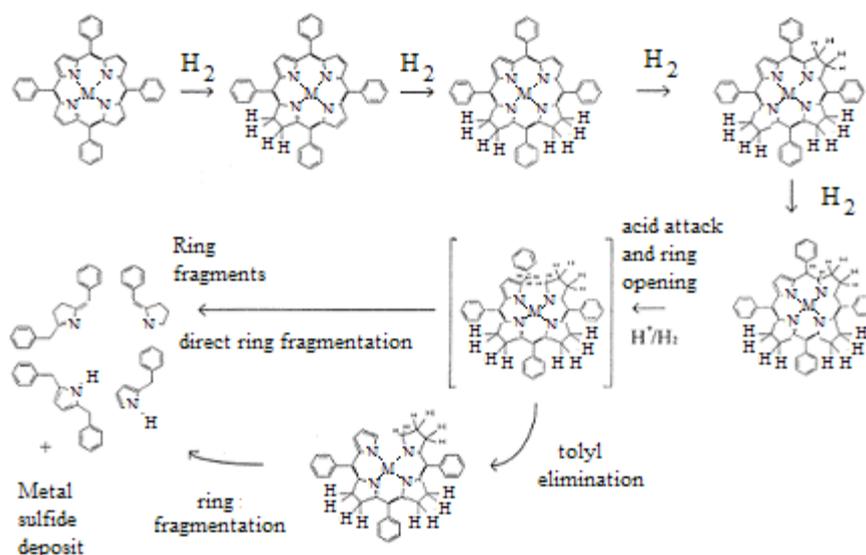


Figura 2.14 - Mecanismo para reações de HDM de porfirinas (FURIMSKY E MASSOTH, 1999).

2.2 - MECANISMOS DE DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES DE HDT

2.2.1 - INTRODUÇÃO

A desativação é um fenômeno inerente aos processos catalíticos, podendo se manifestar de maneiras radicalmente diferentes em função do tipo de sistema catalítico e das condições operacionais. Em alguns casos, bastam alguns segundos para que o catalisador tenha sua atividade totalmente comprometida, requerendo a implementação de processos que permitam sua regeneração, acompanhada de reposição parcial do inventário de forma contínua, para que se mantenham os níveis de atividade em valores economicamente viáveis. Esse é o caso dos catalisadores de craqueamento catalítico em leito fluidizado. Em contrapartida, outros catalisadores podem operar durante anos com níveis satisfatórios de atividade. Nestes casos, uma análise econômica pode indicar que seja mais vantajosa a substituição de todo o inventário de catalisador em intervalos de tempo regulares, sem a necessidade de regeneração contínua. Os catalisadores de HDT estão incluídos neste grupo (GUISNET *et al.*, 2008; MOULIJN *et al.*, 2001; HUGHES, 1984).

Os mecanismos de desativação têm sido objetos de estudo de diversos trabalhos na literatura há um tempo considerável. Como exemplo, FURIMSKY E MASSOTH (1999) citam trabalho de BEUTHER E SCHMIDT, que data do início da década de 60, em que foi estudado o impacto causado pela restrição de poros, originada pela deposição de carbono, sobre a atividade catalítica. Na literatura, os mecanismos de desativação costumam ser classificados em grupos. Segundo GUISNET *et al.* (2008) os mecanismos de desativação podem ser agrupados em três grandes categorias:

- i) Envenenamento: mecanismo de origem química, onde a perda de atividade é atribuída à forte quimissorção de substâncias presentes no meio reacional sobre os sítios ativos do catalisador, impedindo ou limitando a quimissorção dos reagentes e sua transformação em produtos, podendo ser reversível ou irreversível.
- ii) Degradação ou decomposição, subdividida de acordo com sua origem em:

- a. Química: reações que levam a modificações estruturais do catalisador, em geral irreversíveis, gerando novas fases com atividade catalítica inferior à das fases originais ou compostos voláteis que deixem o reator na fase gasosa.
- b. Térmica (ou Sinterização): diminuição da superfície específica das partículas, como consequência do crescimento dos cristalitos ou da degradação da estrutura do suporte. Afeta a atividade de modo irreversível.
- c. Mecânica: perda de atividade associada à quebra ou redução do tamanho das partículas de catalisador, gerando finos e diminuindo a superfície específica disponível de forma irreversível.

iii) Deposição ou Recobrimento: consiste na deposição física de compostos pesados presentes no meio reacional sobre a superfície ativa do catalisador, resultando na perda de atividade devida ao bloqueio dos sítios e/ou poros. Os principais exemplos deste tipo de fenômeno são a deposição de carbono (ou coque) e de metais, sendo a primeira reversível (pela queima do coque) e a última irreversível.

Da literatura, fica claro que o estudo dos mecanismos da desativação deve ser direcionado para cada sistema específico; ou seja, depende do tipo de processo, do tipo de catalisador, do tipo de reator (leito fixo ou leito fluidizado), da carga processada e das condições reacionais, pois o fenômeno pode se manifestar das formas mais variadas possíveis, conforme resumido na Tabela 2.5 (MOULIJN *et al.*, 2001 e TRIMM, 1982).

Tabela 2.5 - Processos catalíticos e seus principais mecanismos de desativação:

Processo	Catalisador	Mecanismos Principais	Tempo
Craqueamento Catalítico Fluido (FCC)	Zeólitas	Deposição de coque	Segundos
Reforma Catalítica	Pt/ γ -Al ₂ O ₃	Deposição de coque Perda de Cloro	Meses Dias
Síntese de Metanol	Cu/ZnO/Al ₂ O ₃	Sinterização	Anos
Catalisadores automotivos	Pt, Pd	Sinterização Perda de fase ativa Deposição de metais	Anos

Em seguida, os impactos e a relevância de cada um dos tipos de mecanismo para os catalisadores de HDT serão apresentados individualmente, de acordo com a classificação adotada por GUISET *et al.* (2008).

2.2.2 - ENVENENAMENTO:

O envenenamento dos catalisadores consiste na perda de atividade atribuída à forte quimissorção de substâncias presentes no meio reacional sobre os sítios ativos do catalisador, podendo ser reversível ou irreversível (BUTT, 1982). O veneno é geralmente uma impureza presente nos reagentes; no entanto, em alguns casos, pode ser também um dos produtos da reação. A magnitude de seu efeito é função das concentrações (ou pressões) e da relação entre sua força de quimissorção e a dos reagentes (GUISET *et al.*, 2008).

FORZATTI E LIETTI (1999) e FURIMSKI E MASSOTH (1999) apresentam classificações em termos de seletividade (relacionada à contaminação uniforme ou preferencial dos sítios mais ativos) e reversibilidade (relacionada à possibilidade de restauração da atividade catalítica mediante remoção dos contaminantes da carga), baseadas na força das ligações químicas envolvidas no envenenamento, para caracterizar o efeito na atividade.

BARTHOLOMEW (2001) e FORZATTI E LIETTI (1999) descrevem que a desativação pelo recobrimento dos sítios ativos não é a única forma de ação dos venenos, podendo ser acentuada por outros efeitos eletrônicos ou geométricos, como:

- i) Modificação da estrutura eletrônica dos átomos vizinhos ao sítio ativo bloqueado, levando à limitação ou eliminação da adsorvidade de outras espécies.
- ii) Reestruturação da superfície da partícula pela molécula de veneno fortemente quimissorvida, diminuindo o número de sítios ativos disponíveis para as reações que apresentem sensibilidade à estrutura, causando perdas drásticas de atividade.
- iii) Diminuição na capacidade de difusão dos reagentes adsorvidos na superfície, dificultando ou impedindo o acesso entre estas moléculas e, conseqüentemente, sua combinação para geração de produtos.

GUISNET *et al.* (2008) ressaltam que o tipo de reator utilizado e as eventuais limitações difusionais têm um efeito considerável na desativação de catalisadores por envenenamento. Para os reatores de HDT em leito fixo, as moléculas de veneno presentes na carga são preferencialmente quimissorvidas nas camadas iniciais do leito catalítico. Conseqüentemente, o impacto da desativação será sentido inicialmente pelas camadas de catalisador próximas à entrada do reator, sendo progressivamente propagado pelo restante do reator ao longo do tempo de campanha.

Na grande maioria dos casos, a regeneração da atividade, além de ser um processo complexo, não consegue recuperar totalmente a atividade original do catalisador. Assim, a melhor maneira de lidar com este tipo de mecanismo de desativação é reduzir o nível dos contaminantes na carga, a níveis em que o envenenamento dos catalisadores seja lento, permitindo um tempo de campanha suficiente para viabilizar economicamente o processo. Isto pode ser alcançado através de processos de pré-tratamento da carga ou da utilização de catalisadores com propriedades mais adequadas (mais resistentes à contaminação), atuando como leitos de guarda, protegendo o(s) catalisador(es) do leito catalítico principal (LELIVELD E EIJSBOOTS, 2008; GUISNET *et al.*, 2008; FURIMSKI E MASSOTH, 1999).

2.2.2.1 - Envenenamento por compostos nitrogenados

FURIMSKY E MASSOTH (1999) consideram os compostos nitrogenados como a mais comum fonte de envenenamento para os catalisadores de HDT. A interação entre os compostos organonitrogenados e os catalisadores de HDT é amplamente discutida na literatura. LA VOPA E SATTERFIELD (1998) relatam que o efeito dos compostos nitrogenados na atividade de catalisadores de HDT tem sido objeto de estudos realizados desde a década de 50 e que seu impacto ainda não se encontra esclarecido de forma definitiva na literatura.

Dada a natureza básica de alguns compostos nitrogenados, estes podem interagir fortemente com os sítios catalíticos da superfície dos catalisadores de HDT. Estes compostos podem ser adsorvidos nos sítios ácidos de Lewis (via par de elétrons desemparelhados do heteroátomo ou elétrons π dos anéis aromáticos) ou de Brønsted

(formando espécies positivamente carregadas, devido à interação com os prótons), reduzindo a capacidade de ativação do hidrogênio, a qual é necessária para a ocorrência das reações de HDT (FURIMSKY, 2007; FURIMSKY E MASSOTH, 1999; GUTBERLET E BERTOLACINI, 1983).

FURIMSKY E MASSOTH (1999) apontam que, em alguns casos, a distinção entre inibição e desativação pode não ser tão evidente, pois é fundamentalmente dependente da relação entre as taxas de adsorção e dessorção de cada composto nitrogenado. Desta forma, podem ocorrer casos onde um dado composto se comporte ora como inibidor, ora como veneno, em função das condições experimentais empregadas. A relação entre as taxas de adsorção e dessorção também está intimamente relacionada à definição do tempo necessário ao experimento para determinar de forma definitiva o tipo de ação do composto. Como exemplo, citam a adsorção do indol, cuja taxa de dessorção é tão pequena que seu efeito negativo na atividade catalítica perdura por um longo período, mesmo após sua remoção da carga processada.

LA VOPA E SATTERFIELD (1998) apresentam a seguinte seqüência para o impacto da ação inibidora dos compostos nitrogenados na reação de HDS do tiofeno: amônia < anilina < piridina < piperidina = quinolina. Eles correlacionaram a magnitude da ação inibidora à basicidade das moléculas dos compostos nitrogenados. No entanto, ressaltam que a força do efeito inibidor não está correlacionada à basicidade da solução aquosa (pKa), mas sim à basicidade da fase gasosa dos compostos nitrogenados (medida pela afinidade protônica - dada pela variação de entalpia na reação de transferência de um próton). Eles verificaram também que esta correlação só se aplica às moléculas que não sofram influência de impedimentos estéricos, posto que para os compostos metil substituídos nos carbonos adjacentes ao átomo de nitrogênio a adsorção é substancialmente diminuída.

A faixa de destilação da carga processada é uma variável importante para estimar a importância relativa do impacto dos compostos nitrogenados na desativação. A concentração total de compostos nitrogenados aumenta, à medida que as frações tornam-se mais pesadas; ou seja, com maiores pontos inicial e final de destilação, conforme apresentado na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 - Concentrações típicas de compostos nitrogenados em frações de petróleo
(FURIMSKY E MASSOTH, 2005)

Origem	Fração de petróleo	Nitrogênio (ppm)
Petróleo Árabe Leve	nafta de destilação atmosférica	2
	diesel de destilação atmosférica	430
	gasóleo de destilação a vácuo	1200
Craqueamento catalítico (FCC)	Gasolina	23
	Diesel	600-2100
Coqueamento Retardado	Gasolina	165
	Diesel	630-8000

KANDA *et al.* (2004) realizaram estudo para avaliar a relevância do impacto da presença de compostos nitrogenados na desativação dos catalisadores de NiMo/Al₂O₃, em função da sua faixa de destilação. Para isto, a partir de um gasóleo de coque Athabasca, foram geradas frações com faixas de destilação bastante estreitas: 343-393°C, 433-483°C e 524°C⁺. Os autores verificaram que a fração mais leve causou maior desativação na reação de HDN da quinolina, o que foi associado à presença de compostos nitrogenados específicos, notadamente alquil-carbazóis e tetrahidrobenzo-carbazóis. Desta forma, concluíram que a concentração de alguns componentes nitrogenados específicos é mais importante que o teor total de compostos nitrogenados para a desativação do catalisador.

Deve ser notado que os resultados de KANDA *et al.* (2004) indicam que os compostos nitrogenados críticos para a desativação de catalisadores de HDT estão inseridos dentro da faixa dos destilados médios. Esta observação valida a colocação de FURIMSKY (2007), que indica que a importância relativa deste mecanismo de desativação é notadamente importante no processamento de gasóleos de vácuo e gasóleos de coqueamento retardado, nas quais, conjuntamente à deposição de coque, constituem o principal mecanismo de perda de atividade catalítica.

SAU *et al.* (2005) investigaram os efeitos resultantes da presença de compostos orgânicos nitrogenados na reação de HDS de diesel (S=10700-11800ppm, N=64-174ppm, $d_{20/4}^C=0,8458-0,8478$, PIE=125-136°C, PFE=436-447°C), utilizando

catalisador de NiMo em condições similares às de unidades industriais ($P=49\text{bar}$, $T=345^\circ\text{C}$, $LHSV=1,5\text{h}^{-1}$, $H_2/H_c=267\text{Nm}^3/\text{m}^3$). Seus resultados revelaram que os compostos nitrogenados atuam como fortes inibidores da reação de HDS, devido à adsorção competitiva em relação aos compostos sulfurados. Experimentos adicionais indicaram que a remoção prévia dos compostos nitrogenados gerou aumentos de até 60% na atividade do catalisador.

LAREDO *et al.* (2001) estudaram o efeito inibidor dos compostos nitrogenados básicos e não-básicos tipicamente presentes no diesel na reação de HDS do DBT em reatores autoclave, com agitação, utilizando catalisadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ moídos, sob pressão de hidrogênio ($P=5,3\text{MPa}$) e temperatura entre $280\text{-}320^\circ\text{C}$. Eles verificaram que os compostos de natureza não-básica (indol e carbazol) apresentaram forte efeito inibidor, comparável ao dos compostos nitrogenados básicos (quinolina). Os autores propuseram duas prováveis origens para esta elevada capacidade de inibição: geração de compostos básicos pelas reações de hidrogenação dos compostos não-básicos ou reações de polimerização dos compostos não-básicos na superfície do catalisador.

ZEUTHEN *et al.* (2001) investigaram o impacto da presença de compostos nitrogenados orgânicos nas reações de HDS sob condições severas ($T=350^\circ\text{C}$, $P=30\text{bar}$, $LHSV=1,0\text{h}^{-1}$). Os experimentos foram realizados em planta piloto de leito fixo, com fluxo descendente, catalisador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ na forma extrudada, processando uma carga real (mistura de diesel e LCO, com teores de $\text{N}=302\text{ppm}$ e $\text{S}=0,627\%$). Os resultados indicaram efeito inibidor associado à adição de acridina muito superior aos obtidos com os demais compostos não-básicos (3-metil-indol e 1,4-dimetil-carbazol). Desta forma, concluíram que os compostos nitrogenados básicos originalmente presentes no diesel são os grandes inibidores da remoção de compostos sulfurados via rota de hidrogenação, enquanto os carbazóis não parecem exercer efeito inibidor significativo para esta rota.

Devido às condições operacionais necessárias para se obter uma efetiva remoção dos compostos nitrogenados presentes na carga a ser hidrotratada, a desativação causada por estes compostos usualmente ocorre em paralelo com a desativação por deposição de coque. Este fato suscita alguma discussão na literatura, onde são encontrados trabalhos que consideram os dois mecanismos ocorrendo de forma distinta, bem como associados. Nestes, considera-se que os compostos nitrogenados, além da desativação por

envenenamento dos sítios ativos, também tomam parte do mecanismo de desativação por deposição de coque, atuando como precursores do material depositado na superfície do catalisador.

FURIMSKY (1978) ao caracterizar catalisadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizados no processamento de gasóleo pesado, em condições reacionais similares às industriais, verificou um aumento significativo na relação N/C do material depositado sobre a superfície do catalisador, quando comparado à da carga processada. Este resultado foi associado à atuação dos compostos nitrogenados heterocíclicos como precursores de coque. Ele propôs um mecanismo, segundo o qual duas moléculas de compostos nitrogenados heterocíclicos originalmente presentes na carga, ao serem adsorvidas na superfície do catalisador em sítios ácidos de Lewis vizinhos, podem se acoplar, sob condições reacionais que favoreçam a desidrogenação do composto heterocíclico. Uma vez parcialmente desidrogenado, este composto pode se associar a anéis aromáticos levando à formação de coque na superfície do catalisador.

WIVEL *et al.* (1991) investigaram a potencial participação dos compostos nitrogenados na deposição inicial de coque e a influência na desativação de catalisadores $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,4%NiO, 14,3%MoO₃, 2%P). Seus experimentos foram conduzidos em unidades piloto (37,5ml catalisador diluído em material inerte), processando uma mistura composta por gasóleo de vácuo e gasóleo de coqueamento retardado (N=2100ppm), em condições experimentais típicas dos reatores industriais (P=100 atm, LHSV=2,25h⁻¹, T=375°C). A análise elementar do material depositado na superfície do catalisador em um experimento de referência realizado a 200°C revelou uma relação atômica N/C similar à da carga processada. Por sua vez, a caracterização do catalisador coqueado a 375°C, revelou uma relação N/C superior à da carga. No entanto, os autores associaram o aparente enriquecimento em nitrogênio do material depositado à adsorção química dos compostos intermediários e finais gerados ao longo das reações de HDN. Segundo os autores, este comportamento indica que o nitrogênio ocorre preferencialmente adsorvido à fase ativa do catalisador, não estando associado ao coque. Este seria formado a partir dos compostos poliaromáticos presentes na carga estudo. Em relação ao impacto na desativação do catalisador, não foi notado um impacto negativo na atividade catalítica da reação de HDN durante o período do experimento.

MUEGGE E MASSOTH (1991) estudaram o coqueamento de amostras de catalisador NiMoP/Al₂O₃ (2,8%Ni, 10,1%Mo e 2,2%P) em reatores autoclave com agitação, submetendo-as à temperatura de 375°C por um período de 2 a 3 dias, utilizando uma carga real (gasóleo de vácuo) que continha compostos nitrogenados e uma carga modelo (antraceno) isenta de compostos nitrogenados. Os autores verificaram que o coque gerado a partir de cada carga impactou de maneira significativamente distinta as atividades relativas das reações de HDN do indol, não tendo afetado as reações de HDS do dibenzotiofeno e HDA do naftaleno. Desta forma, concluíram que a deposição dos compostos nitrogenados presentes no gasóleo de vácuo estaria associada, ao menos parcialmente, aos mecanismos de desativação do catalisador por envenenamento dos sítios ativos (pela deposição da amônia gerada nas reações de HDN) e deposição de coque (formado em reações de polimerização de parte dos compostos nitrogenados refratários ao HDN, após sua deposição na superfície do catalisador).

ZEUTHEN *et al.* (1991a e 1991b) realizaram estudos, buscando caracterizar a natureza dos compostos nitrogenados depositados na superfície de catalisadores NiMoP/Al₂O₃. Foram hidrotratadas cargas modelo, compostas apenas por precursores de nitrogênio (amônia e anilina) e de coque (etil-carbazol, pireno e antraceno), bem como cargas reais (gasóleo de vácuo e/ou gasóleo de coqueamento retardado). Suas conclusões sugerem a presença de duas formas de nitrogênio depositadas na superfície dos catalisadores. A primeira, possuindo baixa temperatura de oxidação (~300°C), foi associada a compostos do tipo NH_x (NH ou NH₂) fortemente adsorvidos à fase ativa do catalisador. A segunda forma de nitrogênio, com elevada temperatura de oxidação (~500°C), corresponderia a compostos orgânicos fortemente adsorvidos sobre a superfície do catalisador (suporte e fase ativa). O processamento de cargas reais gerou compostos nitrogenados na superfície dos catalisadores, em grande maioria correspondentes à segunda forma. Nestes catalisadores, a faixa de temperatura de oxidação do coque se estendeu de 250-550°C, com os picos de temperatura associados ao CO₂ e CO apresentando valores máximos entre 410-450°C (inferiores aos associados ao óxido nítrico). Os autores formularam um modelo, segundo o qual os compostos nitrogenados seriam fortemente adsorvidos à superfície do catalisador via átomo de nitrogênio, não estando associados à formação do coque. O coque (não contendo

nitrogênio em sua composição) seria depositado posteriormente sobre estes compostos nitrogenados ou paralelamente, em regiões distintas na superfície do catalisador.

Posteriormente, ZEUTHEN *et al.* (1994) verificaram que a adição de indol afetou sensivelmente a taxa de deposição e a quantidade de coque inicialmente formado sobre a superfície de um catalisador comercial NiMo (3,4%NiO; 14,3%MoO₃; 2%P). Este comportamento foi associado como decorrente da forte adsorção dos compostos nitrogenados, a qual se dá de forma vertical, via par de elétrons desemparelhados do átomo de nitrogênio. Os autores indicam que os compostos nitrogenados, em sua maioria, não estariam intimamente associados à estrutura do coque; porém, ao se depositarem na superfície, seriam recobertos por uma camada de coque (contendo efetivamente pouco nitrogênio em sua composição).

DONG *et al.* (1997) compararam o impacto do coque gerado a partir de gasóleo de vácuo (216-515°C; $d_{15/4^\circ\text{C}}=0,924$; 2,86%S, 740 ppm N, sendo 200ppm de N básico), adicionado ou não de compostos nitrogenados (acridina e carbazol), sobre catalisadores de CoMo/Al₂O₃. Os catalisadores foram coqueados em reatores autoclave, por períodos de 8 a 24 horas, submetidos a temperaturas entre 280°C e 370°C. Posteriormente, avaliaram a atividade catalítica das amostras coqueadas para as reações de compostos modelo, sendo: HDS (DBT), HID (naftaleno) e CNH (indol) em reatores de leito fixo (0,5g de catalisador diluído com inerte), com fluxo descendente, em fase gasosa, com pressão parcial de H₂ de 35 atm. A adição dos compostos nitrogenados ao gasóleo de vácuo resultou em maiores teores de carbono e nitrogênio na superfície do catalisador. Entretanto, a relação N/C do material depositado não apresentou diferença significativa em relação à dos componentes originalmente presentes na carga. Desta forma, os teores elevados estariam aparentemente associados à deposição dos próprios compostos nitrogenados ou de sua simples polimerização em unidades maiores. Adicionalmente, ao considerarem catalisadores contendo os mesmos teores de coque, constataram que catalisadores oriundos da adição de compostos nitrogenados apresentaram menores perdas de atividade, donde concluíram que a deposição destes compostos ocorreria preferencialmente sobre a superfície do suporte e não sobre os sítios catalíticos. Desta forma, os autores sugerem que a deposição de compostos nitrogenados aparentemente não estaria associada à deposição de coque. Os dois processos ocorreriam de forma

independente, sendo a deposição de coque a única responsável pela desativação do catalisador.

FURIMSKY E MASSOTH (1999) concordam que uma pequena parcela da amônia produzida ao longo das reações de HDN não deixa o reator juntamente com os produtos, ficando adsorvida ao catalisador. No entanto, indicam que a adsorção da amônia é mais fraca do que a dos compostos nitrogenados heterocíclicos, sendo usualmente considerada como reversível. Desta forma, seu impacto não deveria ser associado à desativação, mas sim à inibição da atividade catalítica. Quanto à deposição dos compostos nitrogenados refratários, indicam não ser possível determinar com exatidão se os compostos nitrogenados fortemente adsorvidos na superfície permanecem inalterados ou sofrem reações de polimerização. Neste caso, reações simples podem gerar moléculas maiores, com relações N/C similares às das moléculas originais, que não serão dessorvidas do catalisador, desativando-o irreversivelmente.

CALLEJAS *et al.* (2001) estudaram a deposição de compostos nitrogenados sobre um catalisador NiMo/ γ -Al₂O₃, com baixo teor de fase ativa e maior porosidade, tipicamente utilizado como leito de guarda de catalisadores de HDT com maior atividade. Eles conduziram um experimento de longa duração (7400 horas), processando uma fração pesada oriunda de petróleo Maya (PIE=195°C, T_{18,5%}=343°C, Ni=45ppm, V=242ppm). Amostras do catalisador eram retiradas periodicamente do reator e caracterizadas quanto à composição do coque depositado. Os autores apontam que os compostos nitrogenados estariam associados à rápida deposição inicial de coque observada nas 100 primeiras horas de processamento, uma vez que foi observado um aumento significativo na relação N/C do coque em comparação à relação N/C da carga processada. A análise das demais amostras de catalisador permitiu aos autores identificarem que o teor de nitrogênio inicialmente elevado aumenta ainda mais, atingindo o máximo com 1100 horas de experimento. A partir de então, o teor decresce, atingindo um valor constante por volta de 6000 horas de operação. Com base neste comportamento, os autores sugerem a presença de dois tipos de compostos nitrogenados (assim como sugerido por ZEUTHEN *et al.* (1991a e 1991b): o primeiro associado aos depósitos de carbono de natureza reversível, fáceis de serem removidos; e o segundo tipo, associado às estruturas aromáticas policondensadas, que permanecem na superfície do catalisador até o final do experimento.

2.3 - DEGRADAÇÃO

2.3.1 - DEGRADAÇÃO QUÍMICA

A estabilidade da fase ativa é fundamental para a manutenção da atividade catalítica. Ao longo da utilização nas unidades industriais, ou dos processos de regeneração, podem ocorrer reações químicas que levem à modificações da fase ativa do catalisador. Estas modificações, de caráter irreversível, podem resultar na geração de novas fases com atividade catalítica inferior à original, ou na formação de compostos voláteis que deixem o reator na fase gasosa (GUISNET *et al.*, 2008; BARTHOLOMEW, 2001).

DELMON E GRANGE (1982) elaboraram uma classificação em função da ocorrência de mudança na composição global do catalisador, conforme apresentada na Tabela 2.7. Neste mecanismo, a temperatura é citada mais uma vez como um fator determinante para sua ocorrência. Nas temperaturas características das reações de HDT estas modificações são lentas, usualmente ocorrendo de forma sensível apenas nos casos em que os catalisadores têm sua utilização prolongada por vários anos (FURIMSKY E MASSOTH, 1999).

Tabela 2.7 - Classificação dos fenômenos de desativação por degradação química.

Sem alteração da composição global do catalisador	<ul style="list-style-type: none">• Transição de fases:• Segregação de fases:• Reação entre fases sólidas:
Com alteração da composição global do catalisador	<ul style="list-style-type: none">• Reações com as fases líquida ou gasosa• Perda de componentes ativos• Formação de compostos com impurezas depositadas
Processos complexos ou acoplados	Ocorrência simultânea de: <ul style="list-style-type: none">• reações no estado sólido e modificações texturais• duas ou mais reações no estado sólido

A seguir são citados alguns estudos disponíveis na literatura acerca deste mecanismo de desativação para catalisadores de HDT.

BOGDANOR E RASE (1986) realizaram um estudo detalhado acerca da morfologia e do comportamento da fase ativa de catalisadores NiMo/Al₂O₃ usados no hidrotratamento de gasóleos. Utilizando microscopia eletrônica por varredura, verificaram que aparentemente há uma migração dos cristalitos de Ni e Mo ao longo do tempo de utilização do catalisador, que leva a alterações nas razões Ni/Mo características da fase ativa. A aglomeração das partículas de Mo altera a natureza da função hydrogenante do catalisador, reduzindo sua atividade.

VAN DOORN *et al.* (1990) estudaram, através da utilização de técnicas de microscopia eletrônica de alta resolução, as modificações estruturais em catalisadores de NiMo/Al₂O₃ e verificaram a ocorrência de uma transformação gradual dos cristalitos de Ni-Mo-S. Estes passavam de uma estrutura com multicamadas de planos de MoS₂ com Ni em suas bordas, características dos sítios ativos Tipo-II, com elevada atividade, para uma fase basicamente formada por uma monocamada, típica dos sítios do Tipo-I, com uma menor atividade.

MATSUBAYASHI *et al.* (1995) observaram que as aglomerações dos cristalitos ocorrem principalmente em amostras provenientes de regiões próximas à saída dos reatores adiabáticos, onde a exotermicidade das reações leva ao aumento da temperatura de reação, conforme verificaram em amostras de catalisadores NiMo/Al₂O₃ provenientes da hidrogenação de óleos sintéticos. Neste caso, deve ser feita a ressalva de que a carga utilizada é bastante distinta das cargas usualmente empregadas nas refinarias nacionais, possuindo um elevado teor de compostos polares e metálicos, que podem potencializar a ação de mecanismos específicos de desativação que usualmente não são importantes no nosso cenário.

Observação semelhante acerca do crescimento lateral dos cristalitos e sua interpretação como potencial fonte de desativação também foi apresentada por MAKISHIMA *et al.* (1996) em estudos de caracterização de catalisadores Ni-W retirados de uma unidade de HDS de gasóleo de vácuo após cerca de um ano de operação. Análises espectroscópicas nos catalisadores desativados evidenciaram o crescimento lateral dos cristalitos da fase ativa. Estes agregados levam a uma diminuição do número de sítios ativos, localizados nas bordas das estruturas, reduzindo a atividade.

Para os catalisadores de HDT o mecanismo de degradação química também pode se manifestar através da desativação por dessulfetação do catalisador a qual pode ocorrer devido à exposição prolongada do catalisador à atmosfera de reação contendo hidrogênio puro (sem a presença de H₂S). Este fenômeno pode resultar na redução dos sulfetos à sua forma metálica e, conseqüentemente, na perda de atividade catalítica da fase ativa (CRITERION, 1998).

2.3.2 - DEGRADAÇÃO TÉRMICA (SINTERIZAÇÃO):

A perda de atividade via degradação térmica por sinterização inclui todos os processos que conduzem ao crescimento das partículas dos catalisadores e, portanto, diminuição da sua superfície específica (GUISNET *et al.*, 2008). BARTHOLOMEW (2001) cita os seguintes exemplos mais comuns: (i) redução da superfície específica devido ao crescimento dos cristalitos metálicos da fase ativa; (ii) redução de área do suporte e da fase ativa pelo colapso dos poros característicos da estrutura do suporte. O autor ressalta que a principal força motriz para a sinterização é a ocorrência de temperaturas elevadas (acima de 500°C); porém, fatores como a atmosfera de reação (em particular a presença de vapor d'água), os tipos de metais presentes no catalisador, a estabilidade térmica do suporte, a presença de promotores que possam afetar a mobilidade atômica e as propriedades texturais do catalisador também podem contribuir com este mecanismo.

MOULIJN *et al.* (2001), FORZATTI E LIETTI (1999) e BARTHOLOMEW (2001) propõem a existência de três mecanismos principais simplificados para explicar o processo de crescimento dos cristalitos metálicos: (a) migração atômica, por difusão na superfície, envolvendo o transporte de átomos de estruturas simples até sua captura por cristalitos maiores, bi ou tridimensionais (o qual, segundo MOULIJN *et al.* (2001), é o mais importante); (b) migração dos cristalitos como um todo ao longo da superfície do suporte, seguida pela colisão e coalescência das partículas; (c) transporte na fase vapor após a volatilização, que somente pode ocorrer a temperaturas muito elevadas. A Figura 2.15 representa esquematicamente estes mecanismos:

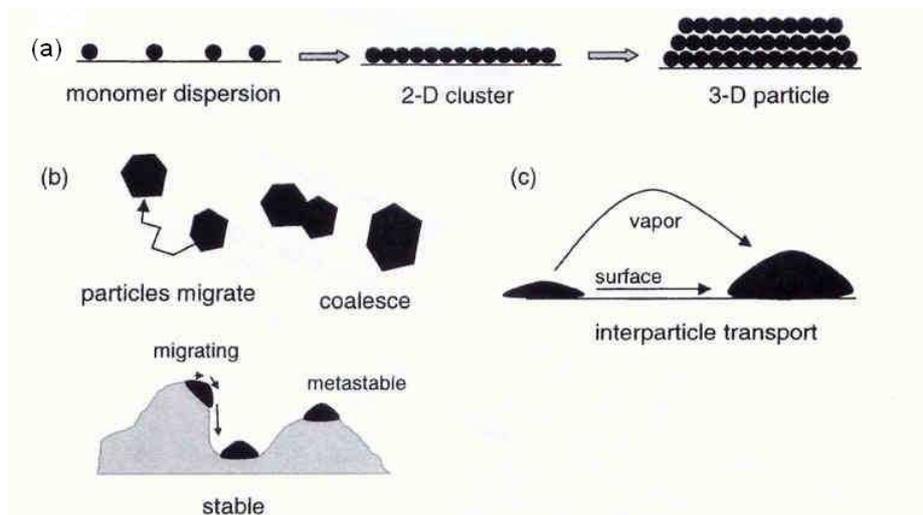


Figura 2.15 - Mecanismos principais de crescimento dos cristálicos metálicos (MOULIJN *et al.*, 2001).

Para avaliação da potencial magnitude do efeito da temperatura, MOULIJN *et al.* (2001) desenvolveram correlações semi-empíricas baseadas no ponto de fusão (quanto mais próximo do ponto de fusão, maior a difusão superficial no estado sólido), que servem de indicativos para a possibilidade da ocorrência de sinterização. Foram definidas duas temperaturas de referência: Temperatura de Hüttig, na qual os átomos existentes nos defeitos da estrutura adquirem mobilidade ($T_{\text{Hüttig}} = 0,3.T_{\text{fusão}}$); e Temperatura de Tamman, na qual os átomos no interior da estrutura passam a ter mobilidade ($T_{\text{Tamman}} = 0,5.T_{\text{fusão}}$). Assim sendo, a sinterização será iniciada em temperaturas compreendidas entre estes dois limites, cujos valores para alguns compostos característicos são apresentados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 - Temperaturas críticas para sinterização (MOULIJN *et al.*, 2001).

Composto	$T_{\text{fusão}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Tamman}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Hüttig}} (^{\circ}\text{C})$
NiO	1955	841	387
NiS	976	352	102
MoO ₃	795	261	47
MoS ₂	1185	456	164
Al ₂ O ₃	2045	886	422

Observando-se a Tabela 2.8, verifica-se a necessidade de suportar a fase ativa sobre um material refratário, de modo a impedir a sinterização nas condições usuais de HDT. Adicionalmente, verifica-se que a alumina, tradicionalmente utilizada como suporte para os catalisadores de HDT, é muito estável termicamente e não apresenta problema nas temperaturas usuais de processamento (valores máximos próximos a 400°C). Além disso, os sulfetos metálicos presentes podem estar ligados quimicamente ao suporte, reduzindo ainda mais a possibilidade de ocorrência de sinterização.

A CRITERION (1998) indica que para os catalisadores de HDT, a degradação térmica pode resultar em sinterização, sublimação do molibdênio (somente na forma óxida) constituinte da fase ativa e transformação de fase da γ -alumina. A formação de compostos complexos, cataliticamente inativos, entre os metais promotores presentes na fase ativa e a alumina, pode ocorrer a partir de 538°C. A sinterização pode ocorrer para temperaturas entre 590-650°C acarretando em diminuição na superfície específica e alterações na porosidade do catalisador. A sublimação do molibdênio é iniciada em temperaturas próximas de 760°C, resultando em uma significativa perda de atividade devido à diminuição do teor de fase ativa. As temperaturas associadas à mudança de fase da γ -alumina (acarretando em redução na superfície específica e resistência mecânica da partícula) são ainda maiores, situadas entre 815-870°C. A partir dos valores expostos, nota-se que todos estes fenômenos manifestam-se em temperaturas muito elevadas, bastante superiores aos valores característicos da operação das unidades industriais. No entanto, eles podem ocorrer durante os processos de regeneração do catalisador, em caso de descontrole de temperatura, resultando em baixa atividade catalítica para o catalisador regenerado.

2.3.3 - DESATIVAÇÃO MECÂNICA

A desativação mecânica do catalisador pode ser causada por uma série de fatores, listados por BARTHOLOMEW (2001) e MOULIJN *et al.* (2001): (i) quebra ou redução do tamanho das partículas durante o transporte e/ou carregamento do reator, devido ao atrito com as paredes do reator e/ou com outras partículas; (ii) fragilização dos aglomerados, em razão dos ciclos de aquecimento e resfriamento característicos das

etapas de partida e parada da unidade e dos processos de regeneração, quando aplicáveis.

Para avaliar o impacto destes fatores nos catalisadores e reatores de HDT, deve-se ter em mente que um reator industrial tem capacidade para algumas toneladas de catalisador e que suas dimensões são da ordem de metros. Assim, é fácil imaginar que as partículas são submetidas a enormes tensões durante o carregamento. Para ilustrar, em uma unidade de hidrotreatamento que possua reatores com diâmetros de 3 a 4 metros são carregados de 150 a 200m³ de catalisador, o que significa um inventário de aproximadamente 110-200 toneladas. Desta forma, os catalisadores devem possuir resistência mecânica suficiente para suportar estas tensões, minimizando a geração de finos. Além da perda de atividade, a presença de finos pode acarretar em problemas operacionais relacionados ao aumento da pressão de entrada do reator, que em alguns casos pode causar a necessidade da interrupção não programada da operação do reator, gerando enormes prejuízos econômicos para os refinadores. Por se tratar de um processo tradicionalmente em leito fixo, o desgaste mecânico devido à erosão não é crítico, pois não há movimentação das partículas do leito das unidades de HDT.

2.4 - DEPOSIÇÃO OU RECOBRIMENTO

Considerado o principal mecanismo de desativação dos catalisadores de HDT, a deposição de coque e metais sobre a superfície do catalisador dificulta e pode até mesmo impedir o acesso aos sítios ativos, impactando a atividade catalítica. Além da deposição diretamente sobre o sítio, os materiais depositados podem causar restrição ou, em casos extremos, bloqueio dos poros, impedindo o acesso aos sítios ativos, reduzindo a atividade do catalisador. Enquanto a deposição de coque é inerente a todas as aplicações do HDT, o impacto da deposição de metais na taxa de desativação é função do teor destes componentes presentes na carga processada. Assim sendo, torna-se crítica apenas para algumas aplicações específicas, principalmente envolvendo o processamento de cargas pesadas. Para os destilados médios, usualmente o teor de metais é desprezível, sendo a desativação por deposição de coque o principal mecanismo de desativação dos catalisadores de HDT (DUFRESNE, 2007; FURIMSKY, 2007, HAUSER *et al.*, 2005, BARTHOLOMEW, 2001; MOULIJN *et al.*, 2001;

FORZATTI E LIETTI, 1999; FURIMSKY E MASSOTH, 1999; TOPSØE *et al.* 1996; TRIMM, 1982; TAMM *et al.*, 1981).

A formação de coque é inerente às condições de processo do HDT. Nos casos em que há também presença de metais na carga processada, sua deposição ocorre simultaneamente com a de coque, porém de forma distinta. A deposição do coque ocorre no estágio inicial do processo e depois parece atingir um estado estacionário, enquanto os metais se depositam segundo uma tendência linear ao longo de toda a campanha, conforme apresentado na Figura 2.16, típica do hidrotreatamento de resíduos.

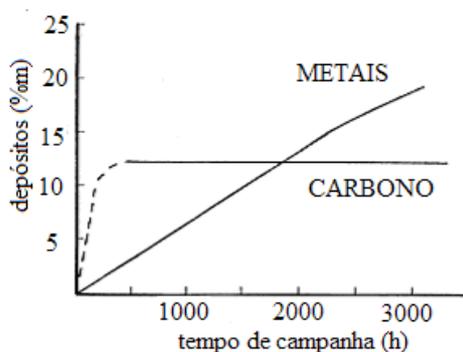


Figura 2.16 - Perfis de deposição de coque e metais em função do tempo de campanha no HDT de resíduos (FURIMSKY E MASSOTH, 1999).

Conforme apresentado no Capítulo 1, a perda de atividade do catalisador deve ser compensada ao longo do tempo de campanha nas unidades industriais de HDT, de maneira a obter um nível de conversão sempre constante, necessário para que os produtos hidrotreatados estejam em conformidade com as especificações regulamentares. Desta forma, a temperatura de reação é progressivamente elevada, de modo a propiciar a condição de reação mais branda possível, tal que a perda de atividade seja compensada.

A evolução do perfil de temperatura média do reator, apresentada na Figura 2.17, foi obtida por TAMM *et al.* (1981) no hidrotreatamento de cargas pesadas. A curva apresenta um formato em S, refletindo a evolução do processo de desativação ao longo do tempo, cuja interpretação sugere a identificação de três fases:

- Fase 1: Desativação inicial rápida e acentuada, resultante da deposição de coque, a qual aparentemente atinge um nível pseudo-estacionário;

- Fase 2: Desativação contínua e uniforme ao longo de toda a campanha, devida à crescente deposição de metais (cujo impacto na taxa de desativação é função do teor de metais presentes na carga), acompanhada da deposição de coque associada à elevação de temperatura;
- Fase 3: Desativação final atribuída a restrições e bloqueio dos poros.

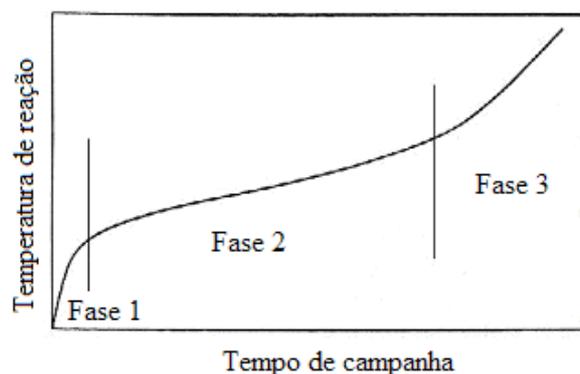


Figura 2.17 - Evolução da temperatura de reação com o tempo de campanha (adaptada de TAMM *et al.*, 1981)

Faz-se necessário reiterar que os perfis sofrem forte influência do tipo de carga processada. Para o caso dos destilados médios, dada sua composição mais leve e teor de metais desprezível, obtém-se um perfil distinto, conforme apresentado anteriormente na Figura 1.1.

Em relação ao estágio inicial da desativação, NEWSON (1975) cita trabalho de BEUTHEN E SCHMIDT, no qual foi observado que este estágio tem duração de cerca de 40 horas. FONSECA *et al.* (1996a e 1996b) estudaram o impacto da deposição de coque e metais sobre o volume dos poros de amostras de catalisadores obtidas no HDT de resíduo atmosférico (em catalisadores à base de NiMo/ γ -Al₂O₃) e de resíduo de vácuo (em catalisadores à base de CoMo/ γ -Al₂O₃) em unidades piloto. Eles verificaram que o coque responde pela ocupação rápida inicial de 20 a 30% do volume de poros do catalisador em cerca de 5 a 8 dias de operação. Após este período, o volume de coque depositado progride lentamente. Em relação aos metais, eles concluíram que a deposição se dá concomitantemente à do coque, porém com uma taxa muito mais lenta, praticamente de forma linear com o tempo, sendo função basicamente do teor de metais presentes na carga. MARAFI E STANISLAUS (1997) hidrotrataram gasóleo de vácuo e

resíduo atmosférico, utilizando catalisadores de NiMo/ γ -Al₂O₃ em planta piloto, e verificaram que a deposição rápida inicial tende a se estabilizar após cerca de 24 horas. Sendo assim, esta etapa inicial da desativação muitas vezes não é efetivamente percebida durante a operação da unidade industrial, pois, devido ao seu curto período de duração, é encoberta pela fase de estabilização da unidade. Assim, ao longo da etapa de geração de produto especificado, pode ser dito que a desativação observada é somente aquela que caracteriza a etapa linear.

DIEZ *et al.* (1990) realizaram estudos com catalisadores comerciais do tipo NiMo/ γ -Al₂O₃ no HDT de diesel leve de craqueamento catalítico (190-380°C; S~5000ppm; N~500ppm, isenta de metais) em unidades de bancada (P=85atm; T=335 e 395°C; WHSV=5,0h⁻¹) e verificaram que a formação de coque ocorre preferencialmente nas primeiras 20 horas de operação, pois os teores de coque obtidos nestas amostras foram praticamente idênticos aos das amostras obtidas em testes com 72 horas.

A fase correspondente à etapa final de desativação da Figura 2.17 muitas vezes não chega a ser observada nas unidades industriais, pois o ideal é que a campanha seja interrompida ainda na fase intermediária de desativação, onde a desativação de manifesta mais uniformemente. Desta forma, o processo pode ser acompanhado de forma mais controlada, minimizando os riscos e custos associados a uma parada de emergência e garantindo que os produtos da reação sejam obtidos dentro da especificação.

É estabelecido na literatura que o estudo da desativação para as reações de hidrotratamento deva ser concentrado nas duas primeiras etapas, de forma que os fenômenos de desativação por coque e por metais sejam tratados separadamente e seja possível identificar cada um dos efeitos, embora ambos freqüentemente ocorram simultaneamente no leito catalítico. O impacto da deposição de metais sobre a taxa de desativação é função dos seus teores na carga, tornando-se crítico apenas para algumas aplicações específicas. A deposição de coque, por sua vez, é inerente a todas as aplicações de HDT (FURIMSKY E MASSOTH, 1999).

2.4.1 - DEPOSIÇÃO DE METAIS:

A caracterização de catalisadores de HDT retirados de unidades industriais ao final das corridas industriais pode revelar a presença de diversos contaminantes metálicos. Estes metais tendem a se depositar sobre a superfície do catalisador, recobrando-o e causando desativação irreversível. Os metais podem ser oriundos do processamento de cargas pesadas (Ni, V, As), de outros processos de refino à montante da unidade de HDT (Si, Na), ou ainda da corrosão dos equipamentos (Fe). Conforme exposto previamente, a deposição de metais ocorre concomitantemente com a deposição de coque, apresentando um comportamento linear ao longo de toda a duração da corrida e acarretando em uma desativação irreversível. De um modo geral, a maneira mais efetiva de evitar esta contaminação é a utilização de um leito de guarda, constituído de catalisador(es) com porosidade elevada, capaz(es) de adsorver estes metais, antes do contato com o catalisador principal, protegendo-o (LELIVELD E EIJSBOUTS, 2008, FURIMSKY E MASSOTH, 1999).

Os metais predominantes em cargas derivadas do petróleo são Vanádio e Níquel. Seus teores nas cargas das unidades de hidrocessamento podem chegar até 1000 ppm, dependendo da fração de petróleo a ser processada, estando presentes em moléculas com ponto de ebulição superior a 500°C, concentradas notadamente nas cargas pesadas, como gasóleo pesado de vácuo e resíduos (estando fora do escopo deste trabalho). Cerca de metade dos compostos que contêm estes metais são porfirinas (moléculas grandes, com estruturas complexas, condensadas e contendo átomos de nitrogênio e de metais). A outra metade está na forma de compostos não muito bem caracterizados, relacionados às moléculas de asfaltenos. Devido a sua menor estabilidade, as porfirinas possuem papel mais importante, pois as reações de hidrogenação e a conseqüente deposição dos sulfetos metálicos são mais rápidas. Com poucas exceções, o teor de Vanádio é usualmente maior que o de Níquel, com o impacto na atividade sendo de três a cinco vezes superior. Teores totais entre 1-3%*m* são suficientes para inviabilizar a regeneração do catalisador, impedindo a recuperação da atividade em níveis satisfatórios (DUFRESNE, 2007; FURIMSKY E MASSOTH, 1999).

Compostos orgânicos contendo arsênio podem ser encontrados em alguns tipos de petróleo. Estes compostos são extremamente reativos, sendo rapidamente convertidos em sulfetos, depositando-se na região de entrada do leito catalítico e agindo como venenos severos, particularmente para a reação de HDS. Teores de arsênio entre 0,2-0,4%*m* são suficientes para impedir a regeneração dos catalisadores de HDT (DUFRESNE, 2007; FURIMSKY, 2007).

Em alguns casos, também pode haver a presença de metais alcalinos, notadamente sódio, encontrado no petróleo cru e na água do mar, que pode chegar às unidades de HDT quando ocorrem problemas na etapa inicial de dessalgação do petróleo (FURIMSKY E MASSOTH, 1999).

A desativação por deposição de chumbo foi estudada por BOGDANOR E RASE (1986), que verificaram que este elemento reage com a fase ativa, promovendo a sinterização e causando desativação irreversível no catalisador. O chumbo era encontrado principalmente em catalisadores utilizados no processamento de nafta, sendo oriundo da adição de chumbo tetra-etila, aditivo para aumento da octanagem, cuja utilização foi proibida em diversos países.

Outro exemplo importante é a desativação pela contaminação por silício nas unidades de hidrotreatamento que processam correntes oriundas do processo de coqueamento retardado. A principal origem do silício está nos silicones ou siloxanos (poli-dimetil siloxanos-PDMS), tradicionalmente utilizados como agentes anti-espumantes nas unidades de coqueamento retardado, para conter a formação de espuma no interior dos tambores de coque. Os efluentes do coqueamento retardado são altamente instáveis por causa da natureza térmica do processo, devendo obrigatoriamente serem processados em unidades de hidrotreatamento para que se tornem estáveis e, assim, possam ser adicionados aos “pools” de gasolina e diesel que serão comercializados pelas refinarias. A degradação térmica do PDMS faz com que os compostos contendo Si, em função do seu peso molecular, estejam presentes nas correntes de nafta (principalmente) e gasóleo (em menor quantidade) de coqueamento retardado, encaminhando-se para as unidades de HDT destas frações. Ao atingir o catalisador, estas espécies de siloxano se transformam em um tipo de sílica-gel, contendo grupos silanóis (SiOH e Si(OH)₂) que quimissorvem sobre a superfície da alumina e bloqueiam os poros do catalisador, levando à perda de atividade. Além disso,

estes compostos também causam a diminuição da capacidade de regeneração destes catalisadores, pois levam à formação de SiO_2 nas temperaturas típicas de regeneração, impedindo a recuperação total da atividade (KELLBERG *et al.*, 1993).

DUFRESNE (2007) indica que a contaminação por ferro, originada essencialmente da corrosão de equipamentos, não é crítica para a desativação do leito catalítico, pois estas partículas não conseguem penetrar nos poros do sistema catalítico. Por outro lado, sua presença pode se tornar crítica por contribuírem com a elevação do diferencial de pressão entre a entrada e a saída do reator, devido ao acúmulo de finos na região de entrada do reator ou entre as partículas de catalisador.

2.4.2 - DEPOSIÇÃO DE COQUE:

Na literatura, a deposição de coque e de carbono é por vezes tratada de forma conjunta e indistinta; porém, BARTHOLOMEW (2001) e FORZATTI E LIETTI (1999) apresentam uma diferenciação entre estas duas espécies em função de sua natureza e origem. De acordo com estes autores, carbono pode ser definido como o produto da reação de desproporcionamento do monóxido de carbono sobre metais, enquanto coque pode ser definido como o produto de reações complexas de decomposição ou condensação de compostos orgânicos sobre a superfície do catalisador, com estrutura tipicamente constituída por hidrocarbonetos poliaromáticos. GUISET *et al.* (2008) ressaltam que diversos autores denominam como coque todos os produtos secundários pesados retidos nos catalisadores que sejam responsáveis pela sua desativação, sugerindo a utilização de aspas (“coque”) quando sua estrutura não for composta por poliaromáticos.

A estrutura química, composição e efeito na atividade catalítica variam para cada sistema reacional (tipo de reação, catalisador e condições operacionais). Para representar esta diversidade de efeitos, MENON (1990) criou uma classificação para as reações químicas quanto a sua sensibilidade em relação ao coque. Os diversos tipos de reações químicas foram divididos em duas classes: reações sensíveis ao coque e reações insensíveis ao coque. No primeiro grupo, o coque se deposita diretamente sobre os sítios ativos e lá permanece, desativando-os. Assim, a atividade cai rapidamente, à medida que o coque se deposita. Neste grupo, o exemplo mais típico é o das reações de

craqueamento catalítico, onde teores de coque inferiores a 1% em peso são suficientes para desativar quase que totalmente o catalisador. Neste caso, para o processamento não ser interrompido, o catalisador tem que ser continuamente regenerado. As reações insensíveis ao coque são aquelas em que se tem uma elevada pressão parcial de hidrogênio no meio reacional e que o catalisador tem uma forte função hidrogenante. Dessa forma, parte dos precursores de coque depositados sobre os sítios ativos é removida e o catalisador permanece ativo, mesmo com teores razoáveis de coque sobre a sua superfície. As reações de hidrotratamento são exemplos deste segundo grupo.

A formação de coque sobre a superfície dos catalisadores é um fenômeno inerente ao hidrotratamento. FURIMSKY E MASSOTH (1999) apresentam uma revisão, onde demonstram que os depósitos de carbono encontrados nos catalisadores após o descarregamento do reator são constituídos por: (a) resíduos de carga e produtos não asfáltênicos que não foram removidos durante o processo de parada da unidade, mas que podem ser extraídos do catalisador pela adição de solventes, como por exemplo, pentano, hexano ou ciclo hexano; (b) compostos asfáltênicos solúveis em determinados solventes aromáticos, como benzeno e tolueno e (c) espécies insolúveis. Os autores notam que a massa molar média da fração solúvel é significativamente maior que a massa molar das maiores moléculas presentes na carga, o que sugere a formação de compostos baseados em reações de polimerização e policondensação.

Em função do tipo de carga processada e das condições operacionais, ao final da campanha industrial, os depósitos de coque podem representar até cerca de 25% em peso dos catalisadores de HDT de resíduos. No HDT de destilados médios, tipicamente são encontrados valores entre 6-15% m, variando em função da severidade das condições operacionais (DUFRESNE, 2007; WIVEL *et al.*, 1991)

2.4.2.1 - Efeito da Composição da Carga e Condições Operacionais

Na literatura, os fatores identificados como determinantes sobre a formação do coque são a composição da carga processada e as condições operacionais da unidade, aliadas às propriedades do catalisador. A seguir será apresentado um resumo acerca do impacto de cada um destes fatores sobre a formação do coque e a atividade catalítica.

i) Composição da carga:

O tipo de carga processada está intimamente relacionado com a formação de coque na superfície do catalisador. Estudos realizados com cargas reais, representativas das unidades industriais, revelam um aumento na tendência de formação de coque em função do aumento da massa molar da carga (representada pela curva de destilação), bem como em função do maior teor de precursores de coque. WIVEL *et al.* (1991) obtiveram a correlação apresentada na Figura 2.18 para a quantidade de coque depositada sobre catalisadores de NiMo/ γ -Al₂O₃ e o teor de compostos poliaromáticos presentes em diversas cargas hidrotratadas em planta piloto.

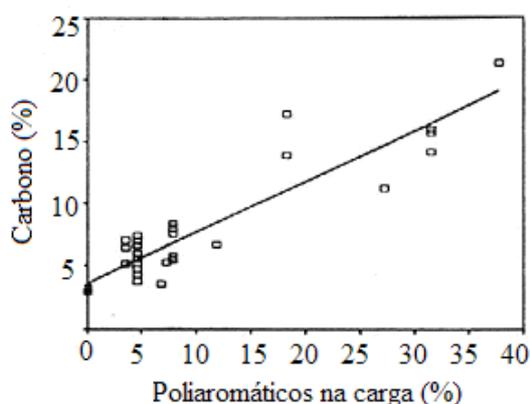
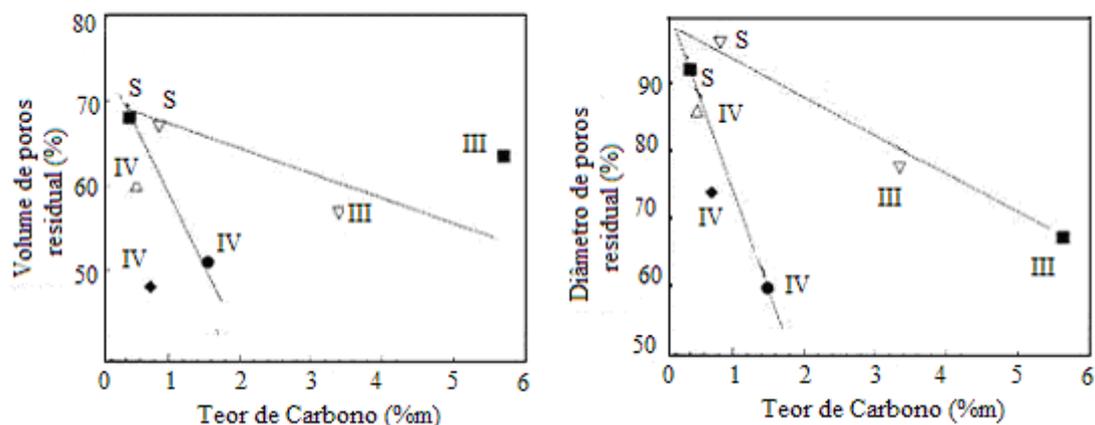


Figura 2.18 - Teor de coque depositado no catalisador em função do teor de precursores na carga (adaptada de WIVEL *et al.* 1991).

Outro fator relacionado com a composição da carga e potencialmente associado à formação de coque é a presença de compostos nitrogenados. A participação destes compostos no processo de desativação dos catalisadores de HDT foi amplamente discutida na seção referente ao mecanismo de desativação por envenenamento (Seção 2.2.2.1). Conforme exposto anteriormente, alguns estudos atribuem também aos compostos nitrogenados uma participação na desativação por deposição de coque. Os compostos nitrogenados básicos podem se adsorver fortemente aos sítios ativos do catalisador, impactando a ativação do hidrogênio. Conseqüentemente, radicais livres e outros produtos intermediários instáveis, na ausência de hidrogênio para sua estabilização, podem tomar parte em reações de polimerização e levar à formação de coque. Outra forma de envolvimento dos compostos nitrogenados na desativação por

coque seria atuar como precursores de coque, devido a sua prolongada adsorção na superfície do catalisador. (FURIMSKY, 2007; FURIMSKY E MASSOTH, 2005; BREYSSE *et al.*, 2002, CHU *et al.*, 1996)

WEISSMAN E EDWARDS (1996) estudaram o efeito do tipo de carga processada na caracterização do coque depositado sobre catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ e CoMo/ γ -Al₂O₃. Neste estudo foram avaliadas amostras de catalisadores descarregados de unidades industriais, submetidos ao processamento de naftas e destilados médios, apresentando conteúdos variados de precursores de coque (aromáticos e olefinas). A extensa caracterização dos catalisadores revelou que o tipo de carga processada influenciou tanto a quantidade como a qualidade do material depositado. Foram identificados dois tipos de coque, em termos de composição, mediante a aplicação de técnicas de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de C¹³ em estado sólido. Nas amostras oriundas do processamento de nafta, o coque formado apresentou cadeias alifáticas de maior comprimento e um menor teor de compostos aromáticos, sendo classificado pelos autores como menos denso em termos moleculares. Já nas amostras submetidas ao processamento de destilados médios, o coque formado foi altamente aromático, formado por moléculas poliaromáticas contendo dois ou três anéis condensados, sendo considerados como densos ou compactos. A análise das propriedades texturais das amostras indicou que estes dois tipos de coque afetaram de forma diferente o volume de poros e o seu diâmetro, de acordo com o reproduzido na Figura 2.19, onde, para uma mesma massa de carbono depositado, os depósitos oriundos de naftas causaram um decréscimo maior dos poros do que os originários dos gasóleos. Em relação ao impacto na quantidade do coque formado, verificaram que os catalisadores expostos ao processamento das cargas mais pesadas apresentaram os maiores teores de carbono depositados em sua superfície.



Cargas utilizadas: (III) LCO; (IV) nafta pesada de coqueamento retardado; (S) diesel leve de destilação atmosférica)

Figura 2.19 - Influência do tipo de carga na caracterização do coque formado (WEISSMAN E EDWARDS, 1996).

FURIMSKY (2007b) e GAWEL *et al.* (2005) ressaltam que, nos casos em que são processadas cargas pesadas, outra fonte importante de formação de coque é a precipitação de asfaltenos, dada sua elevada tendência de adsorção sobre a superfície do catalisador, bloqueando poros. Asfaltenos são compostos muito pesados, com peso molecular entre 5000 e 10000, insolúveis em hidrocarbonetos parafínicos como n-pentano, n-hexano e n-heptano, que existem na forma coloidal, dispersos no óleo. Sua estrutura é composta por um conjunto de vários compostos aromáticos e naftênicos, ligados a átomos de enxofre, vanádio e níquel. A precipitação de asfaltenos está diretamente ligada à manutenção da estabilidade coloidal da carga, onde as resinas exercem papel fundamental. Resinas são compostos pesados, com peso molecular entre 500 e 5000, que apresentam solubilidade em n-heptano e são insolúveis em propano. As resinas são menos polares que os asfaltenos e mais polares que a fase oleosa, sendo necessária uma relação apropriada entre estes três componentes para assegurar a estabilidade das micelas da fase coloidal. O efeito dos asfaltenos também foi estudado por MARAFI E STANISLAUS (1997) em testes com gasóleo de vácuo e resíduo atmosférico. Eles verificaram que os teores de coque obtidos com este último foram superiores, o que atribuíram à presença de asfaltenos (ausentes no gasóleo) como apresentado na Figura 2.20.

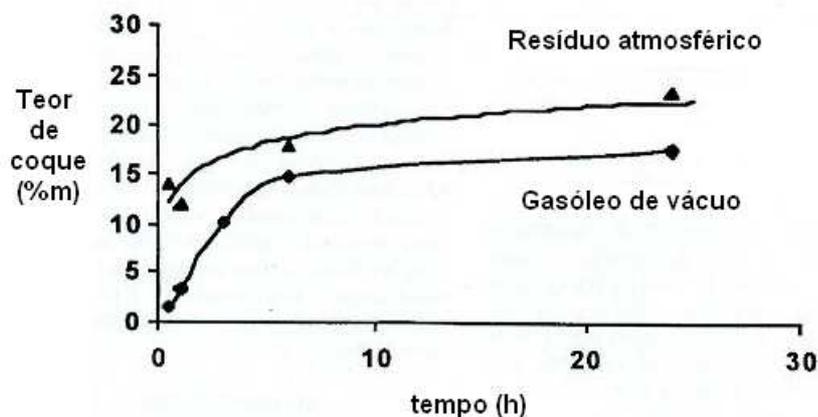


Figura 2.20 - Efeito do tipo de carga processada na deposição de coque (MARAFI E STANISLAUS, 1997).

Para os destilados médios, as presenças de asfaltenos e resinas são desprezíveis. Desta forma, as principais características que podem influenciar na desativação por coque são o ponto final de ebulição, o teor de compostos aromáticos, naftênicos, olefinas e di-olefinas, além do teor de compostos nitrogenados. Com base nas informações apresentadas anteriormente na Tabela 2.1, a maior concentração de precursores de coque no processamento de gasóleo de coqueamento retardado e/ou LCO, e o elevado ponto final de ebulição do diesel pesado (definido em seu fracionamento na torre de destilação atmosférica) podem ser identificados como pontos críticos associados à formação de coque e ao potencial aumento da taxa de desativação dos catalisadores.

ii) Condições Operacionais:

As condições operacionais são determinantes para a formação de coque, podendo afetar a quantidade e o tipo de coque formado no catalisador. Dentre as variáveis operacionais potencialmente envolvidas no processo de formação de coque, destacam-se a pressão parcial de hidrogênio, a temperatura de reação, a quantidade de óleo processada e o tempo de campanha.

A pressão parcial de hidrogênio está diretamente relacionada a sua solubilidade na fase líquida. O excesso de hidrogênio assegura sua elevada difusividade na fase líquida, necessária para que, uma vez dissolvido nesta fase, possa ser transferido para a

superfície do catalisador e participar das reações de HDT. De acordo com BREYSSE *et al.* (2002), a pressão parcial de hidrogênio tem pequeno efeito sobre a quantidade total de hidrogênio ativo na superfície; no entanto, influencia a velocidade da saturação da superfície com hidrogênio ativo. Desta forma, a superfície do catalisador se mantém saturada com hidrogênio ativo, mesmo em temperaturas mais elevadas de reação, permitindo que os potenciais precursores do coque sejam convertidos em produtos estáveis antes que eles sejam efetivamente transformados em coque (FURIMSKY, 2007; FURIMSKY E MASSOTH, 1999).

RICHARDSON *et al.* (1996) estudaram o efeito da pressão parcial de H₂ em reações de HDT de resíduos (em reatores do tipo CSTR) na fase inicial de deposição rápida do coque sobre os catalisadores. Seus resultados indicaram apenas um leve aumento no teor de coque com o decréscimo da pressão parcial de H₂, apontando, no entanto, a relação entre a quantidade de carga processada e a massa do catalisador como a variável mais importante para o aumento do teor de coque depositado sobre a superfície do catalisador, conforme apresentado nas Figuras 2.21 e 2.22.

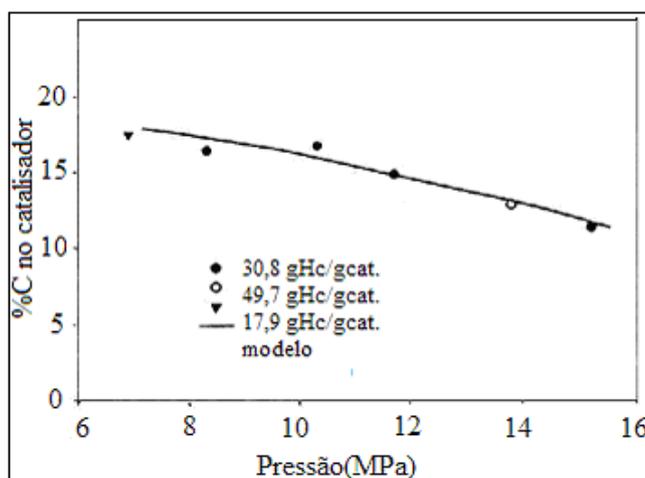


Figura 2.21 - Efeito da pressão parcial de H₂ na fase de deposição inicial de coque (RICHARDSON *et al.*, 1996).

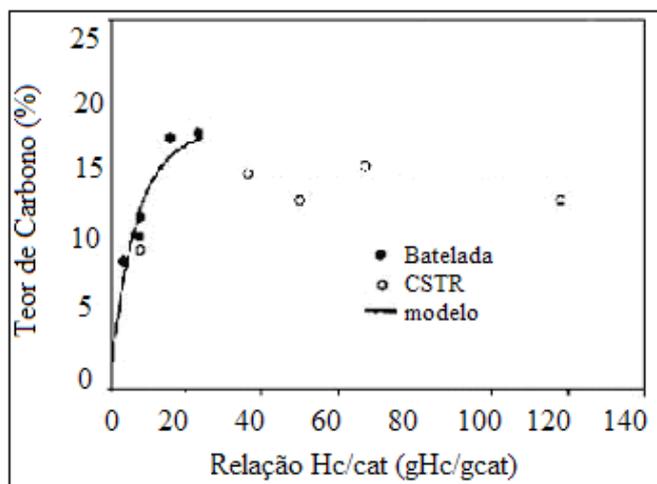


Figura 2.22 - Efeito da quantidade de carga processada na deposição inicial de coque (RICHARDSON *et al.*, 1996).

Considerando-se as condições operacionais típicas das unidades industriais de HDT de alta severidade ($LHSV=1,0h^{-1}$), a relação entre a quantidade de carga processada e a massa de catalisador é de aproximadamente $22g_{carga}/g_{catalisador}$ por dia. Comparando-se este valor com as informações apresentadas na Figura 2.22 verifica-se que a região do gráfico que reflete a influência da quantidade de carga processada na desativação inicial do catalisador corresponde a cerca de apenas 1-2 dias de operação.

DIEZ *et al.* (1990) estudaram o efeito da temperatura na deposição do coque através da aplicação de técnicas espectroscópicas (Ressonância Magnética Nuclear de C^{13} em estado sólido) para análise da quantidade e aromaticidade do coque formado em catalisadores comerciais do tipo $NiMo/\gamma-Al_2O_3$ utilizados no HDT de diesel de craqueamento catalítico. Seus resultados indicaram aumento na aromaticidade e na quantidade do coque em função do acréscimo da temperatura (em $335^{\circ}C$: 1,5% m de coque com 43,6% de carbonos aromáticos; em $395^{\circ}C$: 3,0% m de coque com 69,7% de carbonos aromáticos).

DE JONG *et al.* (1994a e 1994b) estudaram o efeito da temperatura de reação na formação de coque no hidroprocessamento de gasóleo em condições severas. Eles verificaram que a quantidade de coque depositado na superfície do catalisador aumentou continuamente com a elevação de temperatura, conforme reproduzido na Figura 2.23. O decréscimo súbito na quantidade de coque observado em temperaturas

muito elevadas foi atribuído à mudanças no regime de escoamento do reator, passando gradualmente de fase líquida à fase gasosa.

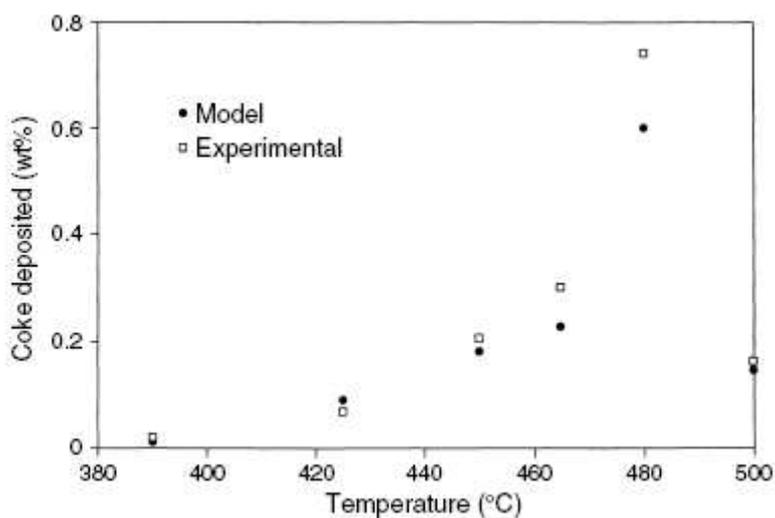


Figura 2.23. - Efeito da temperatura de reação na deposição de coque no HDT de gasóleo (DE JONG *et al.*, 1994a).

GUALDA E KASZTELAN (1996) realizaram estudo detalhado sobre o efeito do tempo de campanha na desativação inicial por deposição de coque em catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ utilizados no HDT de resíduos. Vale ressaltar que, apesar de utilizarem uma carga pesada, foram adotadas condições que favoreceram a deposição de coque e não a de metais, buscando estudar os efeitos de forma independente (P=8MPa; T=380°C; LHSV=1,0h⁻¹; tempo de teste = 6-240horas). A caracterização de amostras retiradas em intervalos de tempos regulares do reator revelou que a deposição de coque é muito rápida, pois com apenas 6 horas de reação a quantidade de coque depositada já representava cerca de 80% do total acumulado obtido após 10 dias de operação contínua. Adicionalmente, verificaram que o coque inicialmente formado possui um comportamento dinâmico; ou seja, suas propriedades e estrutura podem se modificar com o passar do tempo e com as condições de reação. Seus resultados indicaram uma diminuição gradual na relação entre átomos de hidrogênio por átomos de carbono (H/C) no coque em função do aumento do tempo de processamento. O coque inicialmente formado, com uma relação H/C estimada em 0,84, transformou-se após 10 dias de processamento em um material com relação H/C igual a 0,61. Este processo, atribuído à

ocorrência de reações de desidrogenação dos depósitos de carbono, foi denominado de “envelhecimento do coque”.

Resultados semelhantes acerca do efeito do tempo de processamento no “envelhecimento do coque” foram obtidos por FONSECA *et al.* (1996a) com a utilização de técnicas de espectrometria de RMN do ^{13}C na caracterização do coque depositado sobre catalisadores $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir do HDT de resíduo atmosférico kuwaitiano em planta piloto (LHSV=0,5h⁻¹; P=127kgf/cm²; T=380-400°C). Seus resultados indicaram que o coque inicialmente formado, bastante alifático, passou por uma série de reações ao longo do tempo, tornando-se mais aromático. Os resultados apontaram uma relação H/C igual a 0,85 no coque jovem e 0,33 a partir do vigésimo primeiro dia de corrida, valor que se manteve aproximadamente constante até o final dos 120 dias do experimento.

Em um desdobramento do estudo anterior, FONSECA *et al.* (1996b) também identificaram o efeito do posicionamento relativo das amostras no interior do reator na composição do coque. Os autores modelaram os resultados de RMN do ^{13}C em estado sólido e propuseram uma única molécula aromática, representativa da estrutura química média do coque depositado nas amostras oriundas de planta piloto em fluxo descendente. Estas amostras foram segregadas de acordo com o seu posicionamento no interior do reator (topo, meio e fundo). Os resultados revelaram a existência de diferenças nas características do coque formado, indicando que as moléculas aromáticas maiores se depositaram nas regiões inicial e intermediária do reator. Apenas as moléculas menores atingiram o final do reator, formando nesta região um coque com menor número de anéis condensados. Os autores ressaltaram que, dada a natureza da carga, os resultados podem ter sido influenciados pela deposição concomitante de metais na superfície do catalisador, a qual responderia pela ocupação parcial do espaço disponível, impedindo o rearranjo das moléculas de coque originalmente formadas e a formação de estruturas mais complexas.

Um comentário adicional em relação aos resultados obtidos por FONSECA *et al.* (1996b) acerca da variação da composição do coque em função do posicionamento no reator diz respeito aos efeitos de escala. Em plantas piloto usualmente os experimentos são conduzidos em reatores isotérmicos, logo as diferenças na composição do coque podem ser reflexo da variação da concentração de compostos (poli)aromáticos ao longo

do reator. Já os reatores industriais são adiabáticos, assim, as variações de temperatura ao longo do leito também podem influenciar a composição do coque formado. Caso a variação de temperatura seja muito elevada, o catalisador do fundo do reator pode apresentar uma composição mais aromática e impactar de forma mais pronunciada a atividade catalítica que o coque depositado sobre o catalisador do início do leito.

2.4.2.2- Modelos de deposição de coque:

Avanços nas técnicas analíticas permitiram a obtenção de informações acerca da distribuição e estrutura física do coque depositado no catalisador. Os resultados dos estudos disponíveis indicam que a forma de deposição do coque está intimamente ligada às propriedades texturais do catalisador, notadamente ao diâmetro dos poros, ao volume de poros e à superfície específica. Existem duas linhas de modelos para explicar a formação do coque sobre a superfície do catalisador, ilustradas na Figura 2.24.

i) Modelo I: Bloqueio da entrada dos poros (“Pore-Mouth Plugging”):

Segundo este modelo, a deposição do coque ocorre preferencialmente nas proximidades da entrada dos poros, levando ao seu tamponamento, com o coque tendendo a se formar preferencialmente sobre o coque originalmente depositado. A perda de atividade catalítica é devida à restrição ao acesso dos reagentes ao interior dos poros do catalisador, nos quais os sítios ativos permanecem isentos de coque e com sua atividade original preservada. Segundo este modelo, mesmo pequenos teores de coque podem acarretar em perdas de atividade elevadas, dada a impossibilidade de contato dos reagentes com os sítios, tornando-se mais crítico para menores diâmetros de poros. MENON (1990) associa este mecanismo a processos rápidos de desativação, frutos por exemplo de um rápido aumento na temperatura de reação, encurtando o tempo de vida útil dos catalisadores, conforme indicado na Figura 2.25.

ii) Modelo II: Deposição ao longo do interior dos poros (“Uniform-Plugging” ou “Core Poisoning”):

Neste modelo, o coque deposita-se uniformemente ao longo da superfície do catalisador, penetrando no interior dos poros e formando uma monocamada que recobre

o suporte e os sítios ativos (FORZATTI E LIETTI, 1999). A perda de atividade é resultante da desativação total dos sítios recobertos, sendo proporcional ao grau de cobertura da superfície. MENON (1990) associa este modelo aos processos de deposição lenta de coque, propiciados por propriedades texturais adequadas do catalisador (poros com diâmetro que permita que moléculas penetrem em seu interior) e das condições operacionais (elevações lentas de temperatura de reação).



Figura 2.24 – Modelos de formação de coque sobre o catalisador: (I) Bloqueio da entrada dos poros; (II) Deposição ao longo do interior dos poros (MENON, 1990).

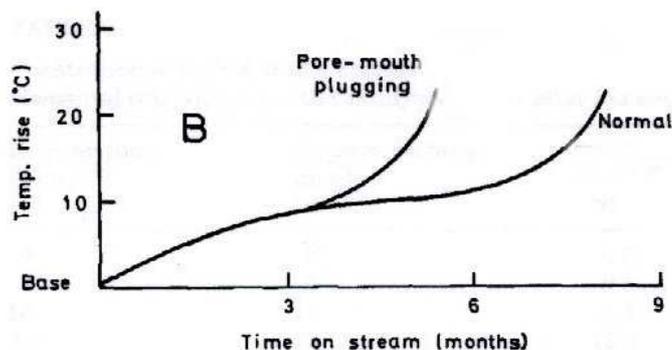


Figura 2.25 - Comparação das velocidades de desativação segundo os modelos de deposição de coque (MENON, 1990).

ADAMS *et al.* (1989) ressaltam que o impacto do mecanismo de deposição de coque e do teor de coque sobre a atividade catalítica podem ser altamente dependentes da estrutura do catalisador, notadamente do diâmetro dos poros, não podendo ser analisados de forma independente, conforme apresentado na Figura 2.26. Para exemplificar, os autores citam que em catalisadores com poros pequenos submetidos ao mecanismo I, uma pequena deposição de coque na entrada dos poros pode ser suficiente

para bloqueá-los completamente. Conseqüentemente, pequenos teores de coque podem acarretar em elevadas reduções na atividade. Em contrapartida, se este catalisador for submetido à deposição da mesma quantidade de coque segundo o mecanismo II, apenas alguns sítios do poro serão recobertos, com o restante permanecendo efetivamente ativo, levando comparativamente a uma menor perda de atividade. Se a mesma análise for realizada em catalisadores com poros grandes, o panorama pode ser invertido. Submetido ao mecanismo I, uma pequena quantidade de coque não é suficiente para bloquear a entrada do poro, apenas restringindo-a. Se as moléculas de reagentes e produtos forem suficientemente pequenas para acessar livremente os sítios, a perda de atividade será relativamente reduzida. Por outro lado, segundo o mecanismo II, se esta mesma quantidade de coque penetrar no poro e depositar-se uniformemente, a superfície específica recoberta é maior; conseqüentemente, mais sítios são desativados do que no caso anterior, levando a uma maior perda de atividade catalítica.

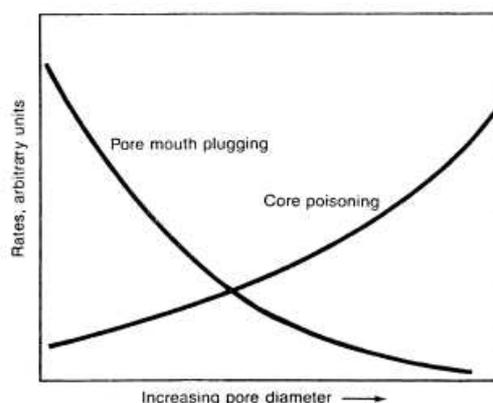


Figura 2.26 - Efeito do diâmetro dos poros na perda de atividade por deposição de coque (ADAMS *et al.*, 1989)

Interessante citar que, além da natureza das propriedades texturais do catalisador, o tipo de carga processado pode determinar o tipo de modelo de deposição de coque a ser observado na superfície do catalisador. MUEGGE E MASSOTH (1991) estudaram a formação de coque em catalisador NiMo-Al₂O₃, moído, em reatores autoclave, e verificaram o efeito da natureza da carga no mecanismo de deposição de coque. Em testes com gásóleo de vácuo ($d_{15/4^{\circ}\text{C}}=0,924$; $S=2,86\%$; $N=740\text{ppm}$; $265-515^{\circ}\text{C}$), a partir de avaliações da difusividade, verificaram que o coque depositava-se inicialmente na

entrada dos poros. Já em testes realizados com antraceno, o coque tendeu a penetrar profundamente nos poros, de acordo com o modelo II.

Na literatura também podem ser encontrados diversos estudos dedicados a identificar a distribuição da deposição de coque entre a fase ativa e o suporte do catalisador. Nestes trabalhos, a caracterização do material depositado sobre a superfície do catalisador aliada à informações acerca da perda de atividade catalítica serviram de fundamentos para o desenvolvimento de alguns modelos, conforme citados a seguir.

DIEZ *et al.* (1990), através da utilização de técnicas de XPS (“*X-ray excited Photoelectron Spectroscopy*”), obtiveram resultados que serviram de base para propor um modelo, segundo o qual o coque se deposita preferencialmente na alumina do suporte em relação aos sulfetos da fase ativa, pois a atividade de hidrogenação dos sítios catalíticos removeria os precursores, impedindo a formação do coque.

VAN DOORN *et al.* (1990 e 1993), utilizando técnicas de microscopia de alta resolução (“*HREM- High Resolution Electron Microscopy*”), observaram que o coque consistia em estruturas pequenas e irregulares que recobriam a maior parte da superfície catalítica, com exceção das regiões vizinhas aos sítios ativos. Estas observações serviram de base para elaboração de um modelo, segundo o qual o coque nas regiões mais afastadas dos sítios seria composto por uma estrutura tridimensional. A representação esquemática do catalisador de HDT desativado por deposição de coque, segundo este modelo, é apresentada na Figura 2.27.

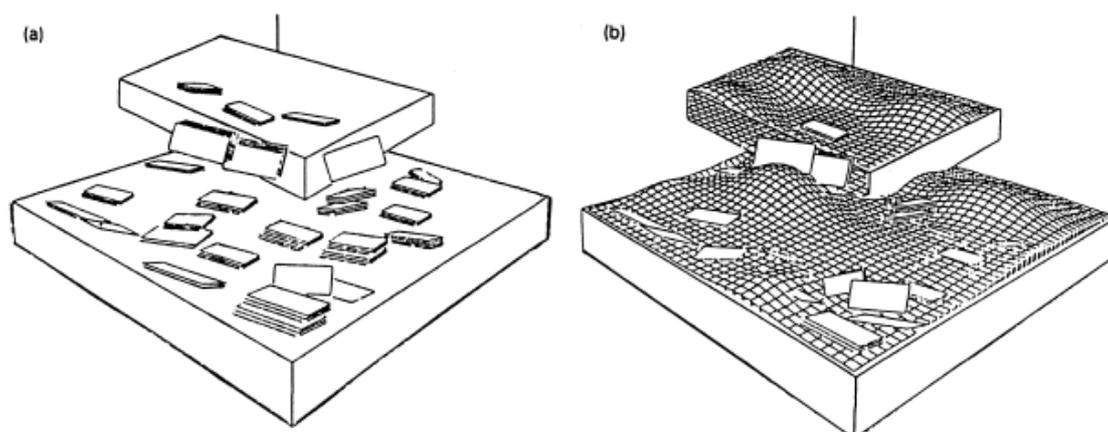


Figura 2.27 - Representação esquemática de um catalisador de HDT virgem (a) e desativado pela deposição de coque (b), segundo VAN DOORN *et al.* (1990).

Nesta mesma linha, posteriormente RICHARDSON *et al.* (1996) apresentaram um modelo de deposição de coque no qual, dada a elevada atividade de hidrogenação dos sítios ativos, estes levariam à formação de uma região anular ao redor dos cristalitos dos sulfetos metálicos (Ni-Mo-S) isenta de coque, de acordo com o apresentado na Figura 2.28. Fora desta região, o coque se deposita em uma monocamada uniforme, baseada nos conceitos do modelo II. Este modelo se ajustou bem aos resultados experimentais obtidos na hidrogenação de cargas pesadas, para os quais a aplicação dos conceitos do modelo I não apresentou bons resultados.

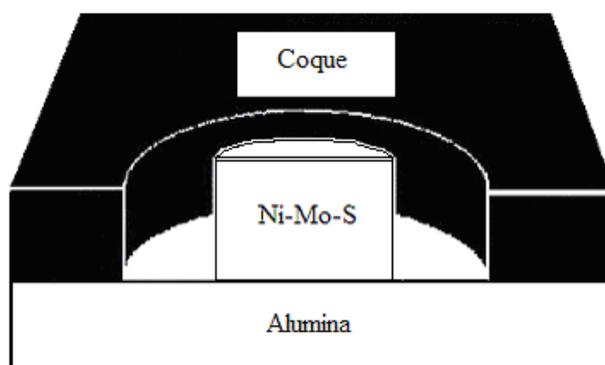


Figura 2.28 - Modelo de deposição de coque proposto por RICHARDSON *et al.* (1996).

De modo geral, percebe-se que ainda há uma grande dificuldade de comprovar efetivamente que mecanismo é realmente dominante durante a deposição do coque, em função de limitações associadas às técnicas de caracterização necessárias a este tipo de estudo. Desta forma, a interpretação dos resultados deve ser realizada levando-se em conta as características de cada sistema específico, com o modelo de deposição sendo fruto da combinação de uma série de fatores, como a estrutura do catalisador, as condições experimentais, o tempo de duração do experimento e o tipo de carga utilizada como precursora do coque depositado.

2.4.2.3 - Mecanismos de formação de coque

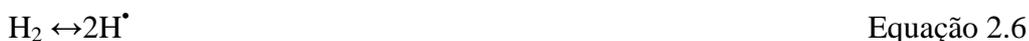
A formação de coque, principalmente no HDT de destilados médios, é um processo notadamente químico, sendo o coque um produto de reação estável nas condições operacionais típicas (GUISNET *et al.*, 2008). FURIMSKY (2007) ressalta

que, no caso do HDT de cargas pesadas, a presença de asfaltenos e resinas confere também um caráter físico ao mecanismo de formação de coque, em virtude de sua formação poder ocorrer a partir da deposição destes compostos na superfície do catalisador.

Os mecanismos de formação e deposição de coque sobre a superfície dos catalisadores de HDT são bastante complexos. FURIMSKY E MASSOTH (1999) apresentam uma revisão acerca dos diversos estudos existentes na literatura, nos quais foram propostos mecanismos para explicar a formação do coque sobre a superfície dos catalisadores de HDT, e indicam que para elucidá-los é necessária uma análise detalhada dos depósitos orgânicos sobre o catalisador.

Na literatura podem ser identificadas duas rotas principais de formação de coque: uma envolvendo a participação de radicais livres (coque térmico) e outra com a participação de carbocátions (coque catalítico). As duas rotas podem ocorrer de forma paralela, sendo a contribuição relativa de cada uma influenciada por diversos fatores relacionados às propriedades do suporte e ao tipo de compostos presentes na carga processada (FURIMSKY, 2007; DE JONG *et al.* (1994a, 1994b e 1994c).

Os radicais livres, altamente instáveis, são produzidos nas reações de craqueamento (sendo favorecidos em temperaturas elevadas) e, a menos que sejam rapidamente estabilizados (pelo hidrogênio gerado nas reações de ativação), podem se combinar e gerar moléculas maiores que levam à formação de coque. DE JONG *et al.* (1994c) desenvolveram o esquema de reações apresentado nas Equações 2.5 a 2.9 para o mecanismo de formação de coque via radicais livres (P^\bullet e H^\bullet) a partir do precursor Q, representado de forma simplificada na Figura 2.29.



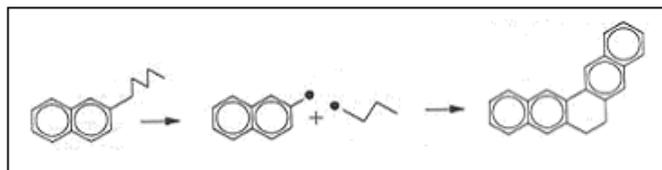


Figura 2.29 - Mecanismo simplificado para formação do coque térmico (DE JONG *et al.*, 1994a)

Um exemplo de mecanismo de formação de coque com a participação de carbocátions é apresentado na Figura 2.30. Embora este mecanismo tenha sido proposto por MAGNOUX *et al.* (2006) para catalisadores zeolíticos, FURIMSKY E MASSOTH (1999) indicam que o mesmo pode ser representativo da formação de coque em catalisadores de HDT. Espécies com características de sítios ácidos de Brønsted, presentes na fase ativa e no suporte do catalisador, podem funcionar como fontes de prótons necessários às reações (FORZATTI E LIETTI, 1999; FURIMSKY E MASSOTH, 1999; DE JONG *et al.*, 1994a e 1994b; SCARONI *et al.*, 1985).

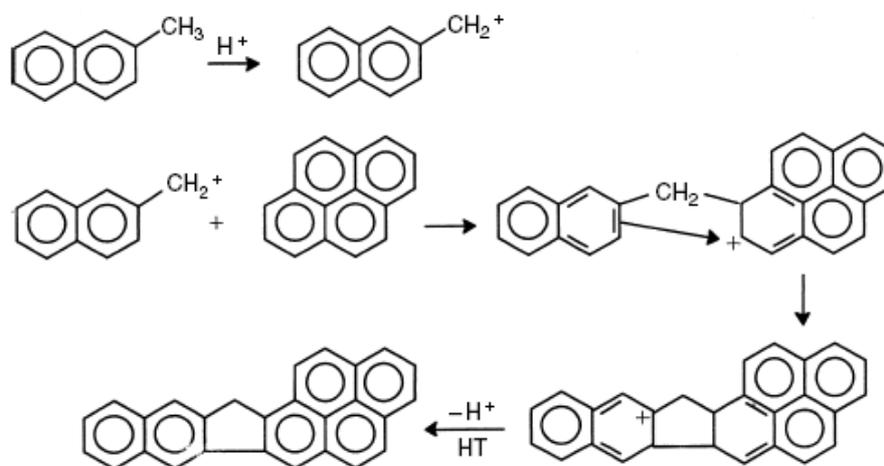


Figura 2.30 - Esquema para reações de polimerização com a participação de carbocátions para geração de coque (MAGNOUX *et al.*, 2006).

Em função das condições operacionais, reações de desidrogenação/condensação também podem contribuir para a formação de coque na superfície dos catalisadores de HDT. ABSI-HALABI E STANISLAUS (1991) indicam ser difícil identificar um mecanismo exato para a formação de coque por esta rota, em função da dificuldade em se identificar os intermediários eventualmente presentes. Assim sendo, eles sugerem o

esquema reacional apresentado na Figura 2.31 para representar de forma simplificada a formação de coque por reações de desidrogenação a partir de hidrocarbonetos leves ou pesados. Cabe notar que em função da reversibilidade da reação de hidrogenação de aromáticos, este mecanismo pode se tornar importante, principalmente na etapa de deativação acelerada quando serão utilizadas condições experimentais de elevada severidade, visando ao favorecimento da formação de coque.

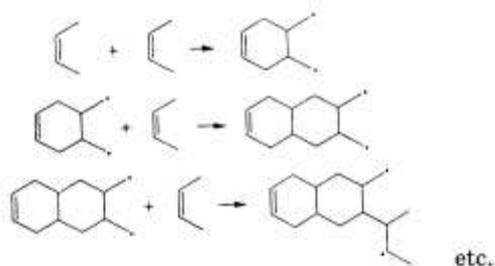


Figura 2.31 - Esquema para formação de coque a partir de reações de condensação/desidrogenação (ABSI-HALABI E STANISLAUS, 1991).

2.4.2.4 - Efeito do coque sobre a atividade catalítica

Na literatura pode ser encontrada uma série de estudos que avaliam os efeitos do coque sobre a atividade catalítica de diversas aplicações específicas, levando em conta: composição da carga (massa molar, faixa de ebulição, teor de precursores de coque), utilização de cargas industriais reais ou compostos modelo de referência, o tipo de reação de hidrogenação de interesse (HDA, HDS, HDN, HDO, HDM), o tipo de catalisador (NiMo, CoMo), a estrutura (tamanho e distribuição de poros), a forma do catalisador (moído, extrudado), etc.. Além disso, como foi exposto anteriormente, no HDT há pelo menos duas regiões operacionais distintas em termos de perda de atividade (em função da deposição de coque). Ainda de acordo com o explicado, o catalisador mantém uma parte considerável de sua atividade, apesar da rápida deposição de coque nos estágios iniciais da corrida.

DIEZ *et al.* (1990) avaliaram o impacto da deposição inicial de coque na superfície de catalisadores NiMo/Al₂O₃ (gerado por 20-72 horas a partir de precursores aromáticos). Testes posteriores de avaliação catalítica indicaram que teores de 3% m de coque reduziram em cerca de 20% a atividade das reações de HDS do benzotiofeno,

HDA do fenantreno e HDN da quinolina. Já teores de 10%*m* foram suficientes para diminuir cerca de 75% da atividade das reações de HDS e HDA, além de 95% na reação de HDN dos compostos modelos utilizados.

MUEGGE E MASSOTH (1991a e 1991b) utilizaram antraceno e gásóleo de vácuo como precursores para a geração de teores de 2-12%*m* de coque (após extração com xileno e lavagem com acetona) na superfície de catalisadores NiMo/Al₂O₃ (375°C, P_{H₂}=3,5Mpa, 2-3 dias). Posteriormente, eles avaliaram o impacto do coque depositado na atividade relativa para as reações em fase gasosa de HDS do dibenzotiofeno, HDA do naftaleno e HDN do indol (P=35atm, T=300°C para HDS e 350°C para as demais). Eles observaram que o aumento do teor de coque levou à diminuição da atividade relativa, impactando de forma aparentemente distinta as reações avaliadas, sendo o menor impacto na reação de HDA, conforme apresentado na Figura 2.32. Com base nestas observações, sugeriram a existência de sítios ativos distintos na superfície do catalisador.

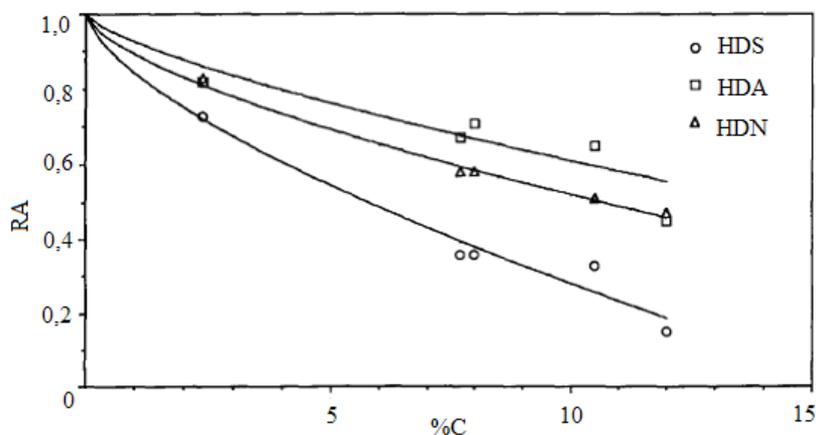


Figura 2.32 - Impacto da deposição de coque nas atividades relativas das reações de HDS, HDA e HDN (MUEGGE E MASSOTH, 1991b).

ZEUTHEN *et al.* (1994) investigaram o impacto da formação inicial de coque na atividade de HDS de um catalisador NiMo comercial (3,4%NiO; 14,3%MoO₃; 2%P), utilizando pireno como precursor de coque. Seus resultados indicaram que a quantidade de coque depositada sobre o catalisador inicialmente elevou-se de forma rápida e posteriormente de forma mais lenta, atingindo cerca de 14%*m* após 150 horas. Em relação ao impacto na atividade, verificaram que teores de coque até 5%*m* causaram

uma desativação muito pequena. Para teores superiores, observaram um decaimento exponencial na atividade de HDS, conforme reproduzido nas Figuras 2.33 e 2.34.

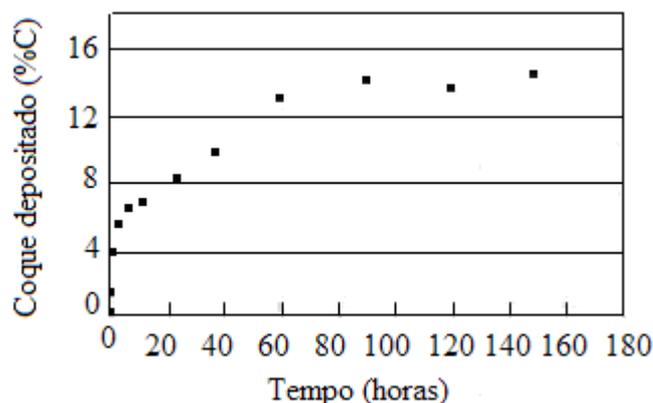


Figura 2.33 - Evolução do teor de coque depositado na superfície do catalisador em função do tempo de teste (ZEUTHEN *et al.* (1994)).

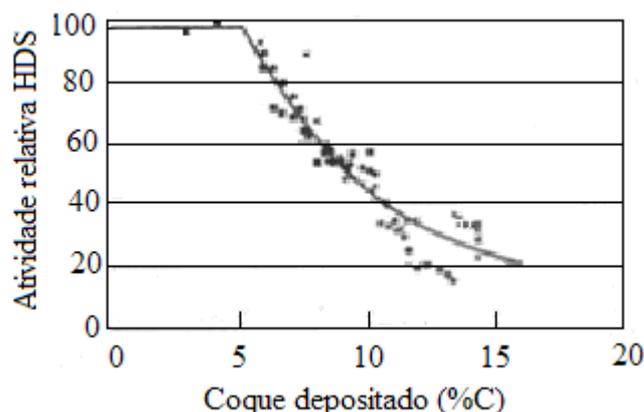


Figura 2.34 - Impacto do teor de coque na atividade relativa da reação de HDS (ZEUTHEN *et al.* (1994)).

CHU *et al.* (1994) utilizaram antraceno e betume ($d_{15,6/15,60C}=0,985$, $S=0,4\%$, $N=1,1\%$, $O=1,2\%$, $Ni=67ppm$, $PIE=237^{\circ}C$, $T_{56\%}=538^{\circ}C$) para a geração de coque na superfície de um catalisador de HDM ($NiMo/Al_2O_3$). Posteriormente eles avaliaram o impacto do coque depositado na atividade relativa para as reações em fase gasosa de HDA do naftaleno e HDN do indol. Eles também observaram a queda da atividade relativa em função do aumento do teor de coque e um menor impacto na reação de HDA. Adicionalmente, observaram uma diminuição na energia de ativação aparente para os catalisadores coqueados, conforme apresentado na Figura 2.35. Esta observação

foi associada à provável existência de sítios ativos energeticamente não uniformes. Desta forma, o coque se depositaria primeiro nos sítios com menor atividade hidrogenante e elevada energia de ativação.

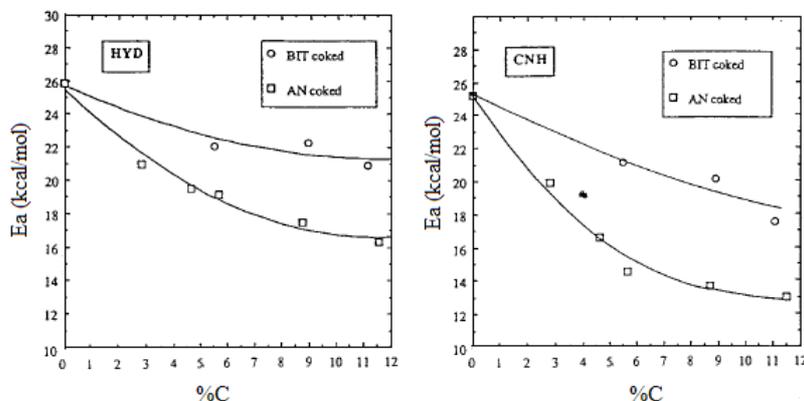


Figura 2.35 - Variação na energia de ativação aparente para os catalisadores coqueados (CHU *et al.*, 1994).

Outro estudo que também identificou o impacto diferenciado da deposição de coque nas diversas reações de hidrotreatamento foi realizado por KOYAMA *et al.* (1995). Seus resultados indicaram um maior impacto do coque na atividade das reações de HDN, seguida pela reação de HDS, sendo a reação de HDA menos impactada, conforme reproduzido na Figura 2.36. Cabe ressaltar que neste estudo foi processada uma carga que continha um significativo teor de metais (resíduo atmosférico), fazendo com que os efeitos de deposição de coque e de metais na perda de atividade tenham sido avaliados simultaneamente.

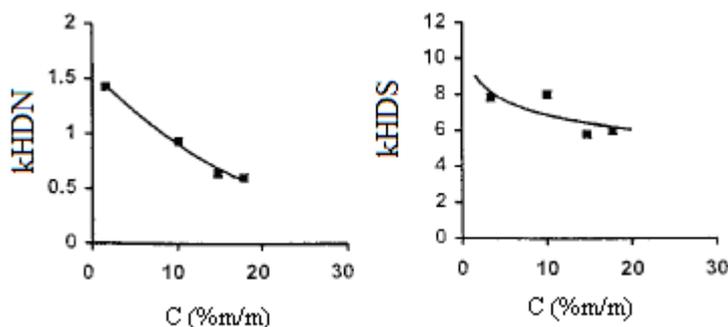
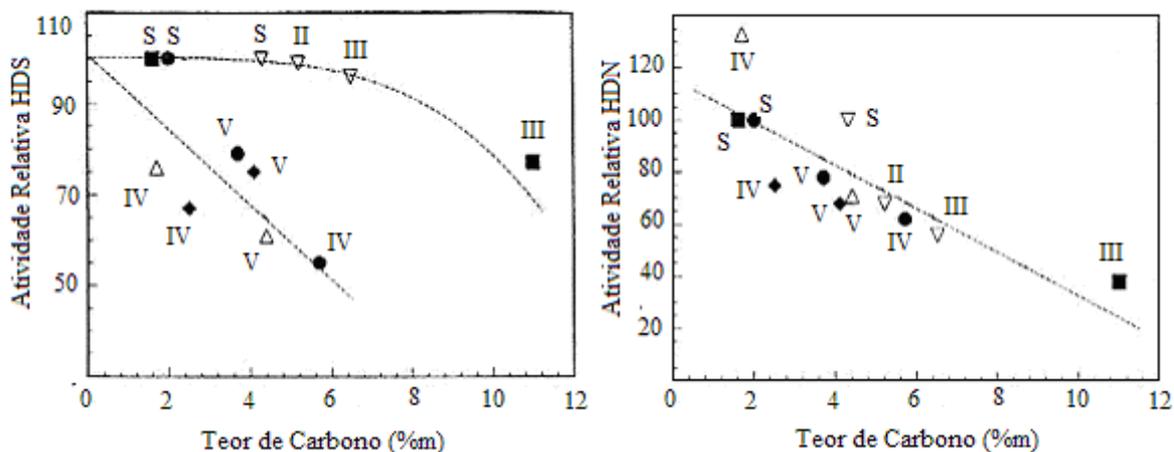


Figura 2.36 - Efeito da deposição inicial de coque na atividade das reações de HDN e HDS (KOYAMA *et al.*, 1995).

WEISSMAN E EDWARDS (1996) caracterizaram catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ e CoMo/ γ -Al₂O₃ desativados industrialmente no processamento de naftas e destilados médios e avaliaram o impacto do coque depositado na atividade catalítica. Um diferencial deste estudo foi a utilização de cargas reais, tanto na geração do coque, quanto nos experimentos de avaliação da atividade catalítica. As amostras industriais, retiradas de cestas localizadas no topo dos reatores, após 6-18 meses de campanha foram avaliadas quanto a sua atividade relativa para as reações de HDN e HDS de diesel leve. Eles observaram uma forte correlação entre a quantidade de carbono e os níveis de atividade do catalisador. Observaram também um maior impacto na atividade das reações de HDN e um impacto distinto nas reações de HDS, em função do tipo de carga processada e do tipo de coque formado (conforme apresentado anteriormente na Seção 2.4.2.3), como reproduzido na Figura 2.37. A maior desativação nas reações de HDN seria consequência da reação ocorrer em duas etapas, necessitando de acesso aos dois tipos de sítios ativos (sítios para hidrogenação e posteriormente sítios para hidrogenólise), enquanto para a reação de HDS seria necessário apenas o acesso aos sítios ativos de hidrogenólise. O efeito distinto dos tipos de coque seria função de suas diferentes densidades. Para uma mesma massa de depósito de coque, as densidades diferentes fazem com que o número de sítios ativos cobertos seja função do tipo de carga processada, com o coque menos denso (nafta) bloqueando um maior número de sítios. Esta hipótese também é suportada no fato de que os catalisadores do processamento de destilados médios praticamente não sofrem qualquer desativação para teores de até 6% m de coque, pois este, por ser muito denso, bloquearia um número de sítios insuficientes para causar uma desativação sensível. Desta forma, o coque denso afetaria comparativamente mais as reações de hidrogenação, enquanto o coque menos denso afeta de maneira equivalente a hidrogenólise nas reações de HDS e HDN.



Cargas utilizadas: (II e III) LCO; (IV) nafta pesada de coqueamento retardado; (V) nafta pesada de destilação atmosférica); (S) diesel leve de destilação atmosférica)

Figura 2.37 - Relação entre o teor de coque e a atividade catalítica relativa de HDS e HDN (WEISSMAN E EDWARDS, 1996).

Posteriormente, CHU *et al.* (1996) realizaram um estudo complementar onde o coque foi gerado a partir do processamento de betume e malteno (fração do betume), diluídos em n-heptano, em reatores de leito fixo. Foram identificados dois tipos de coque: um denominado de in-situ, solúvel em clorofórmio; e outro denominado de ex-situ, o qual permaneceu na superfície do catalisador após a extração com clorofórmio. A avaliação da atividade residual dos catalisadores coqueados revelou impactos distintos devido aos dois tipos de coque. Os catalisadores que não foram submetidos ao pré-tratamento com extração por clorofórmio, apresentaram elevada perda de superfície específica, provavelmente associada ao bloqueio de parte dos poros da estrutura do catalisador. Já os catalisadores submetidos ao pré-tratamento não revelaram alterações significativas em suas propriedades texturais, com a perda de atividade (após serem novamente sulfetados) sendo associada ao recobrimento dos sítios ativos. Os diferentes tipos de coque afetaram de forma distinta a perda de atividade catalítica das reações de hidrogenação do naftaleno e hidrogenólise do indol. A presença apenas de coque insolúvel em clorofórmio afetou de forma menos significativa a reação de hidrogenação, enquanto a presença do coque solúvel apresentou efeito oposto, conforme apresentado na Figura 2.38.

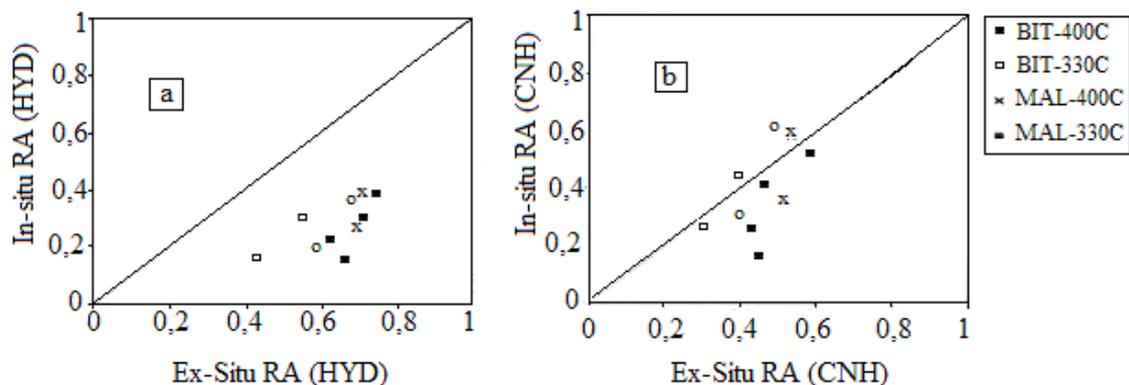


Figura 2.38 - Comparação do impacto dos dois tipos de coque na atividade relativa (CHU *et al.*, 1996)

MASSOTH (1997) realizou estudo para tentar explicar a queda na energia de ativação em função do aumento do teor de coque depositado, observada por CHU *et al.* (1994). Ele representou a superfície catalítica de forma não uniforme, com energias de ativação variáveis para os sítios ativos, segundo uma curva de distribuição normal. Seus resultados indicaram que os sítios menos energéticos (18-22kcal/mol) concentram a maior parte da atividade, apesar de estarem presentes em menor quantidade, enquanto os sítios altamente energéticos (acima de 25kcal/mol) representam uma pequena parcela da atividade, apesar de presentes em maior quantidade, como pode ser verificado na Figura 2.39. Adicionalmente, apontou que a distribuição dos sítios ativos para as reações de hidrogenação e hidrogenólise é aparentemente distinta, implicando na existência de sítios ativos diferentes para estas reações.

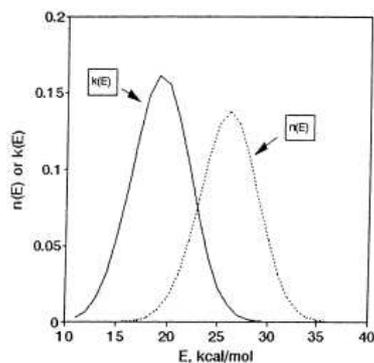


Figura 2.39 - Distribuição do número de sítios e das constantes de taxa de reação em função da energia de ativação (MASSOTH, 1997)

DONG *et al.* (1997) compararam o impacto do teor de coque depositado sobre a atividade de catalisadores de CoMo/Al₂O₃. O coque foi gerado a partir de gasóleo de vácuo em reatores autoclave, por períodos de 8 a 24 horas, entre 280°C e 370°C. Testes de atividade catalítica para as reações de hidrogenação do naftaleno e hidrogenólise do indol foram conduzidos em reator de leito fixo (0,5g de catalisador diluído com inerte), com fluxo descendente, em fase gasosa, com pressão parcial de H₂ de 35 atm. Os resultados de atividade relativa indicam um maior impacto para teores crescentes de coque, com a reação de hidrogenação aparentemente sendo menos afetada do que a hidrogenólise, de acordo com a Figura 2.40.

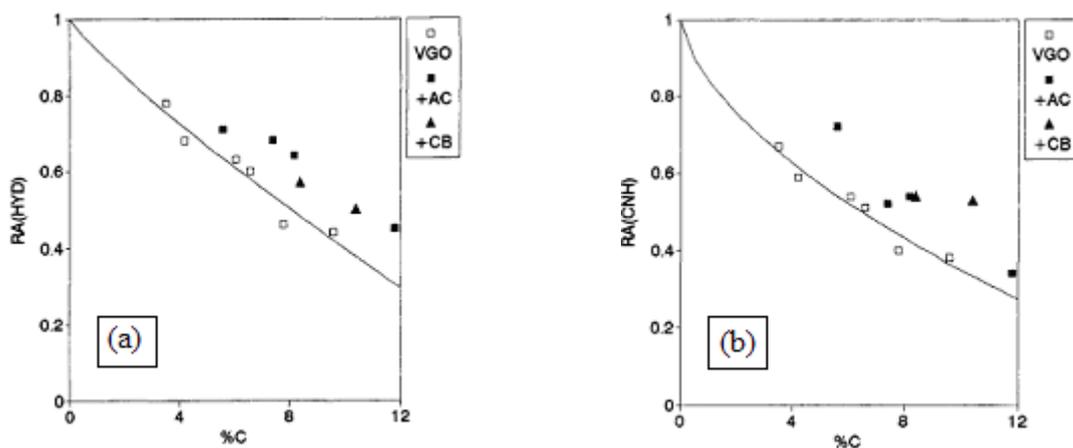


Figura 2.40 - Impacto do teor de coque na atividade relativa da reação de hidrogenação do naftaleno (a); e hidrogenólise do indol (b) (DONG *et al.*, 1997).

2.4.2.5- Modelagem cinética da deposição de coque

A atividade dos catalisadores ao longo do processo de desativação é normalmente expressa em termos de atividade relativa (em base volumétrica ou mássica), onde se compara a taxa de reação atual em relação à taxa de reação inicial (catalisador virgem). Para a modelagem do efeito do coque na atividade, tradicionalmente os estudos cinéticos assumem uma superfície energeticamente uniforme para os catalisadores de HDT. Segundo estes modelos, todos os sítios ativos possuem a mesma propensão à deposição de coque e a energia de ativação é mantida constante para os sítios que não são afetados, uma vez que esta não depende do número de sítios disponíveis. Estes modelos assumem que a deposição de coque desativa por

completo os sítios ativos, não afetando a energia de ativação dos demais sítios (não coqueados). Assim sendo, a perda de atividade ocorre como consequência da redução do número de sítios ativos disponíveis para as reações de HDT (MASSOTH, 1997).

GUISNET *et al.* (2008) e FROMENT E BISCHOFF (1990) destacam que modelos cinéticos para a formação do coque podem ser desenvolvidos, considerando três tipos de reações:

- Reações competitivas ou em paralelo: coque se forma a partir da transformação dos reagentes;
- Reações sucessivas ou em série: coque se forma a partir de transformações dos produtos;
- Reações mistas: coque se forma a partir de transformações alternadas dos produtos e reagentes.

Para verificar qual o tipo de reação é predominante no processo, os autores indicam a análise do perfil de concentração de coque nas partículas e ao longo do reator. Caso o perfil de concentração de coque seja decrescente, tanto em direção ao interior dos poros como no sentido do fluxo do reator, o coque deve estar se formando em paralelo à reação principal. Caso o perfil seja ascendente, o mecanismo em série deve dominar o processo.

Dentre os diversos trabalhos encontrados na literatura a respeito do desenvolvimento de modelos para representar a desativação por deposição de coque em catalisadores de HDT, podem ser identificadas duas abordagens distintas: uma fenomenológica, com foco nos mecanismos de reação, que busca expressar a desativação em função do teor de coque depositado no catalisador; e outra empírica, que busca modelar a desativação em função do tempo de processamento, não necessitando da caracterização do coque.

Na literatura é citado o estudo realizado por Voorhies na década de 40 como pioneiro na modelagem da desativação por coque (GUISNET, 2008; FURIMSKY E MASSOTH, 1999). Neste estudo foi proposto um modelo bastante simplificado, reproduzido na Equação 2.10, para representar o teor de coque sobre a superfície do catalisador em função do tempo.

$$C_0 = A.t^n \quad \text{Equação 2.10}$$

onde, C_0 é a quantidade de coque no catalisador no tempo t e os parâmetros A e n são obtidos experimentalmente para cada sistema.

Embora este modelo tenha sido originalmente desenvolvido para catalisadores de craqueamento e, portanto não se ajustando bem à desativação no processo de HDT (pois no FCC as partículas são muito menores e o tempo de contato é muito mais curto), o mesmo possui um grande valor histórico. Sua adaptação para o HDT, gerando a Equação 2.11, foi utilizada em diversos estudos para determinar a ordem de reação da desativação por coque em reações de HDS, HDN, HDA e HDM (MAITY *et al.*, 2004; CHEN E HSU, 1997; CHEN *et al.*, 1990).

$$X_t = X_0.exp(-bt^n) \quad \text{Equação 2.11}$$

onde X_t é a conversão no tempo t ; X_0 , a conversão inicial; b , a constante de desativação; e n , a ordem de reação.

YAMAMOTO *et al.* (1988) desenvolveram um modelo para expressar a atividade relativa do catalisador, incorporando a desativação por coque, em função do teor de carbono depositado na partícula, representado pelas Equações 2.12-14. A partir dos resultados de testes de atividade catalítica com compostos modelos, apontaram a ocorrência de mecanismos distintos de desativação para as reações de HDS, HDO e HDN, sugerindo a existência de sítios distintos para estas reações. Foram obtidos teores de 5-20% m de coque, com os valores máximos acarretando em desativação praticamente completa, evidenciando que o coque não se depositava de forma homogênea sobre os poros, pois esta quantidade de coque corresponderia a apenas 25% do volume de poros do catalisador.

$$RA = 1 - a.(\%C)^b \quad \text{Equação 2.12}$$

onde RA é a atividade relativa do catalisador, dada por:

$$1 - RA = \Theta_c = 1 - \frac{k}{k_0} \quad \text{Equação 2.13}$$

onde k é a constante da taxa de reação para o catalisador desativado, dada por:

$$k = k_0(1 - \Theta_c) \quad \text{Equação 2.14}$$

sendo k_0 a taxa de reação do catalisador virgem; Θ_c , a fração dos sítios ativos cobertos por coque; %C, o teor de coque no catalisador; e a e b , parâmetros do modelo.

Este modelo na forma de lei de potência foi utilizado em diversos estudos com compostos modelo para representar o decaimento da atividade relativa, tendo apresentado bons ajustes aos dados experimentais. Na Tabela 2.9 são apresentados valores obtidos para os parâmetros a e b em alguns estudos disponíveis na literatura.

Tabela 2.9 - Resultados disponíveis na literatura para a estimação dos parâmetros do modelo proposto por YAMAMOTO *et al.* (1988).

Catalisador	Teores de fase ativa (%m)	Reação Estudada	A	b
NiMoP (MUEGGE E MASSOTH, 1991b)	2,8%Ni, 10,1%Mo 2,2%P	HDS do dibenzotiofeno	3,29	0,66
		hidrogenação do naftaleno	2,05	0,72
		hidrogenólise do indol	2,15	0,65
NiMo (DONG <i>et al.</i> , 1997)	0,8%Ni 6,2%Mo	hidrogenação do naftaleno	0,083	0,863
		hidrogenólise do indol	0,160	0,608
CoMo (CHU <i>et al.</i> , 1996)	3,4%Co 14%Mo	hidrogenação do naftaleno	0,088	0,84
		hidrogenólise do indol	0,22	0,55

FROMENT E BISCHOFF (1990) desenvolveram uma metodologia clássica para previsão da desativação por coque, adotando a abordagem fenomenológica, modelando a desativação em função do teor de coque presente no catalisador. De acordo com essa metodologia, consideraram o modelo II de deposição de coque (recobrimento dos sítios ativos, sem bloqueio dos poros) e trataram a formação de coque como uma reação competitiva em relação à principal, segundo o esquema reacional representado pelas Equações 2.15 a 2.18.

⇒ Reação principal:

i) Adsorção do reagente A no sítio ativo, formando o intermediário AS:



ii) Formação do produto BS adsorvido no sítio ativo:



iii) Dessorção do produto B, regenerando o sítio:



⇒ Formação de coque em paralelo à reação principal

iv) Em paralelo, um precursor de coque deposita-se no sítio:



Utilizando uma cinética do tipo Langmuir-Hinselwood-Hougen-Watson (LHHW), considerando-se a etapa limitante como sendo a reação na superfície, chegaram à expressão para a taxa de reação representada na Equação 2.19.

$$r = \frac{k_r C_t K_A \varphi_A (C_A - \frac{C_B}{K})}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad \text{Equação 2.19}$$

onde φ_A é a função de desativação, representando o número de sítios ainda ativos no catalisador, dada pela Equação 2.20.

$$\varphi_A = \frac{(C_t - C_{AS^*})}{C_t} \quad \text{Equação 2.20}$$

onde C_t é o número total de sítios ativos do catalisador.

Associando o teor de coque presente no catalisador (C_C) ao valor de C_{AS^*} , eles relacionaram φ_A empiricamente à desativação do catalisador, através de duas expressões representadas nas Equações 2.21 e 2.22.

$$\varphi_A = \exp(-\alpha C_C) \quad \text{Equação 2.21}$$

$$\varphi_A = (1 + \alpha C_C)^{-1} \quad \text{Equação 2.22}$$

No entanto, segundo os autores, uma modelagem rigorosa deve considerar simultaneamente que a própria reação de coqueamento também passa por um processo de desativação, podendo ser representados abaixo nas Equações 2.23 e 2.24.

$$r_c = \frac{k_c C_t K_A \varphi_C C_A}{1 + K_A C_A + K_B C_B} \quad \text{Equação 2.23}$$

$$\varphi_C = \frac{(C_t - C_{C^s})}{C_t} \quad \text{Equação 2.24}$$

FROMENT E BISCHOFF (1990) acreditam que a abordagem empírica é mais utilizada por tornar mais simples a derivação de modelos para a ordem de reação da desativação, a partir da qual se busca uma interpretação do mecanismo. Uma das críticas a esta abordagem é só ser estritamente válida para as condições operacionais em que foi determinada, dada a sua natureza empírica. Exemplos das expressões mais utilizadas para as funções de desativação são apresentados na Tabela 2.10.

Tabela 2.10 - Exemplos de expressões empíricas associadas à desativação
(FROMENT E BISCHOFF, 1990)

$\varphi(t)$	$-d\varphi/dt$
$\varphi = 1 - \alpha t$	α
$\varphi = \exp(-\alpha t)$	$\alpha \varphi$
$\varphi = (1 + \alpha t)^{-1}$	$\alpha \varphi^2$

Outro exemplo de estudo que utiliza a modelagem fenomenológica foi realizado por DE JONG (1994b) para a cinética da formação de coque durante o HDT de gás-óleo de vácuo. Considerando as duas fontes de formação de coque, térmico e catalítico (DE JONG, 1994a), obtiveram bons resultados na predição dos efeitos da temperatura e

relação H₂/carga. Para a taxa de deposição catalítica, foi utilizada uma expressão cinética do tipo LHHW, dada pela Equação 2.25.

$$R_c = \frac{k_c K_{ads} C_q}{1 + K_{ads} C_q} \quad \text{Equação 2.25}$$

sendo C_q a concentração do precursor de coque; K_{ads} , a constante de equilíbrio de adsorção do precursor; e k_c , a constante da taxa dependente da concentração de coque no catalisador, segundo a Equação 2.26.

$$k_c = k_{c,0} \left(1 - \frac{D}{D_{max}} \right) \quad \text{Equação 2.26}$$

onde D é a quantidade de coque depositada; e D_{max} é a quantidade máxima estimada pela extrapolação da curva do estado estacionário para o tempo zero (o que implica que o coque catalítico é depositado nos estágios iniciais).

A Equação 2.27 representa a taxa de produção do coque por via térmica.

$$R_t = k_t C_q^2 / P_{H_2} \quad \text{Equação 2.27}$$

A taxa total de deposição de coque é dada pela soma das duas parcelas, resultando na Equação 2.28.

$$R = R_c + R_t \quad \text{Equação 2.28}$$

Recentemente, MAITY *et al.* (2004) estudaram o impacto da deposição de coque na atividade de catalisadores NiMo/ γ -Al₂O₃ e CoMo/ γ -Al₂O₃ para as reações de HDT, processando uma mistura de petróleo pesado Maya com nafta (50/50%*m*), em leito fixo (380°C, 5,4Mpa, LHSV=1,0h⁻¹). Utilizando o modelo de Voorhies modificado para o ajuste aos dados experimentais, os autores observaram diferenças de comportamento na perda de atividade (atribuída principalmente à deposição de coque) em função do tipo

de catalisador (devido às propriedades texturais distintas) e para cada reação estudada (HDM, HDS, HDN e HDA), conforme representado na Figura 2.41.

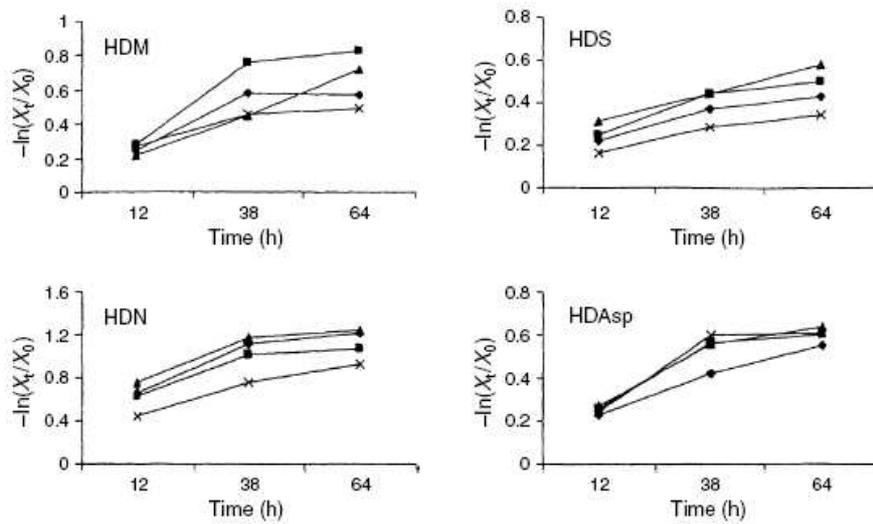


Figura 2.41 - Aplicação do modelo de Voorhies modificado para ajuste de dados de desativação de catalisadores de HDT (MAITY *et al.*, 2004).

2.5 - DESATIVACÃO ACELERADA EM CATALISADORES DE HDT

Foram apresentados e discutidos nas seções anteriores, os diversos mecanismos de desativação que podem afetar o desempenho dos catalisadores de HDT, tendo a revisão bibliográfica apontado claramente que a deposição de coque constitui o principal fator neste processo. Do exposto, verifica-se que a escala de tempo envolvida na manifestação do fenômeno é muito longa para a reprodução em escala piloto, cuja filosofia exige testes de curta duração, com elevada repetibilidade. Desta forma, a alternativa viável que surge é estudar o fenômeno da desativação por coque através da realização de testes de desativação acelerada. Nestes testes, através do aumento da severidade das condições operacionais, busca-se alcançar em um curto intervalo de tempo, níveis de desativação compatíveis com os de final de campanha das unidades industriais. A realização de testes de desativação acelerada encerra alguns desafios técnicos, para que se consiga reduzir a escala de tempo dos experimentos e ainda manter os fenômenos representativos presentes na unidade industrial. Para viabilizar a redução da escala de tempo mediante a severização das variáveis operacionais, torna-se necessário um conhecimento profundo do fenômeno, a fim de verificar quais destas variáveis são efetivamente importantes e qual o seu efeito no processo. Para tornar o teste representativo, deve-se buscar algum parâmetro que permita a avaliação da similaridade com o fenômeno na escala industrial. A escolha deste parâmetro de amarração envolve um estudo detalhado do cenário, de forma a conseguir identificar dentre as notórias diferenças inerentes às escalas dos experimentos (tamanho e tempo) algum ponto em comum que permita inferir a existência de similaridade entre as escalas. Potenciais candidatos podem ser a caracterização dos produtos gerados, servindo de indicativo dos níveis de atividade dos catalisadores, bem como o desempenho (atividade catalítica residual) e a caracterização dos catalisadores coqueados, mediante a comparação de suas propriedades texturais e a caracterização e quantificação do coque formado.

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica do estado da arte a respeito de estudos de desativação acelerada de catalisadores de HDT por deposição de coque. Cabe notar que embora existam alguns trabalhos disponíveis acerca do estudo de mecanismos gerais de desativação, quando se trata de desativação acelerada são

escassos os trabalhos disponíveis na literatura, independente do tipo de processo. Quando se restringe ainda mais a busca, limitando-se aos catalisadores de HDT e ao mecanismo de desativação por deposição de coque, dadas a especificidade e a complexidade do tema, os trabalhos tornam-se ainda mais raros, principalmente quando se consideram o emprego de cargas reais e condições operacionais severas, efetivamente representativas do processamento industrial.

Uma discussão geral sobre métodos de avaliação de desativação de catalisadores em escala de laboratório foi apresentada por PERNICONE (1985). Neste estudo são discutidos alguns aspectos fundamentais acerca do contexto geral de testes de desativação acelerada, aplicáveis a quaisquer tipos de processo (e não especificamente aos catalisadores de HDT). O autor ressalta a real necessidade de dispor de mecanismos confiáveis, que permitam estimar a desativação do catalisador, a partir de testes realizados em plantas piloto, situando esta informação como tão importante quanto às referentes aos níveis de atividade inicial. No entanto, ele coloca que há grandes dificuldades de obter medidas absolutas a partir de tais testes, sinalizando que, por outro lado, há boas chances de obter medidas relativas, comparativas ao desempenho de catalisadores de referência que podem ser bastante úteis.

WEISSMAN E EDWARDS (1996) como parte do seu estudo sobre a caracterização de catalisadores desativados industrialmente, realizaram um teste de desativação acelerada, em condições propícias para a deposição de coque, a fim de comparar seus resultados com os obtidos para amostras descarregadas dos reatores industriais após tempos de campanha variando entre seis e dezoito meses. Foram realizados dois experimentos em planta piloto com reator de 2,5cm, leito fixo, processando LCO ($d_{20/4^{\circ}\text{C}}=0,9$; $S(\%m)=2,3-3,6$; $N(\text{ppm})=440-570$; Aromáticos(%v)=70-77). O experimento de desativação acelerada utilizou catalisador NiMo, tendo sido conduzido em condições severas ($P=83\text{bar}$; $LHSV=4,8\text{h}^{-1}$; $H_2/HC=432\text{NL/L}$ e $T=400^{\circ}\text{C}$), com duração de 255 horas. O segundo experimento consistiu em um teste de longa duração (144 dias), com catalisador CoMo, em condições típicas do processamento industrial ($P_{H_2}=50\text{bar}$; $LHSV=0,6/1,2/1,8\text{h}^{-1}$; $H_2/HC\sim 650\text{NL/L}$ e $T=332/357/374^{\circ}\text{C}$). Os autores realizaram uma extensa caracterização dos catalisadores gerados, incluindo: determinação dos teores de nitrogênio e carbono por pirólise, análise de propriedades texturais, microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), difração

de Raios-X e ressonância magnética nuclear de C^{13} em estado sólido (CP/MAS RMN ^{13}C). O impacto na perda de atividade foi determinado através da determinação da atividade relativa para as reações de HDN e HDS de diesel leve em condições representativas da operação das unidades industriais. Os resultados são apresentados de forma resumida nas Tabelas 2.11 a 2.13.

Tabela 2.11 - Resumo da caracterização das propriedades texturais dos catalisadores desativados industrialmente e em planta piloto (WEISSMAN E EDWARDS, 1996).

Amostra	Sup. Específica (m ² /g)	Volume de poros (cm ³ /g)	Diâmetro Médio (Å)
NiMo virgem	165	0,36	87
NiMo referência	121	0,24	80
NiMo piloto desat.acelerada	111	0,19	69
NiMo industrial	156	0,23	59
CoMo virgem	217	0,47	86
CoMo referência	150	0,31	83
CoMo piloto longa duração	170	0,34	89
CoMo industrial	160	0,27	67

Tabela 2.12 - Resumo da caracterização dos depósitos gerados na desativação industrial e em planta piloto (adaptada de WEISSMAN E EDWARDS, 1996).

Amostra	N (%m)	C (%m)	C aromáticos RMN C^{13} (%)	C arom.conjugados RMN C^{13} (%)
NiMo referência	0,24	1,6	29	22
NiMo piloto desat.acelerada	0,34	8,7	83	40
NiMo industrial	0,20	11,0	86	51
CoMo referência	0,20	4,3	32	18
CoMo piloto longa duração	0,15	5,2	--	--
CoMo industrial	0,28	6,5	83	51

Tabela 2.13 - Perdas de atividade para as reações de HDN e HDS após desativação industrial e em planta piloto. (adaptada de WEISSMAN E EDWARDS,1996).

Amostra	Δk_{HDS} (%)	Δk_{HDN} (%)
NiMo piloto desat.acelerada	33	62
NiMo industrial	23	62
CoMo piloto longa duração	1	32
CoMo industrial	4	44

Em relação ao possível impacto do mecanismo de desativação por modificações estruturais, as análises de difração de Raios-X não revelaram alterações estruturais de nenhuma natureza nas amostras desativadas industrialmente ou em planta piloto. Os resultados de HRTEM para as amostras desativadas industrialmente sinalizaram um processo de envelhecimento do catalisador, fruto da exposição a elevadas temperaturas por um longo período de tempo. Foi observada uma alteração no grau de organização da estrutura cristalina, revelando a presença de uma menor quantidade de cristais de MoS_2 , com um maior grau de ordenação e menor número de defeitos em relação aos catalisadores virgens. No entanto, estas pequenas modificações estruturais observadas não foram compatíveis com os níveis de perda de atividade identificados. A amostra submetida ao teste de desativação acelerada apresentou resultados semelhantes aos da amostra de catalisador virgem.

Em relação aos demais resultados, os autores consideraram similares os resultados obtidos no teste de desativação acelerada e na corrida industrial com o catalisador NiMo em termos de perda de atividade catalítica, porosimetria e deposição de carbono. A manutenção do formato das curvas de adsorção/dessorção de N_2 , apresentando ligeiro deslocamento da curva de histerese típica destes catalisadores, devido à redução do volume de poros, indicou que a deposição de coque ocorreu de forma uniforme no interior dos poros nas duas escalas. Com estes resultados, os autores confirmaram que o principal mecanismo de desativação nas duas escalas foi a deposição de coque, por supressão dos sítios ativos. A pequena variação obtida nos valores de energia de ativação aparente para as reações de HDS e HDN, após a desativação em ambas as escalas, indicou que a perda de atividade ocorreu devido à supressão de parte dos sítios ativos.

Embora os autores tenham considerado similares os resultados de caracterização analítica dos catalisadores desativados de forma acelerada e industrialmente, algumas diferenças podem ser notadas a partir dos resultados apresentados nas Tabelas 2.11 a 2.13. As propriedades texturais aparentemente foram mais impactadas na escala piloto, tendo sido observadas maiores reduções na superfície específica e no volume de poros. A quantidade de carbono depositada na superfície do catalisador desativado industrialmente também foi significativamente superior à obtida no teste de desativação acelerada, embora a composição do coque tenha sido realmente semelhante. Em relação à perda de atividade, o impacto na reação de HDS na desativação acelerada foi ligeiramente superior, não apresentando boa correlação com os demais resultados disponíveis no estudo (não apresentados aqui). No entanto, para a reação de HDN, nota-se que, apesar das diferenças relatadas na caracterização do coque depositado na superfície dos catalisadores, o impacto na atividade catalítica foi idêntico nas duas escalas de desativação.

TANAKA *et al.* (1998) desenvolveram um estudo no qual foram realizados testes de desativação acelerada em planta piloto com o objetivo de avaliar a importância relativa dos diversos mecanismos de desativação, com ênfase na averiguação da desativação por modificações estruturais. Para isto, avaliaram catalisadores do tipo CoMo/ γ -Al₂O₃ desativados em planta piloto após o processamento de diesel leve (DL), gásóleo de vácuo (GOP) e uma mistura deste com resíduo atmosférico (GOP+RAT), mesma carga utilizada na unidade que gerou a amostra desativada industrialmente. Os testes em planta piloto envolveram duas metodologias de desativação acelerada, descritas na Tabela 2.14. Além disso, com o objetivo de avaliar de forma independente os efeitos das modificações estruturais e dos depósitos de coque, em cada metodologia foi realizado um teste em branco no qual o catalisador era submetido somente à circulação de uma corrente gasosa composta por 5% H₂S e 95% de H₂ a uma vazão de 3NI/h, sem a circulação de carga, nas mesmas condições reacionais.

Tabela 2.14 - Condições aplicadas nos testes realizados por TANAKA *et al.* (1998)

Metodologia	T(°C)	Tempo (h)	LHSV (h ⁻¹)	H ₂ /Hc (NI/l)	P(kgf/cm ²)
I	420	500	2,0	300	58
II	360	30	2,0	300	58

Após o teste de desativação, cada amostra foi submetida a um teste de avaliação da atividade catalítica para as reações de HDS do dibenzotiofeno e hidrogenação do 1-metil-naftaleno, cujos resultados indicaram os impactos do tipo de carga processada e da severidade das condições operacionais. Como esperado, o impacto na atividade foi maior nos testes da metodologia I e para o processamento de cargas mais pesadas. Dentre os resultados da caracterização dos catalisadores coqueados, reproduzidos na Tabela 2.15, a comparação entre as amostras desativadas em planta piloto, indica os efeitos do aumento da severidade e do tipo de carga processada sobre a desativação. Os testes da metodologia I geraram amostras com maiores teores de coque, com uma composição muito mais aromática e tiveram suas propriedades texturais mais afetadas. Em relação ao efeito da natureza da carga, os autores verificaram nítidas diferenças associadas à adição do resíduo atmosférico, em termos de teores de coque e metais e da composição do coque, principalmente para a metodologia I.

Tabela 2.15 - Caracterização dos catalisadores utilizados por TANAKA *et al.* (1998)

Metodologia	carga	Superfície específica (m ² /g)	Volume poros (cm ³ /g)	C (%m)	C aromáticos RMN C ¹³ (%)
I	GOP+RAT	123	0,32	19,0	84,7
I	GOP	146	0,41	12,1	61,3
I	DL	151	0,41	11,2	68,4
II	GOP+RAT	152	0,44	8,9	21,8
II	GOP	160	0,47	6,3	24,8
II	DL	164	0,53	3,8	20,6
industrial	GOP+RAT	152	0,35	7,9	49,0

Ao compararem as amostras geradas em planta piloto com a amostra industrial, verificaram que a metodologia utilizada não gerou amostras bem representativas. Os resultados analíticos da amostra industrial, ora se assemelham aos das amostras obtidas na metodologia II (superfície específica, teor de coque), ora aos da metodologia I (volume de poros). Por outro lado, a composição do coque gerado industrialmente foi

bastante distinta da obtida em planta piloto, não revelando uma natureza predominantemente aromática (metodologia I) ou alifática (metodologia II).

Em relação às modificações estruturais, os autores não observaram o efeito de carga de forma evidente, mas apenas o efeito do tempo de reação, visto que as amostras retiradas do reator industrial apresentaram densidade de cristais muito maior, indicando que o aumento do tempo de campanha favoreceria a agregação do MoS₂. No entanto, concluíram que este crescimento da estrutura dos cristais não seria suficiente para resultar em uma parcela significativa no processo de desativação.

A partir da observação da relação entre o teor de carbono e a atividade catalítica para a reação de hidrogenação, apresentada na Figura 2.42, concluíram que a deposição de coque foi o principal mecanismo de desativação durante os testes de desativação acelerada. Corroborou fortemente para esta conclusão o fato do resultado obtido para o catalisador comercial revelar-se consistente com este comportamento.

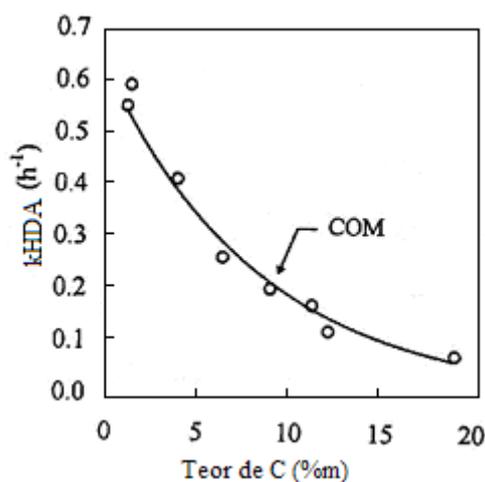


Figura 2.42 - Correlação entre o teor de coque e atividade catalítica obtida por TANAKA *et al.* (1998).

Uma análise crítica sobre o estudo de TANAKA *et al.* (1998) revela uma distinção enorme entre os dois conjuntos de condições operacionais, no que tange à severidade dos testes de desativação. Se, por um lado, na metodologia I foi utilizada uma temperatura muito elevada por um tempo consideravelmente longo, por outro lado as condições da metodologia II são bastante brandas. Embora os autores tratem ambas as metodologias como de desativação acelerada, na prática só a primeira deveria ser assim considerada. A segunda metodologia parece ter sido utilizada como uma forma de

avaliar a rápida desativação inicial do catalisador. Além disso, a própria escolha das condições da metodologia I parece não ser a mais adequada. A manutenção de valores muito altos de temperatura por um período de tempo aparentemente excessivo para os padrões da escala piloto parece ter acelerado de forma excessiva a deposição do coque e o seu envelhecimento, o que se refletiu na comparação da caracterização do material depositado com o presente na amostra industrial. Uma informação aparentemente importante, minimizada pelos autores, é que a desativação parece ter afetado de maneira distinta as reações de HDS e HDA. Após a desativação, as atividades relativas obtidas para a reação de HDA foram cerca de 40% das originais, enquanto que na reação de HDS 80% da atividade original foi preservada.

Outros trabalhos que avaliaram a desativação acelerada de catalisadores de HDT em escala piloto foram realizados por GAMEZ *et al.* (2000, 2005). Nestes trabalhos os autores buscaram avaliar a importância relativa do mecanismo de desativação por modificações estruturais, texturais e/ou de composição da fase ativa dos catalisadores. Para isso, desativaram catalisadores CoMo/ γ -Al₂O₃ em planta piloto (100ml de catalisador) e compararam seus desempenhos com catalisadores desativados industrialmente, através da realização de testes de atividade catalítica para reações de HDS de diesel (S=1,32%; PFE=383°C).

Os autores não fornecem maiores detalhes acerca das condições experimentais dos testes de desativação em plantas piloto, nem do histórico das condições operacionais para os catalisadores obtidos em unidades industriais. São informadas apenas as durações dos experimentos, sendo uma semana para o teste em branco e de 60-90 dias para os testes de desativação em planta piloto, bem como de seis e treze meses para as amostras industriais. Os resultados dos testes de avaliação catalítica indicaram que os níveis de desativação obtidos em escala piloto (12 e 20°C) foram compatíveis com os obtidos industrialmente (15 e 30°C), com base no aumento de temperatura necessário para que o catalisador torne a apresentar a mesma atividade catalítica inicial.

A análise elementar do coque presente nos catalisadores desativados apresentada na Tabela 2.16 levou os autores a observar que os teores obtidos em todas as amostras foram próximos, indicando apenas um leve aumento, à medida que a severidade dos testes foi incrementada. Mesmo a amostra de referência, que não foi submetida à etapa

de desativação, apresentou teor de coque razoável (evidenciando a deposição inicial rápida de coque característica do fenômeno industrial). Porém, este aumento não foi proporcional à perda de atividade.

Tabela 2.16 - Caracterização dos catalisadores coqueados (GAMEZ *et al.*, 2000 e 2005).

Amostra	Perda de atividade (°C)	C (%m)	V (%m)	Relação H/C	C aromático (%)	Superfície específica (m ² /g)	Volume poros (cm ³ /g)
Piloto-1	---	7,0	0,002	3,1	20	230	0,36
Piloto-2	12	8,6	0,009	2,3	60	220	0,32
Piloto-3	20	9,6	0,012	2,2	60	198	0,29
Industrial-1	15	9,4	0,041	1,8	68	173	0,28
Industrial-2	30	8,8	0,630	1,8	70	178	0,32

Com o auxílio de técnicas de RMN do C¹³ em estado sólido, verificaram que, apesar dos teores de coque semelhantes, as composições diferiram de forma significativa entre as amostras. O maior tempo de duração dos experimentos causou redução na relação H/C, indicando que a estrutura do coque se modificou, passando de predominantemente alifática para aromática. Os autores não observaram dependência entre a desativação e o teor de coque depositado na superfície, mas sim com o teor de carbonos aromáticos. Este comportamento levou os autores a proporem um modelo no qual o coque interage preferencialmente com a fase ativa, e não com o suporte.

A análise das propriedades texturais indicou a ocorrência de pequenas alterações ao longo da desativação, quando se comparam as alterações texturais observadas na amostras dos testes em escala piloto e industrial. Os autores observaram que a maior duração dos testes de desativação conduziu a um pequeno aumento no valor do raio médio dos poros. Nas amostras oriundas da refinaria, observou-se uma diminuição maior na superfície específica; no entanto, esta não foi acompanhada de redução equivalente no volume de poros. Em relação às modificações estruturais, a aplicação de técnicas de HREM indicou que os catalisadores submetidos aos testes industriais passaram por um pequeno processo de sinterização, resultando em uma ligeira aglomeração dos cristalitos, dado o maior comprimento médio para os cristalitos de

MoS₂. No entanto, assim como nos estudos anteriores, verificou-se que estas alterações texturais e estruturais não são suficientes para explicar a elevada perda de atividade verificada nos testes de atividade catalítica. Desta forma, concluíram que o principal mecanismo de desativação para os catalisadores de HDT é a deposição de coque e, adicionalmente, que a composição do coque formado possui efeito significativo na desativação, independentemente do teor de coque.

A análise crítica deste estudo fica comprometida pela pouca quantidade de informações disponíveis acerca das condições operacionais. Porém, admitindo-se que as condições operacionais dos testes de desativação acelerada tenham sido representativas da desativação industrial, visto que produziram graus de desativação semelhantes, podem ser traçados alguns comentários.

Tentando buscar uma relação entre o teor de coque depositado e a perda de atividade (assim como obtida pelos autores dos estudos analisados anteriormente), verifica-se que nas amostras obtidas em planta piloto pode-se observar uma forte correlação entre o teor de coque e a perda de atividade ($R^2=0,99$). Porém, quando se adicionam os pontos das amostras industriais, esta relação desaparece ($R^2=0,36$), principalmente devido à amostra Industrial-2. Considerando apenas a amostra Industrial-1, obtém-se ainda uma correlação bastante boa ($R^2=0,91$), como pode ser visto na Figura 2.43.

Procurando realizar uma análise semelhante em relação aos teores de metais, verifica-se para o teor de vanádio que, quando se consideram os testes industriais, não há nenhuma tendência, havendo indicativos até mesmo de alguma incoerência. Como o teor de vanádio deve ser função do tempo de carga processada, as diferenças entre os teores das amostras industriais são incompatíveis com a diferença em termos de tempo de campanha, indicando que provavelmente deve haver alguma diferença bastante significativa em relação ao tipo ou à quantidade de carga processada, embora não mencionada no texto. Além disso, o teor de vanádio parece não interferir na atividade da amostra Industrial-1, visto que sua atividade foi praticamente igual à da amostra Piloto-2 para uma concentração cerca de quatro vezes superior. Uma possível explicação para este impacto exclusivamente na amostra Industrial-2 pode ser a existência de um teor mínimo de metais necessário para que a desativação por metais passe a ser importante, como citado por FURIMSKY E MASSOTH (1999).

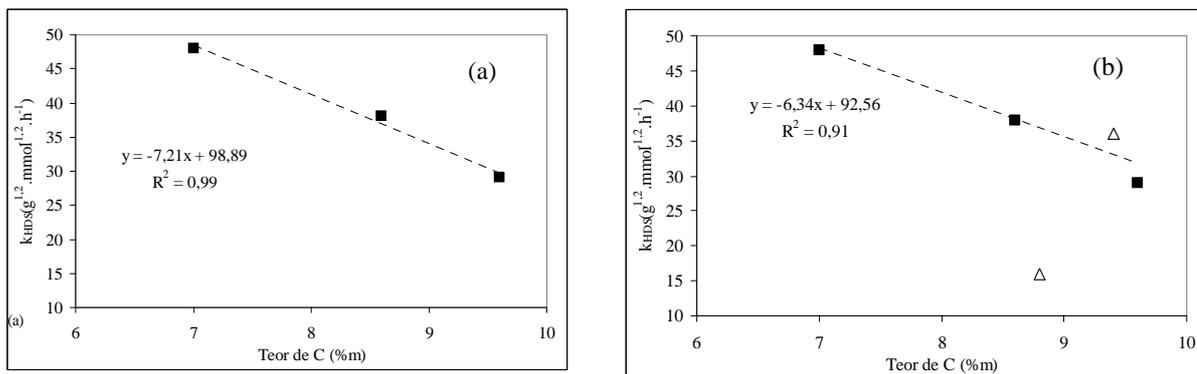


Figura 2.43 - Avaliação do impacto do teor de coque na atividade de HDS das amostras obtidas por GAMEZ *et al.* (2000): (a) apenas amostras geradas em planta piloto; (b) considerando também as amostras industriais.

A revisão bibliográfica, apesar dos poucos estudos disponíveis, permite que sejam observadas algumas tendências acerca da realização de testes de desativação acelerada por deposição de coque em catalisadores de HDT. A adoção de condições experimentais representativas das maiores severidades, tipicamente empregadas nas unidades industriais, parece levar à manutenção da deposição de coque como o principal mecanismo para desativação de catalisadores de HDT. Quanto às modificações estruturais, o efeito do tempo de reação leva a manifestações distintas nas escalas piloto e industrial, não podendo ser reproduzidas em testes de desativação acelerada. No entanto, parece haver um consenso de que estas não contribuem de forma relativamente importantes para as perdas de atividade tipicamente observadas ao final das campanhas industriais, ou mesmo nos testes de desativação acelerada.

Em relação à metodologia experimental, os resultados indicam que testes de desativação acelerada têm potencial para se tornar uma ferramenta importante para estimativa da desativação catalítica em escala de laboratório e/ou de planta piloto. Porém, para ser efetiva, há necessidade de determinar de forma bem definida o cenário de comparação. Assim sendo, o desenvolvimento de uma metodologia de desativação acelerada, que permita que os resultados possam ser representativos da condição industrial deve passar obrigatoriamente pela análise de fatores como: utilização de cargas reais representativas de cada unidade, conhecimento do mecanismo de desativação (para definir as variáveis operacionais eficientes para a severização do

processo), adoção de metodologias analíticas precisas e confiáveis para caracterização dos produtos hidrotratados (e, por conseguinte da atividade catalítica) e escolha de um critério de similaridade aplicável ao cenário.

A caracterização detalhada dos catalisadores desativados possui inestimável valor como forma de investigar a participação dos diversos mecanismos de desativação atuantes. No entanto, sua adoção como ferramenta de comparação entre os resultados obtidos em escala piloto e industrial apresenta limitações. Inicialmente, há uma grande dificuldade na escolha de uma amostra de catalisador que seja representativa do leito catalítico industrial. Diversos fatores inerentes à operação das unidades industriais podem impactar de forma distinta as partículas de catalisador em função do seu posicionamento relativo no interior do reator. Adicionalmente, algumas características só podem ser determinadas a partir do emprego de técnicas analíticas bastante sofisticadas, nem sempre disponíveis. Além disso, fatores associados à manipulação dos catalisadores, notadamente o contato com o ar, podem impactar a sua caracterização. Algumas técnicas analíticas são conduzidas sob condições que podem interferir na caracterização do material depositado na superfície do catalisador (atmosfera oxidantes, temperaturas elevadas, etc), acarretando em modificações em suas características originais que dificultem a interpretação correta dos resultados.

Por sua vez, a avaliação da atividade catalítica apresenta-se como uma ferramenta bastante viável para ser utilizada como referência de similaridade na comparação dos resultados de desativação obtidos nas escalas piloto e industrial. A perda de atividade catalítica reflete de uma maneira global os diferentes fenômenos que possam ter impactado os catalisadores ao longo de sua campanha industrial ou dos testes de desativação em escala piloto. Para a sua utilização são necessários o conhecimento da cinética das reações envolvidas no estudo e a utilização de técnicas analíticas relativamente simples, com utilização consagrada, para caracterização dos produtos hidrotratados. Adicionalmente, a utilização da perda de atividade catalítica como ferramenta de similaridade permite o desdobramento do estudo do fenômeno para as diversas reações do HDT, possibilitando avaliar o potencial impacto na atividade de forma individual.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL E TRATAMENTO MATEMÁTICO DOS RESULTADOS

3.1 - CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Neste capítulo serão apresentados o conjunto de técnicas e metodologias utilizados ao longo deste trabalho para permitir que, a partir de um conjunto de resultados experimentais gerados em planta piloto, seja possível realizar um estudo da desativação acelerada de catalisadores de HDT.

Inicialmente será realizada uma descrição geral das unidades piloto de hidrotratamento utilizadas para o levantamento dos dados experimentais. Em seguida, será apresentada de forma detalhada a metodologia experimental de desativação acelerada proposta para desenvolvimento deste trabalho. Posteriormente serão apresentadas as técnicas analíticas empregadas para caracterização das amostras de cargas processadas e dos produtos hidrotratados gerados ao longo do trabalho. Finalmente, concluída a descrição da parte experimental, será feita a apresentação da metodologia utilizada para o tratamento matemático dos dados experimentais.

3.2 - AS PLANTAS PILOTO DE HIDROTRATAMENTO

A Gerência de Engenharia e Operação de Plantas Piloto do CENPES dispõe atualmente de quatro unidades piloto de hidroprocessamento, dedicadas à realização de estudos relacionados à avaliação de catalisadores, doravante denominadas UHDTs. A configuração geral destas unidades é bastante semelhante, pois utilizam reatores iguais e intercambiáveis, diferindo entre si basicamente por conta dos sistemas de separação do produto hidrotratado, conforme relatado adiante.

Com o intuito de facilitar a compreensão das unidades, o fluxograma simplificado de processo apresentado na Figura 3.1 pode ser dividido em três seções: seção de carga, seção de reação e seção de separação de produtos.

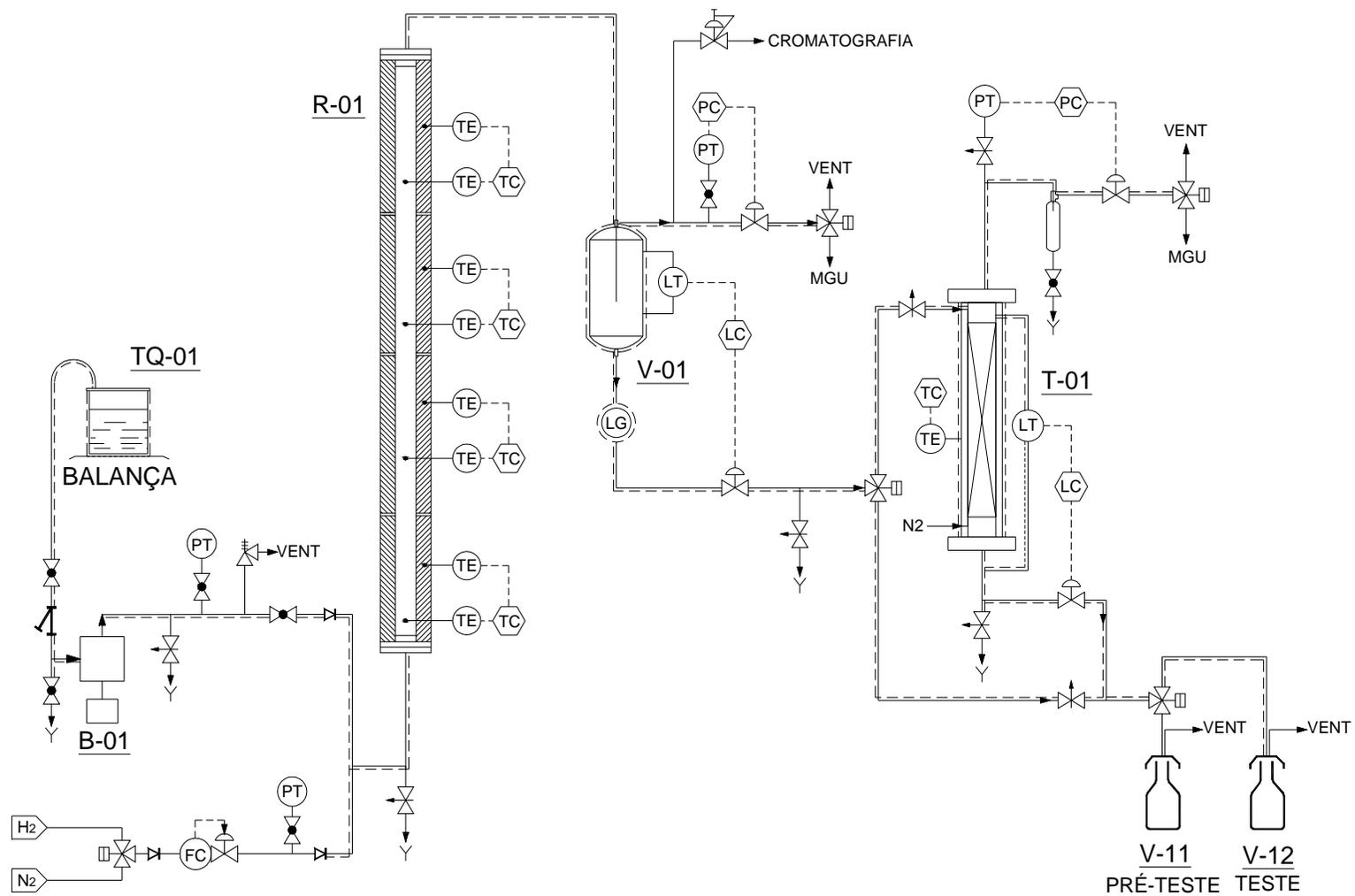


Figura 3.1 - Fluxograma de processo simplificado das UHDTs

Na seção de carga realiza-se a alimentação de hidrocarbonetos e de hidrogênio. O vaso de carga é posicionado sobre uma balança eletrônica com precisão de 0,1g, confinada no interior de uma capela, para minimizar as interferências do ambiente com a leitura do peso. O sinal da balança é enviado continuamente para o sistema de controle que, a partir dos dados de variação da massa em função do tempo, calcula a vazão mássica de carga líquida admitida na unidade. Para injeção de carga, é utilizada uma bomba dosadora de pistão com precisão de 5%. Na linha de descarga da bomba é realizado o monitoramento da pressão. Nessa linha há uma válvula de segurança (PSV), para proteção dos equipamentos no caso de aumento excessivo de pressão. O controle da vazão de alimentação do hidrogênio necessário à reação é realizado por um medidor/controlador mássico com precisão de 2%. As correntes de carga líquida e gasosa são misturadas em linha, seguindo então para o reator.

Na seção de reação, os reatores consistem de tubos de aço inox com diâmetro interno de 2,1cm, equipados com um um poço de termopares e apresentando volume total de aproximadamente 200 ml. Os testes são conduzidos com o reator operando de forma isotérmica e com escoamento ascendente, de modo a garantir o molhamento completo do leito catalítico. Para o aquecimento, utiliza-se uma fornalha elétrica constituída por quatro resistências em forma de calhas que envolvem o corpo do reator, formando quatro zonas de aquecimento independentes. A estratégia de controle de temperatura do reator consiste na utilização de quatro malhas de controle em cascata. Internamente ao reator, há um poço axial contendo quatro termopares, cujos comprimentos são tais que suas extremidades (juntas de medição de temperatura) fiquem posicionadas em cada uma das diferentes zonas de aquecimento. Externamente ao reator, no centro de cada zona de aquecimento, há um termopar em contato com o tubo do reator, indicando as temperaturas de parede em cada zona de aquecimento. Nesta configuração, os termopares do interior do leito mandam sinais para os controladores primários, que enviam “*set-points*” em cascata para os controladores secundários, cujos sinais de saída atuam sobre módulos de potência que comandam o acionamento das resistências elétricas de cada uma das quatro seções da fornalha. Os termopares utilizados são do tipo J (Ferro-Constantan), indicados para aplicações na faixa de 0 a 480°C, com precisão de $\pm 2^\circ\text{C}$. Para garantir a qualidade do resultado, todos

os termopares envolvidos no controle de temperatura do reator são periodicamente submetidos a um processo de calibração.

Na seção de separação de produtos, após a saída do reator, o efluente é encaminhado para um vaso de separação de fases que opera na pressão do teste experimental. Dada a separação, pelo topo do vaso sai a fase gasosa, composta quase totalmente pelo hidrogênio não consumido na reação, por alguns hidrocarbonetos leves e por gases formados no processo: H_2S e NH_3 . Esta corrente, denominada gás leve, passa pela linha de saída de gases, onde é realizado o controle de pressão da unidade, com precisão de $0,1\text{kgf/cm}^2$. O controle é feito por meio da utilização de um transmissor de pressão e de uma válvula de controle do tipo globo.

A corrente líquida, drenada pelo fundo do vaso separador, contém os hidrocarbonetos hidrotratados, bem como sulfeto de hidrogênio (H_2S) dissolvido. Desta forma, antes de ser enviado para a caracterização analítica, o efluente deve passar por um tratamento para remoção do H_2S dissolvido.

Neste ponto, ocorre a diferença entre as unidades piloto utilizadas no desenvolvimento do trabalho. Apenas duas unidades possuem um sistema de tratamento em linha para o efluente líquido; nas outras duas o efluente é recolhido diretamente, contendo o H_2S dissolvido, e é posteriormente tratado em bancada. Nas unidades que possuem o tratamento em linha, o efluente líquido é enviado para uma torre retificadora, na qual o H_2S é removido através da injeção contínua de uma vazão controlada de nitrogênio na parte inferior da torre. A torre retificadora dispõe de sistemas independentes de controle de temperatura e de pressão, sendo a retificação usualmente conduzida em 60°C e 10psi. Nas duas unidades mais simples, que não possuem o sistema de tratamento do efluente líquido em linha, o efluente passa por um tratamento em bancada para remoção do H_2S dissolvido. Este tratamento consiste na retificação do H_2S em balão de vidro, com admissão de nitrogênio em pressão atmosférica, sem aquecimento, até a remoção total do H_2S dissolvido. Em ambos os casos, a remoção do H_2S é confirmada mediante a obtenção de resultado negativo no teste de reação com acetato de chumbo. Este teste consiste na identificação do sulfeto de hidrogênio pelo enegrecimento de um papel de filtro umedecido com solução de acetato de chumbo, devido à formação do sulfeto de chumbo (VOGEL, 1981).

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho, como exposto anteriormente, foram utilizadas as quatro unidades experimentais. Como os reatores são idênticos e intercambiáveis, experimentos realizados nas mesmas condições experimentais em quaisquer unidades foram considerados como réplicas. No entanto, há que se destacar que a distinção entre as formas de tratamento dos efluentes líquidos, que inicialmente julgava-se não interferir nos resultados experimentais, acabou por impactar parcialmente a caracterização dos efluentes líquidos, conforme será relatado posteriormente. Desta forma, ao longo da apresentação dos resultados será claramente identificado o tipo de tratamento ao qual o efluente líquido foi submetido antes de sua caracterização.

3.3 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Testes experimentais para avaliação da atividade de catalisadores de HDT devem seguir uma série de etapas obrigatórias, de modo a garantir que os resultados obtidos sejam representativos da atividade industrial do catalisador avaliado.

A metodologia experimental proposta neste trabalho para avaliação da desativação acelerada de catalisadores de HDT consiste basicamente em três etapas: avaliação da atividade catalítica inicial, desativação acelerada e avaliação da atividade catalítica final. Ao final da terceira etapa foi realizada uma etapa adicional, denominada de busca de densidades, como uma tentativa de obter em linha uma avaliação da desativação imputada ao catalisador. A descrição detalhada dos procedimentos experimentais envolvidos em cada uma das etapas será apresentada a seguir.

3.3.1- AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA INICIAL

Antes de efetivamente avaliar-se a atividade catalítica inicial, devem ser realizados diversos procedimentos para garantir que os resultados obtidos sejam representativos do desempenho real do catalisador. Estes procedimentos envolvem o carregamento, a sulfetação e a estabilização do catalisador. Em todos os experimentos, estes procedimentos foram realizados de acordo com as orientações fornecidas pelos fabricantes dos catalisadores utilizados. Dada a importância destas tarefas prévias para a avaliação catalítica inicial e devido ao fato de que os resultados obtidos durante a

avaliação são fundamentalmente dependentes da boa realização das tarefas preliminares, será apresentada a seguir uma breve descrição dos procedimentos iniciais.

3.3.1.1- Carregamento do Reator

O carregamento do reator é uma etapa crítica para o processo, pois sua correta realização está intrinsecamente relacionada ao bom desempenho do catalisador. Desta forma, foi desenvolvido um procedimento operacional com o objetivo de padronizar esta etapa e torná-la reprodutível, a fim de que os resultados das diversas avaliações catalíticas pudessem ser comparados entre si e com os resultados obtidos nas unidades industriais. Para isso, é fundamental que os efeitos hidrodinâmicos e de transferência de calor e de massa sejam minimizados no reator da unidade piloto, devido ao seu pequeno porte. Neste sentido, foram sempre observados os seguintes cuidados durante a realização do carregamento: diluição do leito com partículas inertes; existência de uma região de entrada do reator, ocupada apenas por material inerte; correto posicionamento do leito em relação às zonas de aquecimento do reator, bem como dos termopares do poço axial em relação ao leito catalítico.

O preparo do catalisador para o carregamento envolve a secagem em estufa a vácuo (com duração e temperatura definidas pelo fabricante) e a pesagem da massa a ser utilizada (em balança eletrônica com precisão de 0,1g) no carregamento do reator.

A região inicial do reator, por onde entram a carga e o hidrogênio, é preenchida com a adição de materiais inertes. De acordo com HERSKOWITZ E SMITY (1978), existe uma altura mínima do leito de inertes que deve ser obrigatoriamente respeitada, para que se tenha uma boa distribuição final de líquido e um alto grau de molhamento das partículas de catalisador. Para atender a este requisito, o leito de inertes é composto por uma série de camadas, com granulometria decrescente no sentido do fluxo (ascendente).

Antes de ser adicionado ao reator, o catalisador é diluído com inerte (carbetto de silício) em proporção volumétrica de 1:1, sendo então paulatinamente transferido para o seu interior. A diluição faz-se necessária para minimizar os efeitos de distribuição radial e axial de temperatura e concentrações no interior do reator. Em relação aos efeitos radiais, a adição do inerte com granulometria adequada contribui para reduzir o

diâmetro médio das partículas do leito, de modo a enquadrá-lo nos critérios de aceitação definidos por HERSKOWITZ E SMITY (1978). Em relação à distribuição axial, a diluição com inerte leva ao aumento da altura do leito diluído, permitindo uma relação favorável entre a altura do leito e o diâmetro da partícula, de acordo com MEARS (1971).

O adequado posicionamento do leito em relação às zonas de aquecimento do reator também é muito importante para garantir a qualidade dos resultados experimentais. De acordo com o fluxograma simplificado apresentado anteriormente na Figura 3.1, verifica-se que a mistura de carga líquida e hidrogênio não é aquecida antes de entrar no reator. Desta forma, a primeira zona de aquecimento do reator deve ser obrigatoriamente utilizada como uma região de pré-aquecimento, na qual a mistura tem sua temperatura elevada até o valor de reação. Conseqüentemente, o leito diluído deve ser posicionado a partir da região controlada pela segunda zona de aquecimento (respeitada a altura mínima de inertes exigida), com altura mínima suficiente para recobrir pelo menos dois termopares do poço do interior do reator, para que se tenham no mínimo duas malhas de controle atuando sobre a temperatura de reação. Esta é outra vantagem associada ao aumento do volume ocupado pelo leito diluído, pois permite um controle mais eficiente da temperatura de reação, devido à inserção de um maior número de termopares no interior do leito. Após o leito, a região de saída do reator também é carregada com inertes (areia grossa e areia fina), responsáveis pela retenção mecânica do leito, por proporcionar um fluxo de saída estável (de modo a não perturbar o escoamento ao longo do leito catalítico) e por evitar a perda de calor excessiva pelo topo do reator.

3.3.1.2- Sulfetação do Catalisador:

A ativação do catalisador consiste na transformação da forma óxida precursora em uma fase ativa sulfetada, em um processo denominado sulfetação. O processo é constituído por reações de redução/sulfetação em atmosfera redutora, na presença de hidrogênio e gás sulfídrico.

Antes do início do processo de ativação propriamente dito, realiza-se uma etapa de secagem do leito catalítico. Essa etapa consiste no aquecimento do reator a uma

determinada temperatura sob fluxo de hidrogênio por um determinado período de tempo. Esta etapa visa à eliminação da água absorvida pelo catalisador. A vaporização brusca da água, ao ser submetida às elevadas temperaturas de reação, pode danificar a estrutura do catalisador, desativando-o irreversivelmente (CRITERION, 2006).

A sulfetação do catalisador ocorre através do contato com uma carga estável (sem a presença de compostos olefínicos), dopada com o agente sulfetante, na presença de hidrogênio a elevada pressão. Nos experimentos aqui relatados foi utilizada como carga de sulfetação um destilado médio previamente hidrotratado ($d_{20/40C}=0,88$, $S=5000\text{mg/kg}$, $N=140\text{mg/kg}$, $250-450^{\circ}\text{C}$). O agente sulfetante utilizado foi o dissulfeto de carbono (CS_2), adicionado de modo a obter uma concentração de enxofre ao redor de 2%*m* na carga de sulfetação. A opção pelo CS_2 deve-se a sua maior facilidade de manipulação e de estocagem, além de oferecer o mesmo desempenho dos demais agentes sulfetantes tipicamente disponíveis. As reações de sulfetação são fortemente exotérmicas; desta forma, o controle da taxa de reação é feito através da elevação gradual de temperatura. O procedimento consiste na realização de patamares isotérmicos, com temperaturas crescentes, por períodos de tempo especificados pelos fabricantes.

3.3.1.3- Estabilização do Catalisador:

Ao final da sulfetação, a atividade catalítica está em seu nível máximo. Desta forma, são necessários alguns procedimentos para evitar uma desativação inicial muito acentuada, fruto do contato do catalisador com compostos muito reativos presentes na carga de teste de avaliação catalítica. Assim sendo, nos casos em que a carga de teste possua componentes oriundos de processos de craqueamento catalítico ou térmico (hidrocarbonetos instáveis altamente reativos), todos os fabricantes de catalisadores de HDT recomendam a realização de uma etapa de estabilização da atividade inicial do catalisador. Em todos os experimentos foi adotado um período de estabilização de 30 horas, com processamento de uma carga intermediária, um destilado médio composto por hidrocarbonetos menos reativos ($d_{20/40C}=0,90$, $280-470^{\circ}\text{C}$, $S=23000\text{mg/kg}$, $N=600\text{mg/kg}$), antes da troca para a carga de teste com a qual os catalisadores serão efetivamente avaliados. A etapa de estabilização foi conduzida a temperatura de 340°C ,

com relação entre hidrogênio e carga de $700\text{NIH}_2/\text{l}_{\text{carga}}$, pressão de 82kgf/cm^2 e velocidade espacial volumétrica de $1,0\text{h}^{-1}$. Adicionalmente, outra medida preventiva adotada com o intuito de preservar a atividade inicial do catalisador foi a diminuição da temperatura do reator para 280°C previamente à troca da carga de sulfetação pela carga de estabilização.

3.3.1.4 - Avaliação da Atividade Catalítica Inicial

A programação experimental desta etapa consiste na realização de três testes em diferentes temperaturas, mantendo-se as demais variáveis operacionais constantes, por um intervalo de tempo suficiente para a geração de um inventário capaz de suprir o volume requerido à caracterização analítica dos produtos hidrotratados. A realização de três testes é suficiente para a determinação da energia de ativação e da constante de velocidade aparentes, permitindo a modelagem cinética das atividades catalíticas para as reações de HDS, HDN e HDA. Nas corridas da primeira etapa do planejamento experimental (descrito posteriormente), quando apenas o catalisador padrão foi utilizado, esta avaliação da atividade catalítica inicial em três temperaturas só foi realizada nas réplicas, para que fossem estimados os parâmetros cinéticos aparentes do catalisador. Já dispondo destas informações, nos demais experimentos esta etapa de avaliação da atividade inicial foi resumida à avaliação em uma única temperatura, suficiente para servir de comparação com a posterior atividade catalítica final.

Antes de realizar os testes propriamente ditos, torna-se necessária uma etapa de pré-teste, após cada mudança de condição, a fim de assegurar que a atividade catalítica esteja estável antes de ser efetivamente avaliada. Após o enquadramento das variáveis operacionais nos valores solicitados na programação experimental, inicia-se o monitoramento da atividade catalítica. Este é efetuado mediante o acompanhamento da densidade do produto hidrotratado a cada quatro horas. O catalisador é considerado estável quando a diferença absoluta entre três leituras consecutivas é inferior ao erro do densímetro digital utilizado para realização das análises, cujo valor é de $0,0005\text{g/ml}$. Verificada a estabilidade da atividade catalítica, inicia-se a etapa de recolhimento do produto de cada teste. Ao longo do recolhimento é realizado um balanço material líquido; ou seja, é feita a quantificação da massa de carga processada e da massa de

produto líquido gerado. Os testes só são considerados aprovados se as variáveis monitoradas mantiverem-se sob controle ao longo de todo o período e se o fechamento do balanço material líquido apresentar rendimento mínimo de 95% (ou seja, a diferença entre as massas totais alimentadas e obtidas no produto deve ser inferior a 5%).

A qualquer momento do teste, caso algum destes critérios não seja atingido, a contagem de tempo de geração de produto é interrompida e o efluente deixa de ser considerado representativo das condições operacionais, não podendo ser enviado aos laboratórios para caracterização. Deve então ser aguardado o tempo necessário para o processamento de um volume de carga equivalente ao inventário da unidade (tempo de “*hold-up*”), para que então se reinicie um novo recolhimento de efluente.

3.3.2 - DESATIVAÇÃO ACELERADA

Esta é a etapa em que se concentra efetivamente o foco do estudo. A finalidade dessa etapa é acelerar o processo de desativação do catalisador de maneira forçada, de modo a conseguir, em intervalos de tempos reduzidos, diminuição significativa dos níveis de atividade catalítica (devida à deposição de coque). Para operacionalizar este objetivo, com base no levantamento de informações bibliográficas realizado, implementou-se um protocolo de aumento da severidade das variáveis operacionais potencialmente envolvidas com o mecanismo de desativação por deposição de coque. Em termos práticos, a metodologia experimental adotada consistiu no aumento da severidade em duas fases. Ao final de cada fase, realizou-se uma etapa de geração de produtos hidrotratados para caracterização.

Na primeira fase, denominada de fase de formação, procura-se potencializar o efeito da temperatura de reação como aceleradora da deposição de coque sobre a superfície do catalisador (FURIMSKY E MASSOTH, 1999; DIEZ *et al.*, 1990). Experimentalmente, consiste na realização de um patamar a uma temperatura de reação superior àquelas usualmente praticadas, mantendo-se as demais condições operacionais nos valores adotados na etapa de avaliação. Como exposto anteriormente, uma das premissas da metodologia é que o teste deve simultaneamente acelerar o mecanismo de desativação e guardar similaridade com o fenômeno presente nas unidades industriais. Desta forma, a elevação da temperatura não deve permitir que o mecanismo de

desativação térmica torne-se importante, a ponto de interferir no fenômeno original. Portanto, as temperaturas escolhidas devem estar próximas das temperaturas de final de campanha das unidades industriais; ou seja, ao redor de 400°C.

Na segunda fase da etapa de desativação acelerada, denominada fase de maturação, busca-se tentar modificar a estrutura e composição do coque inicialmente formado, transformando-o em um material mais aromático, com menor relação hidrogênio por carbono. Este é o chamado “envelhecimento” do coque, como já apresentado na revisão bibliográfica (GUALDA E KASZTELAN, 1996; FONSECA *et al.*, 1996a e 1996b), no qual as transformações estão diretamente ligadas à redução da disponibilidade de hidrogênio no meio reacional. Desta forma, nesta fase a variável operacional escolhida para ser manipulada é a relação hidrogênio/carga (H_2/H_c), cuja redução é obtida através da atuação na vazão de hidrogênio alimentado para o reator. Experimentalmente, esta fase consiste na realização de um segundo patamar isotérmico, onde a disponibilidade de hidrogênio no meio reacional é reduzida. Em relação às demais condições operacionais, estas são mantidas nas mesmas condições do primeiro patamar. O tempo de duração de cada fase também foi considerado uma variável a ser avaliada durante a programação experimental.

3.3.3- AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA FINAL

Após o final da segunda fase da etapa de desativação acelerada, as condições operacionais da unidade são retornadas para os valores adotados na etapa de avaliação da atividade catalítica inicial, de modo a avaliar a atividade catalítica final. Desta forma, torna-se possível fazer a comparação dos níveis de atividade antes e após a etapa de desativação acelerada, quantificando seus impactos sobre o desempenho do catalisador. Nesta etapa, da mesma forma que na etapa de avaliação catalítica inicial, a realização de testes em três temperaturas distintas permite a determinação da energia de ativação e da constante de velocidade aparentes após a desativação acelerada. A análise destes valores e sua comparação com os valores iniciais podem fornecer informações importantes acerca do mecanismo de desativação acelerada e das hipóteses formuladas ao longo do tratamento matemático dos resultados experimentais, conforme será descrito posteriormente.

3.3.4- ETAPA DE BUSCA DA DENSIDADE INICIAL

As etapas descritas anteriormente já seriam suficientes para estabelecer uma metodologia de desativação acelerada. O tratamento matemático dos resultados experimentais gerados ao longo das etapas de avaliação das atividades catalíticas inicial e final pode fornecer as informações necessárias para quantificar a desativação imposta ao catalisador e avaliar se a metodologia proposta atendeu aos objetivos desejados neste estudo. No entanto, como forma de obter uma estimativa em linha da perda de atividade catalítica, independentemente do tratamento matemático dos dados experimentais e da caracterização analítica dos produtos hidrotratados, foi realizada uma etapa adicional complementar para monitorar a perda de atividade do catalisador.

Como já foi exposto anteriormente, a densidade do produto hidrotratado é fundamental para o acompanhamento do processo de HDT em planta piloto. A densidade pode ser associada a uma medida global da atividade do catalisador, pois em última análise, a redução da densidade do produto hidrotratado reflete o somatório de todas as taxas de reação presentes no reator. Desta forma, caso a metodologia de desativação acelerada tenha sido efetiva, é esperado que a comparação entre as densidades dos produtos hidrotratados nas mesmas condições experimentais, antes e após a etapa de desativação acelerada; resulte em um valor superior para o produto obtido na etapa final.

A etapa complementar proposta consistiu em elevar progressivamente a temperatura de reação, de modo a reduzir a densidade do produto hidrotratado até atingir um valor considerado igual àquele obtido nos testes da etapa de avaliação catalítica inicial (daí a denominação de busca da densidade inicial). A temperatura final para a qual são encontrados valores de densidades similares aos iniciais foi denominada de temperatura de desativação global experimental ($T_{desatexp}$). Ao longo desta etapa, à medida que a temperatura foi incrementada, realizaram-se pequenos patamares isotérmicos, durante os quais eram gerados efluentes para caracterização analítica. A análise dos resultados da caracterização destes produtos também pode trazer informações importantes para subsidiar a discussão relacionada ao impacto da desativação sobre cada uma das reações avaliadas (HDS, HDN e HDA), podendo ser individual ou global, atingindo-as de forma distinta ou uniforme. Além disso, trata-se de

uma medida experimental bastante clara da desativação. Desta forma, a comparação desta informação com aquela obtida ao final do tratamento matemático pode ser de grande valia para a verificação das hipóteses formuladas e da consistência dos modelos matemáticos adotados.

Concluída a etapa de busca da densidade inicial, inicia-se a etapa de parada da unidade, cujo objetivo é reduzir progressivamente a severidade das condições operacionais, levando-a a uma condição de segurança. Procura-se também preservar o catalisador, para que este possa ser analisado após sua retirada do reator, com as características que lhe foram conferidas ao longo do processo experimental. O procedimento de parada consiste na troca da carga de teste por uma carga de limpeza, querosene de aviação ($d_{20/40C}=0,80$, $110-250^{\circ}C$, $S=800\text{mg/kg}$, $N=230\text{mg/kg}$), despressurização progressiva (segundo taxas previamente definidas, de modo a não danificar o catalisador) e redução da temperatura do reator até a temperatura ambiente.

Terminadas estas etapas, o catalisador é retirado do reator, seco em estufa e peneirado para separação dos inertes, ficando disponível para sua caracterização.

3.4 - METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DAS CARGAS E PRODUTOS

A caracterização da carga processada e do produto hidrotratado é fundamental para o acompanhamento do processo de HDT e avaliação dos resultados experimentais. A geração de informação, principal produto de qualquer estudo experimental, depende fundamentalmente de uma caracterização analítica precisa e confiável. Há uma grande diversidade de métodos de caracterização de hidrocarbonetos, cujas respectivas vantagens e desvantagens foram apresentadas por ALTGELT E BODUSZYNSKI (1994). A metodologia mais adequada para avaliar cada propriedade de uma dada amostra é função de uma série de fatores, tais como: precisão, exatidão e faixa de validade dos métodos, complexidade para sua realização (disponibilidade de recursos humanos e materiais), comparação da quantidade necessária e da quantidade disponível de amostra para sua realização. No desenvolvimento deste estudo, procurou-se utilizar metodologias padronizadas internacionalmente que exigissem menores quantidades de amostra para

sua realização. Desta forma, procurou-se gerar o menor volume possível de produtos em cada teste, minimizando-se o tempo de duração de cada experimento.

Para gerar as informações associadas ao objetivo deste estudo, torna-se necessário caracterizar as reações de HDS, HDN e HDA. Além disso, algumas análises complementares também foram realizadas para subsidiarem a análise de consistência dos dados. Assim sendo, em cada corrida da programação experimental foram caracterizados a carga e os produtos hidrotratados gerados durante a etapa de avaliação catalítica inicial (em cada condição de temperatura), a etapa de desativação acelerada (fases de formação e maturação), a etapa de avaliação catalítica final (em cada condição de temperatura) e durante a etapa de busca da densidade inicial (em cada patamar isotérmico). Cada amostra foi caracterizada de acordo com os métodos apresentados a seguir e resumidos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Resumo da caracterização analítica das amostras de cargas processadas e produtos hidrotratados adotada neste estudo.

Propriedades	Métodos	Vol. (ml)	Repetibilidade ¹	Reprodutibilidade ²
Densidade	ASTM D-4052 (2002)	10	0,0001	0,0005
Índice de refração	ASTM D-1218 (2002)	10	0,0002	0,0005
Teor de Enxofre (µg/g)	ASTM D-5453 (2004)	5	5%	10%
Teor de Nitrogênio (µg/g)	ASTM D-5762/4629 (2002)	5	5%	10%
Destilação Simulada (%p/p)	ASTM D-2887 (2004)	2	Tabela 3.2	Tabela 3.2
Teor de compostos Aromáticos (%p/p)	ASTM D-5186 (2003)	2	0,3 a 1,3%	não informada

¹ Repetibilidade é a diferença máxima admissível, com intervalo de confiança de 95%, entre resultados analíticos sucessivos, obtidos pelo mesmo técnico, utilizando os mesmos equipamentos e materiais e nas mesmas condições operacionais (ASTM D-4052-96, 2002)

² Reprodutibilidade é a diferença máxima admissível, com intervalo de confiança de 95%, entre resultados analíticos sucessivos, obtidos por técnicos diferentes em laboratórios diferentes utilizando-se materiais idênticos (ASTM D-4052-96, 2002).

3.4.1 - DENSIDADE ($d_{20/4^{\circ}\text{C}}$)

A densidade é definida como a relação entre as massas específicas (massa por unidade de volume da amostra) de duas substâncias, uma delas tomada como padrão (normalmente água a 4°C, cuja massa específica nesta temperatura é considerada exatamente igual a 1,0g/ml). No Brasil, a temperatura padrão para medição de líquidos é de 20°C, o que implica expressar as densidades dos produtos líquidos como $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ (BRASIL, 1999). Esta análise é realizada com densímetro digital do fabricante *Anton Paar*, modelo *DMA 450*, segundo o método ASTM D-4052-96 (2002), com repetibilidade de 0,0001 e reprodutibilidade de 0,0005 para valores entre 0,68 a 0,97 g/ml. Como exposto anteriormente, a densidade é uma propriedade fundamental para o acompanhamento do processo de HDT em planta piloto, por ser uma análise simples e rápida, que fornece um indicativo confiável do nível de atividade global do catalisador.

3.4.2 - TEOR DE ENXOFRE TOTAL:

A análise do teor de enxofre é fundamental para avaliação da resposta aos testes de desativação do catalisador em termos de reações de hidrodessulfurização. A determinação do teor total de enxofre na amostra é feita por fluorescência de ultravioleta, segundo o método ASTM D-5453-04 (2004). As determinações das repetibilidades e reprodutibilidades associadas a este método são funções dos teores de enxofre das amostras analisadas.

O laboratório da Gerência de Plantas Piloto utiliza em suas análises um equipamento *Antek 7000S* e adota, em decorrência de sua política interna de qualidade, valores máximos admissíveis de 5% para repetibilidade e 10% para reprodutibilidade, os quais serão considerados ao longo deste estudo. A comparação destes valores com aqueles determinados pela norma ASTM D-5453-04 (2004) aponta uma melhor reprodutibilidade ao longo de toda a faixa de teores de enxofre para os resultados obtidos no laboratório. Em relação à repetibilidade, com execução de teores até 165mg/kg, os valores determinados na norma ASTM D-5453-04 (2004) são inferiores aos valores admissíveis adotados neste estudo.

3.4.3 - TEOR DE NITROGÊNIO TOTAL:

A análise do teor de nitrogênio permite avaliar a resposta aos testes de desativação do catalisador em termos de reações de hidredesnitrogenação. A determinação do teor de nitrogênio total é feita por quimiluminescência, segundo os métodos ASTM D-5762-02 (2002) (teores de 40 a 10000 μ g/g) e ASTM D-4629-02 (2002) (teores de 0,3 a 100 μ g/g), com a determinação da repetibilidade e da reprodutibilidade funções dos teores das amostras analisadas.

O laboratório da Gerência de Plantas Piloto utiliza em suas análises um equipamento *Antek 7000N* para o método ASTM D-4629 (2002) e um equipamento *Antek 9000* para o método ASTM D-5762 (2002). Analogamente à caracterização do teor de enxofre total, a política interna de qualidade permite considerar na determinação do teor de nitrogênio total, valores máximos admissíveis de 5% para repetibilidade e 10% para reprodutibilidade, os quais serão considerados ao longo deste estudo. A comparação destes valores com aqueles dispostos nas normas ASTM D-5762-02 (2002) e ASTM D-4629-02 (2002) indica melhores reprodutibilidade e repetibilidade ao longo de praticamente toda a faixa de teores de nitrogênio total para as análises obtidas no laboratório. Apenas para teores baixíssimos de nitrogênio total, entre 15 e 40mg/kg, os valores obtidos no laboratório apresentariam uma pior repetibilidade do que disposto na norma ASTM D-4629-02 (2002).

3.4.4 - TEOR DE HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS:

Essa técnica determina a distribuição dos tipos de hidrocarbonetos presentes nas amostras, quantificando ao mesmo tempo o total de compostos saturados, monoaromáticos, diaromáticos, triaromáticos e poliaromáticos por cromatografia em fluido supercrítico (SFC). Esta metodologia foi desenvolvida pela PETROBRAS com base no método ASTM D-5186-03 (2003). A análise é realizada em um cromatógrafo a fluido supercrítico *Hewlett-Packard G1205A*, com detector de ionização por chama de hidrogênio e colunas de *CLAE (HP hydrocarbon group separation* de 250mm x 4,6mm, de sílica 5 μ m, SI46). As repetibilidades associadas às famílias de hidrocarbonetos identificados nesta análise são respectivamente iguais a: 1,3% para hidrocarbonetos

saturados, 0,6% para monoaromáticos e diaromáticos, 0,3% para triaromáticos e 0,7% para poliaromáticos.

A quantificação do tipo de hidrocarbonetos aromáticos é fundamental para avaliação da resposta aos testes de desativação do catalisador em termos de reações de HDA.

3.4.5 - CURVA DE DESTILAÇÃO SIMULADA (DS):

Esta análise, definida pelo método ASTM D-2887-04a (2004), consiste na obtenção da distribuição da faixa de ebulição através da simulação pelo uso da cromatografia gasosa. Neste método, realiza-se em uma coluna cromatográfica a eluição dos hidrocarbonetos componentes da amostra em ordem crescente de ponto de ebulição. Sua precisão varia em função da porcentagem mássica vaporizada, sendo considerados os valores apresentados na Tabela 3.2 para repetibilidade e reprodutibilidade.

A curva de destilação é um indicativo da qualidade dos resultados experimentais, pois nas condições usuais do HDT não são esperadas modificações significativas nas curvas de destilação da carga e produtos. Desta forma, qualquer alteração identificada é um forte indicativo da existência de algum problema com a amostra, como uma eventual contaminação ou possível troca de amostras.

Tabela 3.2 - Precisão da metodologia de destilação simulada ASTM D-2887-04a (2004)

% vaporizada	Repetibilidade (°C)	Reprodutibilidade (°C)
PIE	0,011.x*	0,066.x
5	0,0032.(x +100)	0,015.(x +100)
10 - 20	0,8	0,015.(x +100)
30	0,8	0,013.(x +100)
40	0,8	4,3
50 - 90	1,0	4,3
95	1,2	5,0
PFE	3,2	11,8

*x é a média de dois resultados

3.4.6 - ÍNDICE DE REFRAÇÃO (IR):

O índice de refração é definido como a razão entre a velocidade da luz (para um dado comprimento de onda) no ar e no meio em análise. Foi adotado o método ASTM D-1218-02 (2002), aplicável para valores entre 1,3300 e 1,5000 e temperaturas de 20 a 30°C. Esta análise é realizada em refratômetro digital modelo ATRW-2 do fabricante Schimdt+Haensch, cuja repetibilidade é igual a 0,0002 e a reprodutibilidade é igual a 0,0005. A análise do IR está associada ao teor de hidrocarbonetos aromáticos presentes nas amostras, sendo um indicativo da atividade catalítica para as reações de HDA.

3.5 - METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO ANALÍTICA DOS CATALISADORES DESATIVADOS

Embora a caracterização dos catalisadores não seja o foco principal deste trabalho, sua realização fornece informações importantes acerca da natureza e da quantidade do coque depositado na superfície dos catalisadores desativados. Assim sendo, as amostras de catalisadores desativados em plantas piloto e as amostras de catalisador industrial foram caracterizadas avaliando as propriedades texturais, teor, composição e estabilidade térmica do coque formado.

Com o objetivo de avaliar o impacto nas propriedades texturais do catalisador, as amostras foram caracterizadas quanto à superfície específica, volume e diâmetro de poros. O teor de coque foi determinado através de duas metodologias analíticas, sendo o teor de carbono orgânico por combustão (LECO e CHN). Análises termogravimétricas (TG) e de calorimetria diferencial de varredura (DSC), foram utilizadas para avaliação da estabilidade térmica do material depositado sobre os catalisadores. A composição do coque formado foi caracterizada por Ressonância magnética Nuclear (RMN) de C^{13} em estado sólido. Em algumas amostras selecionadas, também foi realizada a determinação do metalograma por fluorescência de Raios-X Quantitativa (FRX), para avaliar a eventual ocorrência de alterações nos teores de fase ativa associados às condições operacionais empregadas na metodologia de desativação acelerada. Os resultados são apresentados e discutidos no Anexo D.

3.6 - METODOLOGIA DE TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS

3.6.1 - AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

Na literatura encontram-se diversos estudos que propõem diferentes mecanismos para descrever as reações envolvidas no processo de HDT. As variáveis envolvidas nestes estudos são muitas; portanto, a análise das informações disponíveis deve ser conduzida com cautela, a fim de assegurar que os resultados sejam efetivamente comparáveis. Os parâmetros cinéticos aparentes podem ser fortemente afetados por fatores como o tipo de carga utilizada, as condições reacionais e o sistema catalítico utilizado.

A grande maioria dos estudos cinéticos disponíveis na literatura está baseada no estudo de reações de compostos modelos, pois estes tornam mais simples a identificação das várias etapas intermediárias dos mecanismos propostos. GIRGIS E GATES (1991) publicaram uma extensa revisão acerca dos mecanismos das reações de HDA, HDS, HDN e HDO em estudos baseados em compostos modelos. Dada a 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.

Estudos cinéticos envolvendo o processamento de cargas industriais são complexos, dependendo tanto da distribuição dos diversos compostos presentes quanto dos níveis de conversão desejados, não sendo encontrados em grande número na literatura. O grande número de compostos presentes na carga, com reatividades bastante diferentes, a possibilidade de existência de diversos tipos de interações entre os reagentes e os diversos produtos formados e a eventual presença de contaminantes são fatores que contribuem para tornar ainda mais complexa a análise das reações do processo de HDT. Para ilustrar esta dificuldade, ANCHEYTA-JUAREZ *et al.* (1999) apontam que podem ser encontrados mais de noventa compostos sulfurados distintos em uma corrente de diesel.

Em função do exposto, a aplicação de modelos cinéticos mais complexos e rigorosos torna-se impraticável para descrever a cinética das reações de HDT com

cargas reais. Por isso, 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, SERTIC *et al.*, 2005, YUI E ADJAYE, 2004, STEINER E BLEKKAN, 2002, COTTA *et al.* 2000, ANCHEYTA E JUAREZ, 1999, TRYTTEN *et al.*, 1990, WILSON, 1985, GALIASSO *et al.* 1984).

Para reatores tubulares em regime estacionário, considerando-se fluxo empistonado, a expressão do balanço material pode ser dada pela Equação 3.1.

$$\tau = C_{ai} \cdot \int_{X_{ai}}^{X_{af}} \frac{dX_a}{(-r_a)} \quad \text{Equação 3.1}$$

onde τ corresponde ao tempo espacial, podendo ser representado pelo inverso da velocidade espacial (LHSV), de acordo com a Equação 3.2.

$$\tau = \frac{1}{LHSV} \quad \text{Equação 3.2}$$

C_{ai} é a concentração inicial do reagente a ; X_a é a conversão do reagente a e $(-r_a)$ é a taxa de reação do reagente a .

Adotando-se um modelo para a cinética aparente baseado na Lei de Potência, a expressão da taxa de reação pode ser representada pela Equação 3.3.

$$(-r_a) = k \cdot (C_a)^n \cdot (C_b)^m \quad \text{Equação 3.3}$$

onde n corresponde à ordem de reação com relação ao reagente a , b corresponde ao hidrogênio, m corresponde à ordem de reação com relação ao hidrogênio e k é a constante de velocidade dada pela Lei de Arrhenius.

Para cada uma das reações de interesse, a Equação 3.3 pode ser reescrita na forma da Equação 3.4.

$$-\frac{d(C_i)}{dt} = k \cdot (C_i)^{n_i} \cdot (P_{H_2})^m \quad \text{Equação 3.4}$$

onde i representa as concentrações de enxofre, de nitrogênio ou de compostos aromáticos e P_{H_2} é a pressão parcial de hidrogênio no interior do reator.

Considerando a pressão parcial de hidrogênio constante ao longo do reator e em todo o planejamento experimental, substituindo a Equação 3.4 na Equação 3.2 são obtidas as seguintes expressões para a cinética aparente, representadas pelas Equações 3.5 e 3.6.

Para $n = 1$:

$$k_i = LHSV \cdot \ln \frac{C_{c_i}}{C_{p_i}} \quad \text{Equação 3.5}$$

Para $n \neq 1$:

$$k_i = \frac{LHSV}{n_i - 1} \left(\frac{1}{(C_{p_i})^{n_i-1}} - \frac{1}{(C_{c_i})^{n_i-1}} \right) \quad \text{Equação 3.6}$$

onde C_p e C_c são as concentrações dos compostos a serem removidos no produto e na carga em cada uma das i reações de interesse.

Para a reação de hidrogenação de aromáticos, modelos que levam em conta a reversibilidade da reação têm sido propostos na literatura (YUI E SANFORD, 1991, RODRIGUEZ E ANCHEYTA, 2004). No entanto, como os testes experimentais foram conduzidos sob elevadas pressões parciais de hidrogênio e com baixos níveis de conversão de hidrocarbonetos aromáticos, foi considerado aqui que a reação de HDA é irreversível (GALIASSO *et al.*, 1984; LIU *et al.*, 2008; WILSON, 1985; OWUSU-BOAKYE *et al.*, 2005).

Na literatura podem ser encontrados diversos valores típicos para as ordens de reação e energias de ativação aparentes das reações de HDS, HDN e HDA. Há estudos que avaliam vários tipos de catalisadores, processando uma ampla gama de cargas, em condições experimentais bastante diversas. Desta forma, a análise das informações deve ser realizada com parcimônia, pois a comparação direta dos resultados pode gerar interpretações equivocadas. Nas Tabelas 3.3 a 3.5 são apresentados valores típicos encontrados na literatura para as reações de HDS, HDA e HDN em condições relativamente comparáveis àquelas utilizadas no HDT de destilados médios.

Tabela 3.3 - Valores típicos da energia de ativação aparente para a reação de HDS.

Referência	Cat.	Carga	Eat (KJ/mol)
Trytten <i>et al.</i> (1990)	NiMo	frações do diesel:	
		300/350°C	109±21
		450/500°C	149±5
Rodriguez e Ancheyta (2004)	NiMo	Gasóleo	132
Yui e Adjaye (2004)	NiMo	mistura diesel e gasóleo	113
Steiner e Blekkan (2002)	NiMo	mistura modelo ^a	
		DBT	70-120
		mDBT	151-155
		dmDBT	222-232
Cotta <i>et al.</i> (2000)	NiMo	diesel	159

^amistura de compostos sulfurados tipicamente presentes no diesel: dibenzotiofeno (DBT), metildibenzotiofeno (mDBT) e dimetildibenzotiofeno (dmDBT)

Tabela 3.4 - Valores típicos da energia de ativação aparente para a reação de HDA.

Referência	Cat.	Carga	Eat (KJ/mol)
Galiasso <i>et al.</i> (1984)	NiMo	Diesel	84-105
Liu <i>et al.</i> (2008)	NiMo	mistura modelo ^a	90 - 104
Yui e Sanford (1991)	NiMo	Diesel	46 - 99
Wilson (1985)	NiMo	Diesel	83±3

^amistura de compostos aromáticos com composição representativa de suas presenças no diesel: tetralina, naftaleno, fenantreno e pireno.

Tabela 3.5 - Valores típicos da energia de ativação aparente para a reação de HDN

Referência	Cat.	Carga	Eat (KJ/mol)
Trytten <i>et al.</i> (1990)	NiMo	frações do diesel:	
		300/350°C	78±23
		450/500°C	109±14
Yui e Adjaye (2004)	NiMo	Mistura diesel e gasóleo	91
Skala <i>et al.</i> (1988)	NiMo	mistura modelo ^a	103,4
Cotta <i>et al.</i> (2000)	NiMo	Diesel	61

^amistura de compostos modelo nitrogenados com composição representativa de suas presenças no diesel: quinolina, indol e lauronitrila

Em relação à ordem de reação, verifica-se que podem ser obtidos bons ajustes aos resultados experimentais com modelos que consideram uma cinética aparente de primeira ordem para as reações de HDN (OWUSU-BOAKYE *et al.*, 2005, YUI E ADJAYE, 2004, TRYTTEN *et al.*, 1990) e HDA (LIU *et al.*, 2008, WILSON, 1985, GALIASSO *et al.*, 1984). Para a reação de HDS, a utilização de modelos cinéticos aparentes de primeira ordem pode ser encontrada em estudos que avaliam o processamento de compostos modelos (STEINER E BLEKKAN, 2002). Por outro lado, para estudos conduzidos com cargas reais, ou mesmo com misturas de compostos modelos, costumam ser obtidos melhores ajustes aos resultados experimentais quando são considerados valores de ordem de reação superiores à unidade, devido às diferentes reatividades dos diversos compostos presentes nas cargas. Valores de ordem de reação entre 1,2 e 1,8 são tipicamente encontrados na literatura (KALLINIKOS *et al.*, 2008, SERTIC *et al.*, 2005, OWUSU-BOAKYE *et al.*, 2005, YUI E ADJAYE, 2004, COTTA *et al.* 2000, ANCHEYTA E JUAREZ, 1999, GALIASSO *et al.* 1984).

No desenvolvimento deste trabalho foram adotados os seguintes valores para as ordens de reação nas equações cinéticas aparentes: 1,6 para a reação de HDS e 1,0 para as reações de HDN e HDA. Estes valores estão inseridos na faixa dos valores tipicamente encontrados na literatura e foram selecionados por apresentarem um histórico de excelentes ajustes aos dados experimentais obtidos nas avaliações de catalisadores de HDT de destilados médios em plantas piloto, conforme pode ser observado nas Figuras 3.2. a 3.4.

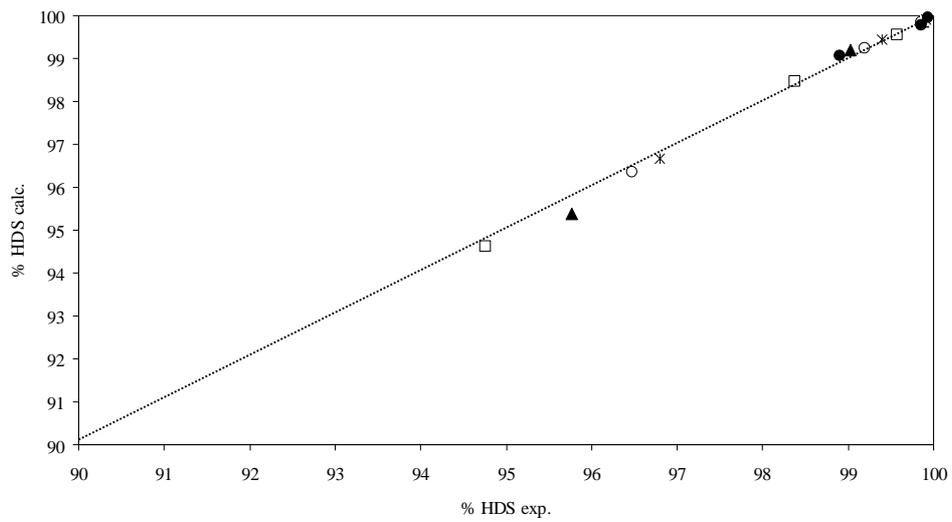


Figura 3.2 – Correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético aparente admitido para a reação de HDS com ordem de reação igual a 1,6.

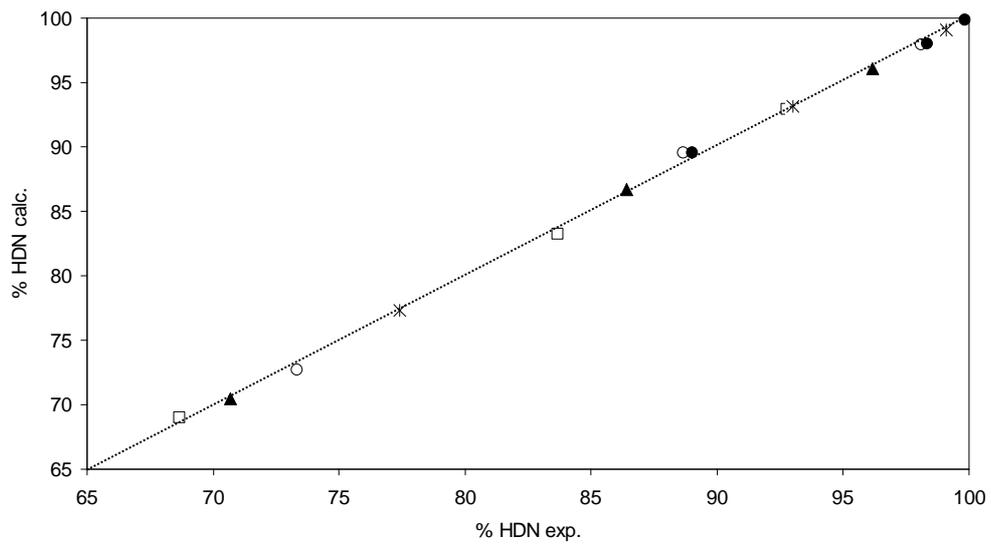


Figura 3.3 – Correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético aparente de primeira ordem admitido para a reação de HDN.

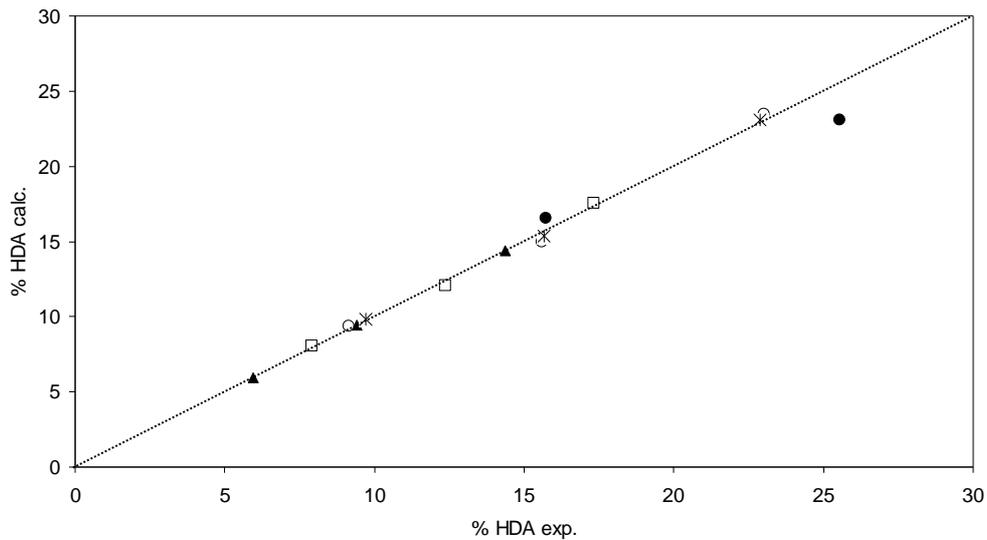


Figura 3.4 – Correlação entre os dados experimentais e o modelo cinético aparente de primeira ordem admitido para a reação de HDA.

A determinação da energia de ativação aparente para as reações de HDS, HDN e HDA foi realizada de acordo com o procedimento descrito a seguir.

i) Considerando a dependência da energia de ativação aparente com a temperatura determinada a partir da Lei de Arrhenius, segundo a Equação 3.7, sua linearização leva a Equação 3.8.

$$k_i = k_{0i} \cdot e^{\left(\frac{-E_i}{R.T}\right)} \quad \text{Equação 3.7}$$

$$\ln k_i = \ln k_{0i} - \frac{E_{at_i}}{RT} \quad \text{Equação 3.8}$$

onde k_0 é o fator pré-exponencial aparente, E_{at_i} é a energia de ativação aparente, R é a constante universal dos gases ideais e i refere-se a cada uma das reações estudadas.

ii) a partir da caracterização analítica das cargas e produtos (obtidos em três condições de temperaturas distintas nas etapas de avaliação catalítica inicial e/ou final) calculavam-se os valores das respectivas constantes cinéticas aparentes de acordo com as Equações 3.5 ou 3.6 apresentadas anteriormente.

iii) Estimavam-se os valores dos parâmetros $\ln k_{0i}$ e E_{at_i}/R da Equação 3.8, com a utilização do método de mínimos quadrados em planilha EXCEL.

3.6.2 - AVALIAÇÃO DA DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES

A metodologia utilizada para avaliar a perda de atividade catalítica decorrente da etapa de desativação acelerada consistiu na determinação da Temperatura Normalizada de Reação (T_{norm}), definida como a temperatura necessária para o catalisador desativado atingir a mesma conversão obtida no teste de avaliação catalítica inicial (KRISHNASWAMY E KITTRELL, 1979). A aplicação desta metodologia é consagrada como uma excelente ferramenta de acompanhamento e monitoramento do desempenho da atividade catalítica em unidades industriais. Sua utilização permite a realização de estimativas da taxa de desativação média do catalisador, auxiliando na previsão do tempo de campanha das unidades industriais, permitindo também a comparação entre campanhas distintas em uma mesma unidade industrial, a comparação do desempenho de um dado catalisador em unidades industriais distintas e a comparação da utilização de diferentes catalisadores em uma mesma aplicação (TOPSØE *et al.* 2005, SHIFLETT, 2002). Um exemplo desta aplicação é apresentado na Figura 3.5 onde TOPSØE (2005) verificou que o catalisador A apresentou maior atividade inicial e perda de atividade ligeiramente inferior à do catalisador B.

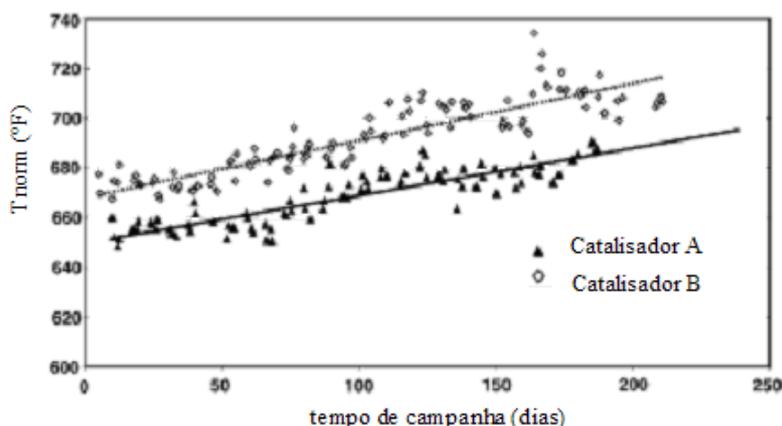


Figura 3.5 - Exemplo de aplicação da temperatura normalizada de reação para discriminar catalisadores (adaptada de TOPSØE *et al.*, 2005)

A adoção desta metodologia considera a hipótese adicional que a energia de ativação aparente e a ordem de reação se mantêm constantes ao longo de todo o processo. Esta hipótese está associada à existência de uma superfície uniformemente

energética para o catalisador de HDT e que as propriedades eletrônicas dos sítios ativos não se modifiquem ao longo do processo de desativação. Desta forma, a desativação resultaria do decréscimo no número de sítios ativos disponíveis para as reações e não na modificação da atividade intrínseca do sítio ativo. Embora esta hipótese tenha sido recentemente confirmada por VRINAT *et al.* (2005), na literatura também podem ser encontradas referências que questionam sua validade, admitindo a existência de sítios energeticamente distintos e queda na energia de ativação após a etapa de desativação (MASSOTH, 1997).

A aplicação da metodologia consiste em:

- (i) considerando-se as respectivas ordens de reação e cinéticas aparentes descritas pelas Equações 3.5 e 3.6, determinar as constantes cinéticas nas etapas de avaliação inicial e final para cada reação, a partir da caracterização analítica da carga e dos efluentes hidrotratados.
- (ii) determinar a energia de ativação aparente para cada reação conforme descrito anteriormente.
- (iii) a partir da relação entre os valores das constantes cinéticas aparentes, determinar o valor de T_{norm} , cuja dedução é apresentada nas Equações 3.9 a 3.13 a seguir.

a) Admita-se que a taxa de reação pode ser dada na forma:

$$(-r_i) = k_{0i} \cdot e^{\frac{-E_{at_i}}{RT}} \cdot C^n \quad \text{Equação 3.9}$$

onde R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol.K})$), E_{at} é a energia de ativação aparente (J/mol), k_0 refere-se ao fator pré-exponencial, n é a ordem de reação aparente e i refere-se a cada uma das reações estudadas.

b) Com as hipóteses de energia de ativação aparente e ordem de reação constantes, para que as taxas de reação sejam iguais é necessário que:

$$k_{01} \cdot e^{\frac{-E_{at}}{RT_1}} = k_{02} \cdot e^{\frac{-E_{at}}{RT_{norm}}} \quad \text{Equação 3.10}$$

c) Portanto,

$$\ln\left(\frac{k_{01}}{k_{02}}\right) = -\frac{E}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{norm}} - \frac{1}{T_1}\right) \quad \text{Equação 3.11}$$

$$T_{norm} = \left[-\frac{R}{E} \cdot \ln\left(\frac{k_{01}}{k_{02}}\right) + \frac{1}{T_1} \right]^{-1} \quad \text{Equação 3.12}$$

d) Para adotar a notação correspondente às etapas de avaliação catalítica inicial e final, bem como expressar-se T_{norm} em °C, chega-se a Equação 3.13.

$$T_{norm_i} (\text{°C}) = \left(\frac{R}{E_{ati}} \cdot \ln\left(\frac{k_{i_{final}}}{k_{i_{inicial}}}\right) + \frac{1}{T_{final}} \right)^{-1} - 273,15 \quad \text{Equação 3.13}$$

onde R é a constante universal dos gases ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), E_{at} é a energia de ativação aparente (J/mol), k refere-se às constantes cinéticas aparentes determinadas nas etapas de avaliação catalítica inicial e final, i refere-se a cada uma das reações estudadas (HDS, HDN e HDA) e T_{final} é a temperatura de realização do teste de avaliação catalítica final (expressa em K).

(iv) A diferença entre o valor de T_{norm} e a temperatura de reação utilizada na etapa de avaliação catalítica inicial ($T_{avaliaçãoinicial}$) indica a perda de atividade do catalisador, representando o acréscimo de temperatura necessário para que o catalisador atinja o seu nível inicial de atividade, conforme apresentado na Equação 3.14.

$$\Delta T (\text{°C}) = T_{norm_i} (\text{°C}) - T_{avaliaçãoinicial_i} (\text{°C}) \quad \text{Equação 3.14}$$

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A apresentação e discussão dos resultados experimentais será dividida em três partes, de acordo com os objetivos distintos e bem definidos de cada série de experimentos conduzida. A primeira etapa de experimentos está relacionada ao desenvolvimento da metodologia de desativação acelerada. O planejamento experimental desta etapa buscou identificar a capacidade da metodologia experimental proposta de efetivamente acelerar a desativação do catalisador e identificar quais as variáveis experimentais efetivamente afetam o fenômeno em escala piloto. A segunda etapa de experimentos está relacionada à comparação dos resultados de desativação acelerada obtidos em escala piloto com a desativação obtida em escala industrial, a fim de procurar estabelecer alguma similaridade entre os resultados. Finalmente, a terceira etapa de experimentos está relacionada à determinação da sensibilidade da metodologia, de modo a avaliar se ela é capaz de discriminar o comportamento de diferentes catalisadores comerciais de HDT quanto à desativação.

4.1 – DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE DESATIVAÇÃO ACELERADA

4.1.1 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Nesta primeira etapa foi realizado um planejamento experimental com o objetivo de identificar os principais efeitos das variáveis operacionais usualmente associadas ao mecanismo de desativação por deposição de coque na literatura e, conseqüentemente, potencialmente importantes para o desenvolvimento de uma metodologia de desativação acelerada.

O planejamento experimental proposto para esta etapa avalia cada variável operacional em três níveis, de modo a permitir a identificação de eventuais não linearidades presentes no processo. A escolha dos valores absolutos das variáveis em cada nível foi feita para minimizar os tempos de teste, manter elevado grau de repetibilidade e guardar bom nível de similaridade com a escala industrial. A seguir são listadas as variáveis operacionais incorporadas ao planejamento experimental, as

respectivas faixas de valores cobertas e os principais objetivos perseguidos com a análise.

(i) Temperatura

A proposta foi avaliar o efeito acelerador da temperatura sobre a quantidade de coque formado (e a conseqüente desativação dos catalisadores). A escolha dos limites experimentais foi feita de forma a acelerar o processo de desativação, sem permitir que o mecanismo de desativação térmica pudesse interferir de forma significativa no fenômeno original. Desta maneira, foi adotado como ponto central o valor de 400°C, próximo da temperatura máxima permitida para operação dos equipamentos industriais. A escolha do limite superior de temperatura foi determinada pelos limites de segurança operacional das unidades piloto, fixado em 420°C. Esta diferença de 20°C fixa o limite inferior em 380°C para manter a ortogonalidade do planejamento experimental.

(ii) Velocidade espacial volumétrica - LHSV:

O planejamento propõe a realização de testes empregando distintas vazões de carga, implicando na exposição da mesma massa de catalisador a diferentes quantidades de carga processada durante os testes de desativação. Com estes testes buscava-se avaliar a magnitude do efeito observado por RICHARDSON *et al.* (1996), que verificou uma forte influência da quantidade de carga processada para o aumento do teor de coque sobre o catalisador, conforme apresentado na revisão bibliográfica. Buscando conciliar o valor típico das unidades industriais de alta severidade (em torno de 1,0h⁻¹) com os limites operacionais das unidades piloto (vazões mínimas das bombas de carga em torno de 30ml/h) e com a sensibilidade do processo às variações de LHSV, foram escolhidos os níveis de 0,5h⁻¹, 1,5h⁻¹ e 2,5h⁻¹.

(iii) Duração das Fases Etapa de Desativação Acelerada:

O planejamento procurou avaliar o efeito das variações das durações das fases de formação e de maturação, submetendo os catalisadores a condições de desativação acelerada durante intervalos de tempo distintos. Assim, buscou-se avaliar o efeito do tempo de duração de cada uma das fases, respectivamente denominados t_{forma} e t_{mat} , a fim de tentar validar as hipóteses inicialmente formuladas, segundo as quais a primeira

fase seria responsável pela formação do coque e a segunda pela maturação do coque inicialmente depositado. Almejando definir valores de tempo suficientemente altos para exercer efetivamente algum efeito sobre a atividade catalítica, embora mantendo os testes ainda razoavelmente curtos, foram definidos o ponto central com duração de 48 horas e os demais níveis de 24 e 72 horas.

(iv) Relação H_2/Hc_{mat} na fase de maturação (H_2/Hc_{mat}):

O efeito da disponibilidade de hidrogênio sobre as reações de envelhecimento do coque e, conseqüentemente, sobre a composição do coque obtido ao final do teste de desativação é notório na literatura, conforme descrito anteriormente. Por isso, a variação dos teores de hidrogênio na atmosfera reacional é fundamental para o bom entendimento do processo. O consumo de H_2 nas condições operacionais empregadas nas etapas de avaliação do catalisador é estimado, a partir de informações das unidades industriais, entre 80 e 100 Nl_{H_2}/l_{carga} . A escolha dos níveis foi feita de modo a tentar mapear três cenários distintos em termos de disponibilidade de hidrogênio. O ponto central deveria estar próximo do valor típico do consumo de H_2 nestas condições de reação, com algum excesso para garantir hidrogênio suficiente. No patamar inferior, procurou-se formar uma atmosfera de reação onde exista uma quantidade de H_2 inferior à estequiométrica, porém não nula, para manter a similaridade com o processo industrial. Assim, adotou-se o valor de 150 Nl_{H_2}/l_{carga} como ponto central e os valores de 50 Nl_{H_2}/l_{carga} e 250 Nl_{H_2}/l_{carga} como extremos. A definição do valor do limite inferior de relação H_2/Hc_{mat} foi ditada pelos limites operacionais da unidade. Foi adotada a relação de 50 Nl_{H_2}/l_{carga} , porque este valor corresponde na prática à menor vazão (Nl/h) que pode ser injetada na unidade piloto e ainda manter uma alimentação constante e confiável de hidrogênio. Desta forma, para manter a simetria no planejamento experimental, o valor do limite superior foi fixado em 250 Nl_{H_2}/l_{carga} . Deve ser ressaltado que este valor é bastante reduzido, quando comparado ao valor de 700 Nl_{H_2}/l_{carga} tipicamente utilizado nas etapas de avaliação de atividade catalítica. Desta forma, nestas condições, embora exista excesso de hidrogênio em relação ao consumo estimado para as reações de HDT, não se pode considerar que há uma atmosfera rica em H_2 .

Com estas premissas, o planejamento experimental deve permitir o estudo de 5 variáveis, em 3 níveis, acrescido de três réplicas na condição central para avaliação dos erros experimentais. Adotando-se um plano do tipo cruz, o planejamento aponta para a realização de 13 testes nesta primeira etapa, reproduzido na Tabela 4.1, onde são indicados os valores experimentais, bem como os níveis associados a cada variável considerada.

Tabela 4.1 - Planejamento experimental da primeira fase:

corrida	T (°C)	LHSV (h ⁻¹)	t _{forma} (h)	H ₂ /Hc _{mat} (NI/l)	t _{mat} (h)	T (°C)	LHSV (h ⁻¹)	t _{forma} (h)	H ₂ /Hc _{mat} (NI/l)	t _{mat} (h)
1	0	0	0	0	0	400	1,5	48	150	48
2	-1	0	0	0	0	380	1,5	48	150	48
3	+1	0	0	0	0	420	1,5	48	150	48
4	0	0	-1	0	0	400	1,5	24	150	48
5	0	0	+1	0	0	400	1,5	72	150	48
6	0	0	0	0	-1	400	1,5	48	150	24
7	0	0	0	0	+1	400	1,5	48	150	72
8	0	0	0	+1	0	400	1,5	48	250	48
9	0	0	0	-1	0	400	1,5	48	50	48
10	0	-1	0	0	0	400	0,5	48	150	48
11	0	+1	0	0	0	400	2,5	48	150	48
12	0	0	0	0	0	400	1,5	48	150	48
13	0	0	0	0	0	400	1,5	48	150	48

A escolha da técnica de planejamento em cruz foi definida em função de dois fatores: a pré-existência de alguns experimentos realizados nas condições definidas tornando possível a comparação) e o objetivo de avaliar cada efeito de forma individual, facilitando a análise crítica dos resultados analíticos da caracterização de cargas e produtos. Desta forma, avaliando-se o efeito de cada variável de forma isolada e definindo-se as tendências de como cada uma das variáveis operacionais afetam as reações de HDT, fica mais fácil a identificação imediata de quaisquer eventuais erros analíticos, antes da proposição de um tratamento matemático mais avançado dos dados, evitando-se o emprego de eventuais informações incorretas. A técnica de planejamento em cruz possui uma série de limitações, sendo que a incapacidade de avaliar a existência de efeitos sinérgicos simultâneos das variáveis em questão é um dos principais defeitos. No entanto, para o objetivo proposto nesta etapa (desenvolver uma metodologia de desativação acelerada, identificando que variáveis efetivamente manifestam seus efeitos ao se reduzir bruscamente a escala de tempo envolvida no

fenômeno) as informações geradas por estes experimentos parecem ser suficientes e satisfatórias.

No que tange às condições operacionais definidas para as etapas de avaliação da atividade catalítica inicial e final, foram adotados valores referentes às condições operacionais típicas das unidades industriais de HDT de destilados médios contendo correntes instáveis. Estas condições operacionais severas são capazes de propiciar elevadas conversões para as reações de HDS e HDN, embora para as reações de HDA sejam obtidos níveis baixos de conversões. As condições experimentais das etapas de avaliação de atividade catalítica são apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Condições experimentais das etapas de avaliação de atividade catalítica inicial e final.

Variável operacional	Valor
Temperatura (°C)	340 - 360 - 380
Pressão (kgf/cm ²)	82
LHSV (h ⁻¹)	1,0
H ₂ /Hc (NIH ₂ /lcarga)	700

Além de permitir aferir a perda de atividade do catalisador, estas etapas também são responsáveis por gerar informações para a determinação das energias de ativação aparentes para cada uma das reações avaliadas, como descrito no Capítulo 3. A determinação da energia de ativação aparente é necessária para determinar T_{norm}, como exposto no capítulo anterior. Já os valores das energias de ativação aparente após a etapa de desativação acelerada são importantes para permitir a avaliação crítica da hipótese considerada durante a determinação de T_{norm}, que considera que a energia de ativação é constante. Nos demais testes as etapas de avaliação foram realizadas apenas na condição central de temperatura, de forma a imprimir maior agilidade à realização do planejamento experimental.

Para o carregamento dos reatores foram utilizadas amostras oriundas do mesmo lote do catalisador de referência. Para permitir a comparação dos resultados, foi sempre utilizada a mesma massa (40 gramas) do catalisador de NiMoP/γ-Al₂O₃ de referência

(REF), correspondente a um volume de 54ml, cuja caracterização básica é apresentada na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Propriedades do catalisador de referência.

Superfície específica	m ² /g	192
Densidade	g/cm ³	0,74
Óxido de Molibdênio V	%m	19,2
Óxido de Níquel II	%m	5,5
Óxido de Fósforo V	%m	4,1
Óxido de Alumínio III	%m	71,2

Em relação ao tratamento dos efluentes hidrotratados, apontado como um potencial interferente nos resultados analíticos no capítulo anterior, apenas nas corridas 9, 12 e 13 foi utilizada a retificação em linha com N₂, sob temperatura e pressão controladas (60°C e 10psig). Nos demais experimentos a retificação do produto hidrotratado foi realizada em bancada, iniciada cerca de 1 a 3 dias após a geração da amostra de produto, com duração mínima de 24 horas, sem aquecimento e a pressão atmosférica.

A carga industrial processada era composta por uma mistura tripla, contendo 60% m de diesel pesado, 10% m de LCO e 30% m de gasóleo de coqueamento retardado, oriundos do processamento de petróleo Marlim. Em função de problemas operacionais, foi necessária a repetição das corridas 9 e 13. Para isso, foi necessário preparar uma nova amostra de carga de referência. Embora tenham sido utilizadas as melhores práticas operacionais, visando a minimizar as diferenças em relação à amostra inicial, a utilização de tambores industriais distintos para compor a mistura tripla de referência é suficiente para causar ligeiras diferenças na composição. A caracterização analítica das duas amostras de carga industrial de referência utilizadas ao longo do trabalho é apresentada na Tabela 4.4. A única diferença significativa diz respeito às curvas de destilação, reproduzidas na Figura 4.1. Verifica-se que a partir da temperatura correspondente a 70% de vaporização, as curvas tendem a se afastar, com o ponto final de ebulição da nova amostra (521°C) apresentando valor bastante superior ao da amostra original (484°C). Como consequência da presença de compostos mais pesados

e, portanto, mais refratários ao HDT, com base na literatura, espera-se um decréscimo na atividade para as reações de HDS, HDN e HDA.

Tabela 4.4 - Comparação da caracterização das amostras de carga industrial de referência utilizadas ao longo do trabalho.

Propriedades da Carga	Amostra Original	Nova Amostra
Densidade ($d_{20/4^{\circ}\text{C}}$)	0,8871	0,8868
Teor de Enxofre Total (mg/kg)	5466	5224
Teor de Nitrogênio Total (mg/kg)	1874	1893
Índice de Refração @ 20 °C	1,4984	1,4983
Saturados (%m)	61,3	59,7
Monoaromáticos (%m)	13,3	13,9
Diaromáticos (%m)	19,5	20,2
Triaromáticos (%m)	4,9	5,1
Poliaromáticos (%m)	0,9	1,1
Aromáticos Totais (%m)	38,7	40,3

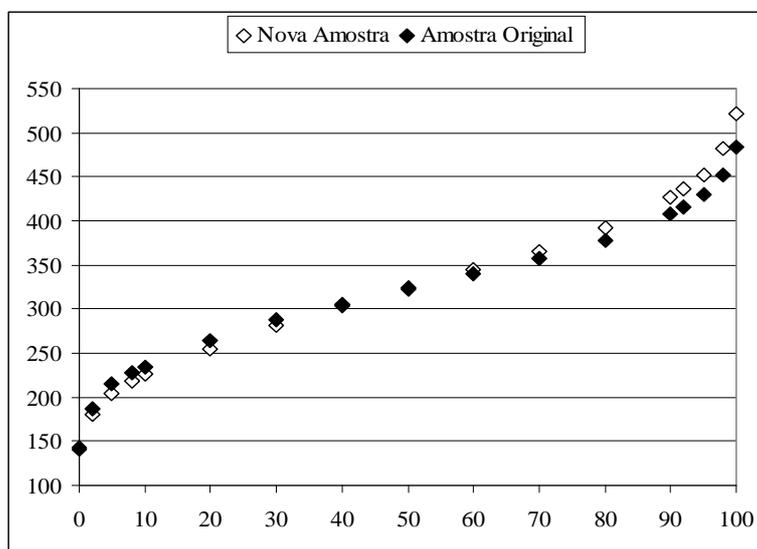


Figura 4.1 - Curvas de destilação simulada das amostras de carga industrial de referência utilizadas ao longo do trabalho.

Os teores de metais mostrados na Tabela 4.5 indicam que a carga pode ser considerada isenta deste tipo de contaminantes, uma vez que estes teores estiveram

sempre abaixo do limite de detecção da metodologia utilizada (ASTM D-4927-05, 2005). Desta forma, os efeitos associados à desativação pelo mecanismo de deposição de metais podem ser desprezados, tendo em vista os tempos de teste relativamente curtos em plantas piloto, quando comparados a uma campanha industrial.

Tabela 4.5 - Determinação de metais presentes na carga industrial de referência.

Analito	Teor (mg/kg)	Analito	Teor (mg/kg)
Bismuto	< 3	Vanádio	< 6
Zinco	< 27	Bário	< 2
Cobre	< 1	Cálcio	< 25
Níquel	< 1	Fósforo	< 15
Ferro	< 6	Silício	< 6
Manganês	< 20	Cloro	< 1

As informações geradas ao longo desta etapa podem ser divididas em dois grandes grupos: operacionais e analíticas. As informações operacionais contemplam as condições experimentais em que os diversos testes de cada corrida foram conduzidos. As informações analíticas correspondem aos resultados da caracterização de todas as amostras de carga e produtos gerados em cada teste das 13 corridas. Dada a enorme quantidade de informações, estas foram separadas do corpo principal do texto, sendo apresentadas de forma completa no Anexo A. Apenas para ilustrar a quantidade de informações geradas, de acordo com a metodologia descrita anteriormente, em cada experimento (corrida) são obtidos e caracterizados, além da amostra de carga, de 5 a 11 produtos hidrotratados (sendo 2 a 6 produtos gerados nas etapas de avaliação de atividade catalítica; 2 produtos gerados na etapa de desativação acelerada; e mais 1 a 3 produtos gerados na etapa de busca de densidade). A caracterização analítica de cada amostra envolve a realização de seis ensaios distintos, conforme descrito anteriormente.

Assim sendo, convencionou-se que ao longo do corpo do texto somente serão apresentados resultados consequentes de algum tratamento matemático dos dados experimentais, ou resumos consolidados que eventualmente se façam necessários para o entendimento do texto, sendo as demais informações apresentadas no Anexo A.

4.1.2 - VARIÁVEIS OPERACIONAIS

A Tabela 4.6 apresenta um resumo das condições experimentais nas quais os testes de desativação foram efetivamente conduzidos em cada corrida da programação experimental.

Tabela 4.6 - Condições operacionais efetivamente empregadas na desativação acelerada.

corrida	Etapa de Formação				Etapa de Maturação			
	T (°C)	t _{forma} (h)	H ₂ /Hc (NI/l)	LHSV (h ⁻¹)	T (°C)	t _{mat} (h)	H ₂ /Hc (NI/l)	LHSV (h ⁻¹)
1	400	48	726	1,4	400	48	157	1,5
2	380	48	708	1,5	380	48	151	1,5
3	420	50	700	1,5	420	48	151	1,5
4	400	21	701	1,5	400	48	150	1,5
5	400	72	717	1,5	400	48	148	1,5
6	400	51	690	1,5	400	24	148	1,5
7	400	49	702	1,6	400	72	147	1,6
8	400	48	697	1,5	400	54	248	1,5
9	400	48	781	1,4	400	48	54	1,4
10	400	49	686	0,5	400	47	110	0,5
11	401	48	697	2,5	400	48	146	2,5
12	400	48	708	1,6	400	48	152	1,6
13	400	49	704	1,6	400	48	152	1,6

A comparação dos valores apresentados nas Tabelas 4.1 e 4.6 permite verificar que a programação experimental foi conduzida de acordo com as condições definidas na etapa de planejamento. Os valores de temperatura de reação e LHSV seguiram estritamente o estabelecido no planejamento experimental. Podem ser observados alguns pequenos desvios nos tempos de duração de cada etapa, os quais aparentemente não devem comprometer o objetivo de cada corrida. Para a relação H₂/Hc, de um modo geral seus valores ficaram bem próximos dos estipulados na programação experimental, com médias apresentando diferenças inferiores a 5% em relação aos valores definidos

no planejamento. A exceção fica restrita ao teste da etapa de maturação da corrida 10, quando foi verificada diferença de cerca de 25% para menos na relação H_2/Hc_{mat} em relação à condição determinada no planejamento. Em termos de potencial impacto nos objetivos do planejamento experimental, esta redução na relação H_2/Hc pode afetar de alguma maneira a interpretação dos efeitos associados ao processamento de uma menor quantidade de carga (ou do aumento do tempo de residência) e do aumento do teor de H_2 na etapa de desativação acelerada. O valor da relação H_2/Hc_{mat} efetivamente utilizado neste teste pode ser inferior ao necessário para suprir o consumo de H_2 na etapa de desativação acelerada. Ou seja, na corrida 10, podem estar sendo avaliados dois efeitos concomitantemente e a técnica de planejamento experimental adotada pode não ser recomendada para identificar a presença e o impacto desses dois efeitos associados.

4.1.3 - AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

Para as reações de HDS e HDN, as atividades catalíticas iniciais e finais foram determinadas a partir das conversões dos heteroátomos presentes na carga processada, de acordo com as Equações 4.1 e 4.2.

$$X_{HDS}(\%) = \frac{S_{carga}(mg/kg) - S_{produto}(mg/kg)}{S_{carga}(mg/kg)} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

$$X_{HDN}(\%) = \frac{N_{carga}(mg/kg) - N_{produto}(mg/kg)}{N_{carga}(mg/kg)} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.2}$$

Para a reação de HDA, foi considerada a conversão da totalidade de hidrocarbonetos aromáticos, a partir dos resultados da análise de determinação de aromáticos por SFC, conforme a Equação 4.3.

$$X_{HDA}(\%) = \frac{Arom.Totais_{carga}(\%) - Arom.Totais_{produto}(\%)}{Arom.Totais_{carga}(\%)} \cdot 100 \quad \text{Equação 4.3}$$

Na Tabela 4.7 são apresentadas as conversões para cada reação, obtidas a partir da caracterização analítica dos produtos hidrotratados gerados nas etapas de avaliação da atividade catalítica inicial e final em cada corrida.

Tabela 4.7 - Conversões para as reações de HDS, HDN e HDA obtidas nas etapas de avaliação de atividade catalítica inicial e final.

Corrida	Atividade Catalítica Inicial			Atividade Catalítica Final		
	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA
1	98,4	93,2	17,0	97,8	86,9	13,1
2	96,4	94,7	21,4	94,9	90,5	18,9
3	98,9	93,7	20,1	97,9	79,0	12,6
4	97,0	92,0	21,7	94,4	85,4	16,4
5	98,3	93,5	17,3	98,0	87,9	11,8
6	97,5	94,1	17,2	94,6	85,8	12,1
7	98,0	90,1	17,3	97,7	82,9	14,7
8	97,7	93,3	15,0	95,3	86,5	12,9
9	99,1	88,4	14,4	98,6	80,7	10,6
10	99,0	95,2	20,4	98,6	86,5	13,4
11	97,9	91,0	15,3	97,7	85,7	13,2
12(360°C)	99,1	91,1	19,3	98,6	83,7	14,6
13(360°C)	99,0	86,4	14,6	98,5	79,7	11,1
12(340°C)	96,7	77,4	11,6	95,0	63,6	9,6
13(340°C)	95,8	70,7	9,2	94,3	58,6	6,4
12(380°C)	99,9	98,0	27,7	99,9	95,5	21,5
13(380°C)	99,9	96,2	20,8	99,8	93,3	17,3

Observação: Nas corridas 12 e 13 as etapas de avaliação da atividade catalítica inicial e final foram realizadas em três temperaturas.

Os resultados de atividade catalítica inicial apresentados na Tabela 4.7 revelam que, sob as severas condições experimentais utilizadas nas etapas de avaliação, o catalisador apresentou conversões elevadas para as reações de HDS e HDN (como era esperado). Para a reação de HDS foram obtidas conversões sempre superiores a 95%,

enquanto para a reação de HDN, considerando-se os testes realizados a 360°C, todos os valores foram superiores a 90% (excetuando-se os obtidos nas corridas 9 e 13, provavelmente em consequência das características da nova amostra de carga). Para a reação de HDA, os valores de conversão foram bem inferiores, variando entre 15 e 20% (também de acordo com o esperado), com exceção da corrida 2 que apresentou um valor anormalmente elevado.

A análise dos resultados de conversão de HDA obtidos nos testes 12 e 13, apresentados na Figura 4.2, pode fornecer informações importantes quanto à reversibilidade desta reação nas condições experimentais empregadas. O comportamento observado para a variação da conversão de aromáticos totais em função da temperatura de reação indica que, nas condições de avaliação de atividade catalítica inicial e final, não se atingiu a condição do limite termodinâmico. O equilíbrio pode ter sido alcançado apenas nas condições da etapa de desativação acelerada. Desta forma, o modelo cinético adotado, que considera as reações de HDA como sendo irreversíveis e admite uma cinética aparente de primeira ordem, é compatível com o comportamento dos dados experimentais nesta faixa de temperatura.

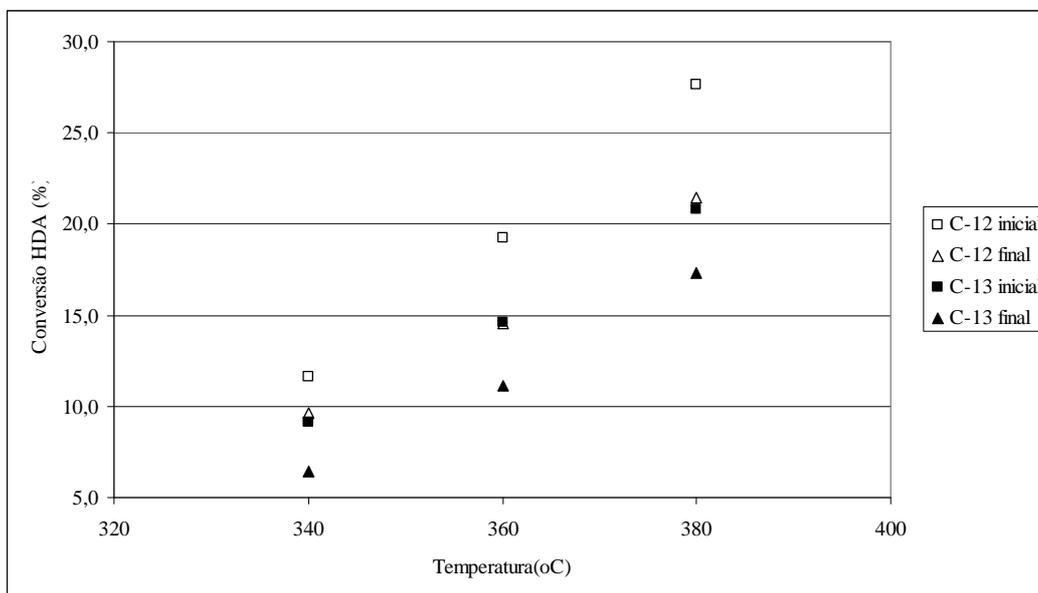


Figura 4.2 - Conversão para a reação de HDA em função da temperatura.

Para aferir a qualidade dos dados experimentais obtidos na etapa de avaliação da atividade catalítica inicial, foi realizada uma análise descritiva simplificada dos

resultados de atividade catalítica nos experimentos conduzidos a 360°C. As propriedades estatísticas calculadas são apresentadas nas Equações 4.4 a 4.8. Os resultados são apresentados na Tabela 4.8, onde são também apresentados os valores máximos e mínimos obtidos para cada reação, considerando-se todos os testes realizados.

$$\text{Média: } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{Equação 4.4}$$

$$\text{Variância: } S_x^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad \text{Equação 4.5}$$

$$\text{Desvio Padrão: } DP = \sqrt{S_x^2} \quad \text{Equação 4.6}$$

Intervalo de confiança dos pontos considerando distribuição normal e 95%:

$$\text{Limite Inferior: } LI = \bar{x} \pm 1,96.DP \quad \text{Equação 4.7}$$

$$\text{Limite Superior: } LS = \bar{x} \pm 1,96.DP \quad \text{Equação 4.8}$$

Tabela 4.8 - Análise descritiva dos resultados de atividade catalítica inicial.

Conversão	Média	DP	LS	LI	Valor Máximo	Valor Mínimo
HDS (%)	98,2	0,9	99,9	96,5	99,1	96,4
HDN (%)	92,1	2,6	97,1	87,0	95,2	86,4
HDA Total (%)	17,8	2,6	22,9	12,6	21,9	14,4

Ressalta-se que durante a realização da análise descritiva apresentada na Tabela 4.8, as corridas 9 e 13 foram incluídas no conjunto total de resultados, de maneira que os resultados da análise descritiva incluem os fatores associados à mudança da carga de referência mencionados anteriormente. Aparentemente, a presença de compostos mais pesados na nova amostra de carga resultou em atividades ligeiramente inferiores para as reações de HDN e HDA (como esperado).

Para a reação de HDS, os valores de conversão são tão elevados que, apesar da análise ter sido conduzida sem a distinção entre unidades com e sem retificação em linha, foi encontrado o menor valor do desvio padrão. A comparação dos valores

obtidos com os limites definidos pelo intervalo de confiança de 95% indica a presença de um único *outlier* para esta reação, cujo valor está bem próximo do limite inferior do intervalo de confiança.

Para a reação de HDN, o valor do desvio padrão aponta variações maiores que as tradicionalmente obtidas em avaliações catalíticas em plantas piloto. Os limites definidos para o intervalo de confiança revelam uma faixa de valores que engloba dez pontos percentuais de conversão, relativamente ampla e que pode ser decorrente da influência dos resultados das corridas 9 e 13. Os resultados identificam o valor obtido na corrida 13 como um *outlier*, pois é menor que o limite inferior do intervalo de confiança. Para a corrida 9, embora a conversão de HDN também seja comparativamente inferior às demais, seu valor encontra-se inserido nos limites definidos pelo intervalo de confiança de 95%.

Para a reação de HDA, os desvios padrões foram iguais aos obtidos para a reação de HDN. Os valores mais elevados podem ser fruto do impacto da amostra de carga das corridas 9 e 13 que apresentaram os menores valores de conversão de aromáticos, embora não tenham sido identificados como *outliers*. Outro fator que certamente contribui para o maior desvio padrão observado na conversão para reação de HDA é o maior erro analítico associado à metodologia de caracterização dos compostos aromáticos.

A realização de uma nova análise descritiva, desconsiderando os resultados das corridas 9 e 13, cujos resultados são mostrados na Tabela 4.9, serve como indicativo da relevância do impacto decorrente da utilização de uma nova amostra de carga nas corridas 9 e 13 nos resultados de avaliação catalítica inicial.

Tabela 4.9 - Repetição da análise descritiva dos resultados de atividade catalítica inicial após eliminação do *outlier* para reação de HDA e desconsiderando corridas 9 e 13

Conversão	Média	DP	LS	LI	Valor Máximo	Valor Mínimo
HDS (%)	98,0	0,8	99,7	96,4	99,1	96,4
HDN (%)	92,9	1,7	96,1	89,7	95,2	90,1
HDA Total (%)	18,4	2,4	23,0	13,7	21,9	15,0

A comparação dos resultados das Tabelas 4.8 e 4.9 mostra claramente uma redução significativa dos desvios padrões encontrados para a reação de HDN, após a remoção das corridas 9 e 13 do conjunto de experimentos. Observa-se uma redução de 35% no desvio padrão, que se torna inferior a 2% e elimina a presença de *outliers*. A eliminação dos pontos das corridas 9 e 13 resulta em uma redução dos limites do intervalo de confiança para apenas seis pontos percentuais, em comparação aos dez pontos obtidos inicialmente. Estes valores são compatíveis com a elevada precisão usualmente observada nas avaliações catalíticas em planta piloto. Para a reação de HDA, os novos critérios da análise descritiva não foram acompanhados de alterações significativas nos resultados, com redução inferior a 10% no desvio padrão. Esta observação indica que as maiores variações características das conversões de aromáticos resultam da menor precisão associada à metodologia analítica. Parece, portanto, bastante claro que a carga exerce impacto significativo sobre a atividade do catalisador.

A metodologia de tratamento dos dados experimentais adotada neste trabalho sempre considera a variação das propriedades das amostras de produtos e cargas de cada corrida durante a análise quantitativa do fenômeno de desativação. Desta forma, consegue-se minimizar o impacto de eventuais perturbações, pois efeitos similares estarão presentes tanto nas amostras analisadas antes e depois da etapa de desativação.

Os ótimos resultados obtidos na análise descritiva indicam que os procedimentos experimentais utilizados nas etapas de carregamento do reator, ativação do catalisador, estabilização e avaliação da atividade catalítica inicial foram realizados de maneira correta e eficiente, resultando em uma boa reprodutibilidade para a atividade inicial do catalisador nestes experimentos. Este fator é fundamental para permitir a correta interpretação dos resultados experimentais e associá-los ao fenômeno de desativação.

A comparação gráfica das conversões obtidas nas etapas de avaliação catalítica inicial e final para cada reação é apresentada nas Figuras 4.3 a 4.5.

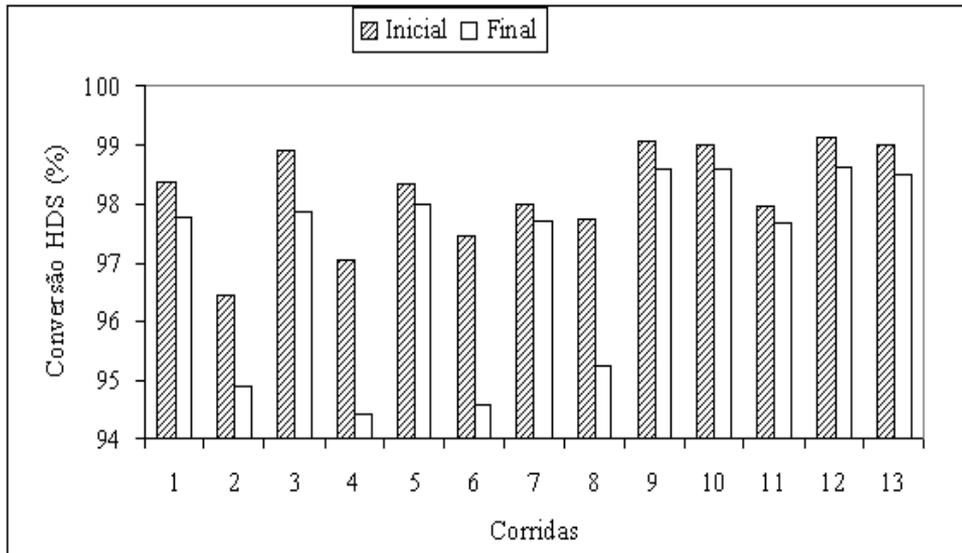


Figura 4.3 - Comparação da Atividade Catalítica Inicial e Final para Reação de HDS

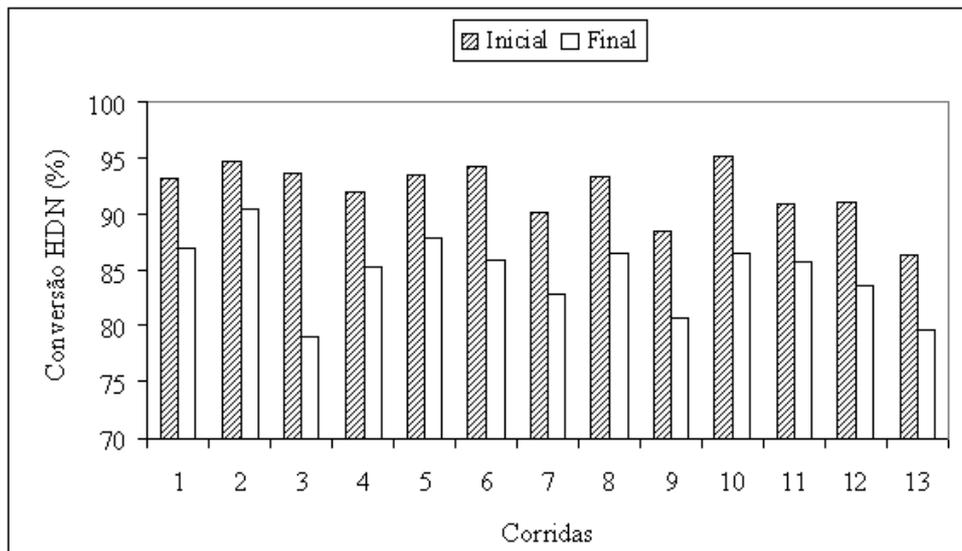


Figura 4.4 - Comparação da Atividade Catalítica Inicial e Final para Reação de HDN

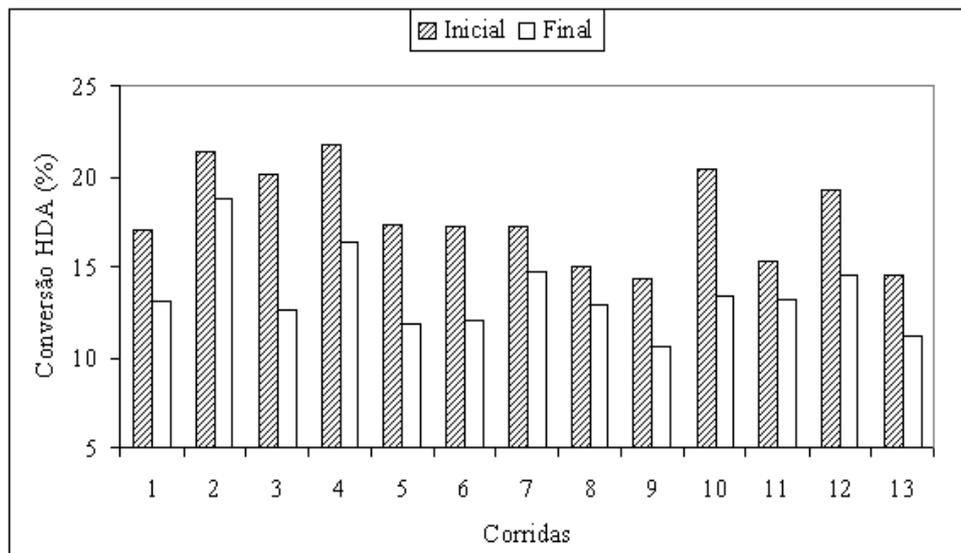


Figura 4.5 - Comparação da Atividade Catalítica Inicial e Final para Reação de HDA

A observação das Figuras 4.3 a 4.5 revela claramente que a metodologia de desativação acelerada proposta foi efetiva para reduzir os níveis de atividade catalítica do catalisador de referência. Pode ser verificado que em todos os experimentos os níveis de atividade final são inferiores aos níveis de atividade inicial.

4.1.4 - DETERMINAÇÃO DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO

De acordo com a metodologia de tratamento de dados proposta faz-se necessário determinar a energia de ativação aparente para cada uma das reações de interesse. Conhecendo o valor deste parâmetro cinético e a ordem de reação (definida anteriormente), podem ser calculadas as constantes de taxa e o valor de T_{norm} (Equação 3.13).

Conforme exposto anteriormente, para o cálculo da energia de ativação aparente é necessário dispor de experimentos em ao menos três temperaturas diferentes. No planejamento experimental executado inicialmente, apenas nas corridas 12 e 13 estes testes foram realizados. Desta forma, foram realizados experimentos adicionais (corridas 14 a 17) apenas para avaliar a atividade catalítica inicial em temperaturas distintas (340, 360 e 380°C), com as demais condições experimentais mantidas constantes. A corrida 14 foi realizada na unidade piloto que conta com retificação em linha do produto hidrotratado, enquanto as corridas 15 a 17 foram conduzidas na

unidade piloto que não dispõe deste tratamento. Assim sendo, para cada tipo de retificação, tem-se um conjunto de três determinações da energia de ativação aparente de cada uma das reações de interesse.

Na Tabela 4.10 são apresentados os valores das energias de ativação aparente, constantes de velocidade e coeficientes de correlação obtidos para cada reação através da aplicação da Lei de Arrhenius, como descrito no Capítulo 3. Foi realizada uma análise descritiva dos valores apresentados na Tabela 4.10, a fim de desenvolver uma análise crítica dos resultados. A análise foi conduzida considerando inicialmente todos os experimentos de forma conjunta e, posteriormente, considerando a existência de dois grupos de resultados, de acordo com o tipo de unidade piloto em que os experimentos foram realizados. Na Tabela 4.11 apresentam-se os resultados considerando todos os dados de forma conjunta. Nas Tabelas 4.12 e 4.13 são apresentados os resultados da análise descritiva para os dados das diferentes unidades.

Tabela 4.10 - Energias de ativação aparentes, constantes de velocidade e coeficientes de correlação obtidos pela aplicação da Lei de Arrhenius.

corrida	$-E_a/R$ (K)			$\ln K_o$			R^2		
	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA
12	-21870	-9687	-9444	33,0	16,2	13,3	-0,99	-1,00	-1,00
13	-22751	-9776	-9183	34,2	16,1	12,6	-1,00	-1,00	-0,99
14	-18976	-9777	-9610	28,3	16,3	13,3	-0,99	-1,00	-0,98
15	-8895	-9763	-10200	11,2	16,4	14,2	-0,78	-0,97	-0,94
16	-3762	-10000	---	3,2	16,8	---	-0,92	-1,00	---
17	-8582	-10020	-9549	11,2	16,7	13,1	-0,96	-1,00	-1,00

Tabela 4.11 - Análise descritiva dos valores obtidos nas corridas 12 a 17.

	E_a/R (K)			$\ln K_o$			R^2		
	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA
Média	-14139	-9837	-9597	20,2	16,4	13,3	-0,94	-0,99	-0,98
desvio padrão	8042	138	374	13,2	0,3	0,6	0,08	0,01	0,02
DP/média	0,57	0,01	0,04	0,66	0,02	0,04	0,09	0,01	0,03
valor máximo	-3762	-9687	-9183	34,2	16,8	14,2	-0,78	-0,97	-0,94
valor mínimo	-22751	-10020	-10200	3,2	16,1	12,6	-1,00	-1,00	-1,00
intervalo de confiança	1623	-9566	-8863	46,1	17,0	14,5	-0,78	-0,97	-0,93
	-29902	-10108	-10331	-5,7	15,9	12,2	-1,10	-1,02	-1,03

Tabela 4.12 - Análise descritiva dos valores obtidos nas corridas com retificação em linha (12 a 14).

	E_a/R (K)			$\ln K_o$			R^2		
	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA
Média	-21199	-9747	-9412	31,8	16,2	13,1	-0,99	-1,00	-0,99
desvio padrão	1975	52	215	3,1	0,1	0,4	0,00	0,00	0,01
DP/média	0,09	0,01	0,02	0,10	0,01	0,03	0,00	0,00	0,01
valor máximo	-18976	-9687	-9183	34,2	16,3	13,3	-0,99	-1,00	-0,98
valor mínimo	-22751	-9777	-9610	28,3	16,1	12,6	-1,00	-1,00	-1,00
intervalo de confiança	-17328	-9646	-8990	37,9	16,4	13,9	-0,99	-1,00	-0,97
	-25070	-9847	-9834	25,7	16,0	12,3	-1,00	-1,00	-1,01

Tabela 4.13 - Análise descritiva dos valores obtidos nas corridas sem retificação em linha (15 a 17).

	E_a/R (K)			$\ln K_o$			R^2		
	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA	HDS	HDN	HDA
Média	-7080	-9928	-9875	8,5	16,6	13,7	-0,89	-0,99	-0,97
desvio padrão	2878	143	460	4,6	0,2	0,8	0,09	0,02	0,04
DP/média	0,41	0,01	0,05	0,54	0,01	0,06	0,11	0,02	0,04
valor máximo	-3762	-9763	-9549	11,2	16,8	14,2	-0,78	-0,97	-0,94
valor mínimo	-8895	-10020	-10200	3,2	16,4	13,1	-0,96	-1,00	-1,00
intervalo de confiança	-1440	-9648	-8974	17,6	17,0	15,2	-0,70	-0,96	-0,89
	-12720	-10208	-10775	-0,5	16,3	12,2	-1,07	-1,02	-1,05

A observação dos resultados da Tabela 4.11 permite constatar que, para a reação de HDS, quando se consideraram todos os resultados são obtidos valores muito elevados para a relação entre o desvio padrão e a média, tornando os parâmetros não significativos. Para as demais reações, isto não ocorre, sendo sistematicamente obtidos valores bastante reduzidos para os desvios de todos os parâmetros calculados.

Analisando-se as informações das Tabelas 4.12 e 4.13, verifica-se que apenas os experimentos realizados sem retificação em linha apresentam a mesma tendência, com elevados desvios associados aos parâmetros determinados para a reação de HDS. Os resultados da análise dos dados das corridas com retificação em linha apresentam pequenos desvios para os parâmetros de todas as reações. Adicionalmente, nota-se uma diferença significativa entre os valores médios determinados para as energias de ativação aparente entre os dois conjuntos de experimentos. Os intervalos de confiança determinados (com critério de 95% de precisão) indicam que os dois conjuntos de dados são estatisticamente diferentes. A média dos coeficientes de correlação obtidos para a

reação de HDS nas corridas 15 a 17 (0,89) indica um ajuste de qualidade inferior aos dados experimentais, quando comparada aos valores obtidos nas corridas 12 a 14 (0,99).

Uma análise mais detalhada dos resultados analíticos do teor de enxofre total das amostras geradas nos testes das corridas 15 a 17 (apresentados no Anexo A), faz-se necessária para subsidiar a avaliação destas diferenças. Na corrida 15 o teor de enxofre total no teste 2, conduzido a 360°C, foi superior ao obtido no teste 1, conduzido a 340°C. Este comportamento é incompatível com a cinética da reação de HDS. Na corrida 16, os teores dos testes 1 e 2 podem ser considerados iguais, enquanto o resultado do teste 3 indica uma conversão aparentemente inferior à esperada. Na corrida 17, os teores de enxofre dos testes 2 e 3 também estão próximos, apesar de estatisticamente distintos. Cabe ressaltar que, em todos estes casos, foi solicitada a repetição da análise do teor de enxofre total, mas os resultados iniciais foram confirmados.

Outro comportamento que pode ser observado diz respeito à comparação entre as conversões para reação de HDS, obtidas nas mesmas condições em unidades distintas. Conforme pode ser verificado na Figura 4.6, a partir da condição central de temperatura, as conversões obtidas nos testes realizados nas unidades sem retificação em linha tornam-se muito inferiores às demais. Esta observação parece apontar a existência de uma limitação experimental associada à ausência da retificação em linha. Aparentemente, a metodologia utilizada na retificação em bancada, realizada posteriormente à geração do produto hidrotratado na unidade piloto, parece interferir de alguma maneira na quantificação do teor de enxofre total das amostras, impedindo a detecção de teores bastante reduzidos, associados às condições experimentais mais severas.

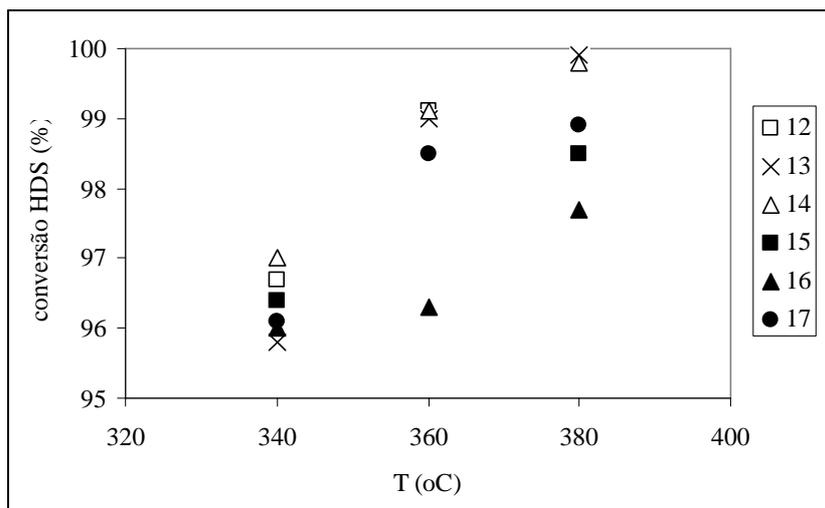


Figura 4.6 - Influência do tipo de retificação na conversão da reação de HDS.

Esta observação acerca da influência do tipo de retificação do produto hidrotratado sobre a conversão da reação de HDS tem um desdobramento na determinação da energia de ativação aparente para esta reação. A limitação na detecção de conversões mais elevadas, à medida que os experimentos são conduzidos em condições de temperaturas mais severas, impacta diretamente o cálculo da energia de ativação aparente. A elevação de temperatura, não acompanhada do devido aumento na conversão, faz com que os valores determinados para a energia de ativação sejam sistematicamente inferiores aos esperados. Desta forma, para efeito da determinação da energia de ativação aparente da reação de HDS, serão considerados apenas os resultados obtidos nas unidades com retificação em linha. Este comportamento torna-se crítico para conversões elevadas de enxofre e motivou a instalação de retificação em linha nestas unidades para eliminar este efeito em estudos futuros.

Para as reações de HDN e HDA, a análise das Tabelas 4.12 e 4.13, indica que a distinção dos resultados em dois grupos não se faz necessária. Independentemente do tipo de sistema de retificação, os valores dos desvios padrões observados são muito reduzidos, com coeficientes de correlação muito próximos de 1,00. Adicionalmente, os intervalos de confiança determinados apresentam faixas de valores comuns, indicando que os dois conjuntos de dados não podem ser considerados estatisticamente distintos. Assim sendo, para a determinação da energia de ativação aparente para as reações de

HDN e HDA, os dados podem ser considerados como um único conjunto de dados e ser tratados de forma única e global.

Com base nestas considerações e nos resultados apresentados na Tabela 4.11 (para reações de HDN e HDA) e Tabela 4.12 (para a reação de HDS), foram adotados os valores para energia de ativação aparente apresentados na Tabela 4.14. A comparação destes valores de energia de ativação aparente para as reações de HDS, HDN e HDA com os apresentados anteriormente nas Tabelas 3.3 a 3.5 permite concluir que os valores determinados experimentalmente estão de acordo com os disponíveis na literatura e parecem validar a metodologia de análise proposta.

Tabela 4.14 - Consolidação dos parâmetros cinéticos aparentes para as reações de HDS, HDN e HDA que serão utilizados ao longo da metodologia de tratamento dos dados de desativação acelerada.

reação	Energia de Ativação (KJ/mol)	Ordem de reação
HDS	-176±32	1,6
HDN	-82±2	1,0
HDA	-80±6	1,0

4.1.5 - DETERMINAÇÃO DA TEMPERATURA NORMALIZADA DE REAÇÃO

Os valores obtidos em cada corrida para a temperatura normalizada (T_{norm}) para as reações de HDS, HDN e HDA são listados na Tabela 4.15 e representados graficamente na Figura 4.7.

As informações contidas na Tabela 4.16 e a observação da Figura 4.7 indicam claramente que a metodologia de desativação acelerada proposta é capaz de desativar o catalisador, visto que em todos os testes obteve-se um valor de T_{norm} superior a 360 °C (que foi a temperatura do teste de avaliação catalítica inicial).

Tabela 4.15 - Valores de Tnorm calculados para cada uma das reações de interesse.

Corrida	Tnorm _{HDS} (°C)	Tnorm _{HDN} (°C)	Tnorm _{HDA} (°C)
1	364	371	371
2	365	369	366
3	369	385	383
4	368	370	372
5	362	369	376
6	370	374	375
7	364	376	372
8	371	375	370
9	364	369	372
10	364	376	379
11	362	371	369
12	366	372	373
13	366	370	373
12(340°C)	345	356	348
13(340°C)	344	353	355
12(380°C)	384	390	394
13(380°C)	383	388	389

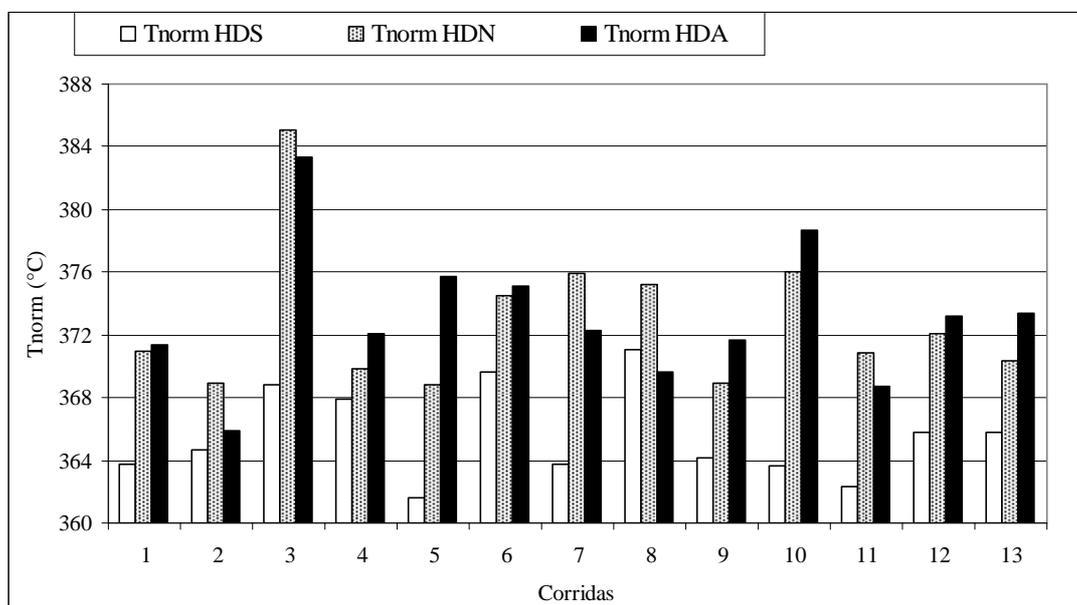


Figura 4.7 – Comparação dos valores de Tnorm obtidos para cada reação.

Uma análise qualitativa dos resultados aponta que a grande maioria dos valores de T_{norm} para as reações de HDN e HDA apresenta diferenças entre 8 e 16°C em relação à temperatura da avaliação de atividade catalítica inicial. Apenas para a corrida 3, cuja etapa de desativação acelerada foi conduzida na temperatura mais elevada do planejamento experimental (420°C), nota-se um aumento mais significativo nesta diferença. Já para a reação de HDS, esta distinção não ocorre de maneira apreciável, com praticamente todas as diferenças limitadas em até 370°C.

Um fator que pode ser considerado como potencial interferente na determinação dos valores de T_{norm} para a reação de HDS é a limitação experimental associada à ausência da retificação em linha em grande parte dos experimentos (apenas nos testes 9, 12 e 13 houve retificação em linha). Como foi exposto anteriormente, esta limitação impactou a determinação do valor da energia de ativação aparente da reação de HDS. Embora na determinação de T_{norm} HDS tenha sido adotado o valor de energia de ativação aparente determinado a partir dos experimentos com retificação, a dificuldade para caracterizar os baixos teores de enxofre obtidos nos testes da etapa de avaliação catalítica inicial pode mascarar os resultados de desativação, tendendo a indicar uma desativação menor do que a efetivamente causada ao catalisador.

Pode-se notar que os valores de T_{norm} para a reação de HDS são sistematicamente inferiores aos obtidos para as reações de HDN e HDA. Este comportamento pode indicar uma desativação diferenciada para esta reação, ou pode apenas ser decorrência do fato dos parâmetros associados à cinética aparente adotada para esta reação serem distintos dos demais.

Para comparar efetivamente as perdas de atividade entre a reação de HDS e as reações de HDN e HDA, deve ser avaliado o impacto da desativação acelerada nas constantes cinéticas de cada reação. Isto pode ser feito mediante o cálculo da razão entre os valores das constantes cinéticas aparentes obtidas nas etapas de avaliação catalítica final e inicial, como apresentado na Tabela 4.16.

A comparação dos resultados apresentados na Tabela 4.16 para as três reações indica que a perda de atividade efetivamente observada é semelhante para todas as reações. Concentrando a análise nas corridas 9, 12 e 13, verifica-se que os níveis relativos de perdas de atividade para as reações de HDS, HDN e HDA foram muito semelhantes. Desta forma, pode-se concluir que para o catalisador de referência,

aparentemente a desativação acelerada impacta a perda de atividade de maneira uniforme para as reações de HDS, HDN e HDA.

Tabela 4.16 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas etapas de avaliação catalítica final e inicial.

Corrida	HDS	HDN	HDA
1	0,82	0,77	0,77
2	0,78	0,81	0,87
3	0,63	0,55	0,59
4	0,64	0,76	0,73
5	0,92	0,81	0,69
6	0,60	0,71	0,70
7	0,82	0,68	0,75
8	0,56	0,69	0,80
9	0,81	0,81	0,76
10	0,83	0,68	0,65
11	0,88	0,77	0,81
12(360°C)	0,74	0,75	0,73
13(360°C)	0,75	0,78	0,73
12(340°C)	0,74	0,67	0,81
13(340°C)	0,81	0,72	0,69
12(380°C)	0,81	0,79	0,74
13(380°C)	0,85	0,83	0,81

As informações das Tabela 4.15 e 4.16 permitem correlacionar duas formas distintas de expressão da perda de atividade: a primeira, em termos de elevação de temperatura, dada por T_{norm} ; a segunda, em termos percentuais em relação à atividade inicial do catalisador. A comparação dos valores apresentados nas Tabelas 4.15 e 4.16 indica que a elevação de 8 a 16°C na temperatura para as reações de HDN e HDA é necessária para compensar uma redução da atividade catalítica à cerca de 70 a 80% da atividade original. Analogamente, para a corrida 3, a redução da atividade à cerca de 55-60% de seu valor inicial precisa ser compensada por um acréscimo de cerca de 25°C na temperatura de reação para restaurar as conversões iniciais para as reações de HDN e HDA. Isso permite estabelecer um vínculo operacional entre as temperaturas praticadas na planta industrial e os níveis de atividade do catalisador usado, o que pode ser muito interessante para o monitoramento do processo.

Para fazer a análise quantitativa dos resultados é necessário inicialmente avaliar os experimentos considerados como réplicas, corridas 1, 12 e 13, de modo a caracterizar os erros experimentais associados à metodologia de desativação acelerada proposta. Considerando-se apenas os experimentos realizados a 360°C, as réplicas indicam que a metodologia apresenta uma excelente reprodutibilidade, visto que os erros experimentais são bastante reduzidos, conforme pode ser observado na Tabela 4.17. Para o cálculo do erro experimental foi admitida uma distribuição normal e adotado o nível de confiança de 95% (HIMMELBLAU, 1970).

Tabela 4.17 - Análise descritiva das réplicas para determinação dos erros experimentais em Tnorm

Propriedade	Tnorm HDS	Tnorm HDN	Tnorm HDA
Média (°C)	365	371	373
Desvio padrão (°C)	1	1	1
Erro experimental (°C)	2	2	2

A partir das informações apresentadas na Tabela 4.17, verifica-se que os erros experimentais associados à determinação de Tnorm para as reações de HDS, HDN e HDA são iguais a +/-2°C. Este resultado indica que a metodologia de desativação acelerada proposta possui uma excelente repetibilidade, visto que os erros experimentais são bastante reduzidos e equivalentes à precisão dos termopares (tipo-J) utilizados para medição da temperatura de reação.

Realizando a mesma análise para a perda de atividade, expressa em termos da relação entre as constantes cinéticas aparentes obtidas nas etapas de avaliação catalítica final e inicial, os valores obtidos são reportados na Tabela 4.18. Os resultados confirmam que a queda no valor da constante cinética pode ser considerada igual para as reações de HDS, HDN e HDA, apontando que a perda de atividade manifesta-se de forma similar nas reações de interesse. A maior variação obtida na reação de HDS possivelmente é oriunda da ausência de retificação na corrida 1.

Tabela 4.18 - Análise descritiva das réplicas para determinação dos erros experimentais na relação entre as constantes cinéticas aparentes obtidas nas etapas de avaliação catalítica final e inicial

Propriedade	k_f/k_i HDS	k_f/k_i HDN	k_f/k_i HDA
Média	0,77	0,77	0,74
Desvio padrão	0,04	0,02	0,02
Erro experimental	0,09	0,03	0,04

A fim de determinar os erros experimentais de forma mais conservativa, outra análise pode ser realizada. Considerando que os efeitos da desativação acelerada não estão correlacionados com as temperaturas de avaliação da atividade catalítica inicial e final, as três determinações de T_{norm} nos experimentos 12 e 13 poderiam ser consideradas réplicas, também representando as flutuações experimentais associadas à metodologia. Assim, a comparação dos resultados dos testes conduzidos na mesma temperatura poderia ser associada à repetibilidade da metodologia, enquanto a comparação entre testes conduzidos em quaisquer temperaturas poderia ser associada à sua reprodutibilidade. Para permitir a comparação dos testes conduzidos em diferentes temperaturas, a análise descritiva deve ser realizada considerando-se as diferenças entre valores de T_{norm} e as temperaturas iniciais de referência, denominados de delta T. Os resultados apresentados na Tabela 4.19 indicam, conforme esperado, um aumento no erro experimental para as reações de HDN e HDA, pois a comparação trata de testes que não foram realizados exatamente nas mesmas condições experimentais, não sendo exatamente réplicas. Ainda assim, os erros experimentais obtidos não são elevados, alcançando a faixa de +/-5°C.

Tabela 4.19 - Análise descritiva mais conservadora, considerando todos os testes das corridas 12 e 13 para determinação dos erros experimentais em T_{norm} .

Propriedade	Delta T HDS	Delta T HDN	Delta T HDA
Média (°C)	5	12	12
Desvio padrão (°C)	1	2	2
Erro experimental (°C)	2	5	5

Na Tabela 4.20 são apresentados resultados similares para a queda das constantes cinéticas aparentes. Os valores médios obtidos desta forma podem ser considerados

iguais aos apresentados na Tabela 4.19, sendo acompanhados de um aumento no erro experimental, como verificado anteriormente para os valores de T_{norm} .

Tabela 4.20 - Análise descritiva mais conservadora, considerando todos os testes das corridas 12 e 13 para determinação dos erros experimentais em k_f/k_i .

Propriedade	k_f/k_i HDS	k_f/k_i HDN	k_f/k_i HDA
Média	0,79	0,76	0,75
Desvio padrão	0,04	0,05	0,04
Erro experimental	0,09	0,10	0,09

O planejamento experimental desta primeira etapa foi elaborado para a análise dos resultados fosse realizada em apenas uma única temperatura, tanto para a etapa de avaliação catalítica inicial, quanto final (360°C). Desta forma, ao longo das próximas etapas pode ser admitido que o erro experimental associado à repetibilidade da metodologia, resultante da comparação dos testes conduzidos a 360°C, é igual a +/-2°C. Assim sendo, nas Figuras 4.8 a 4.10, é apresentado o valor de delta T, isto é, a diferença entre os valores de T_{norm} e as temperaturas iniciais de referência (conforme definido pela Equação 3.14) para cada reação, já observando-se o erro experimental. Estes valores representam a perda de atividade imposta ao catalisador de referência em cada corrida de desativação acelerada, indicando o acréscimo de temperatura necessário para que se recupere a atividade catalítica inicial. A observação das Figuras 4.8 a 4.10 parece confirmar as observações realizadas anteriormente de que aparentemente apenas o teste 3 levou a uma desativação significativamente distinta das demais para as reações de HDN e HDA.

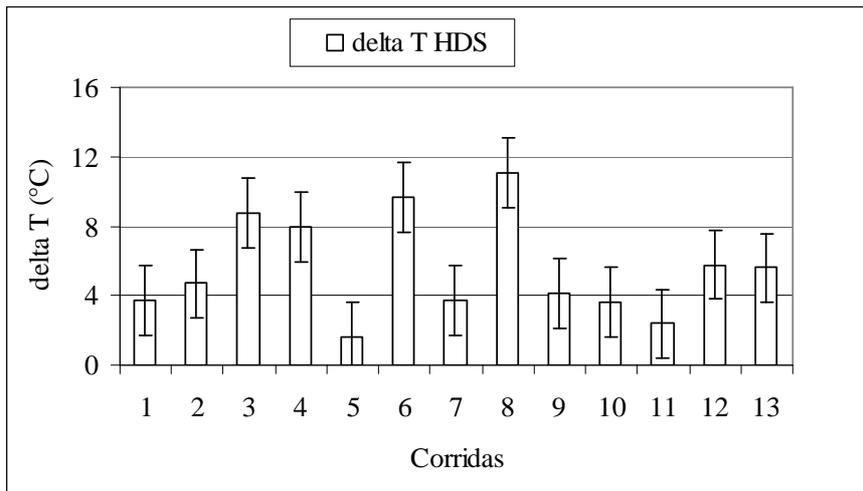


Figura 4.8 - Perda de atividade para a reação de HDS.

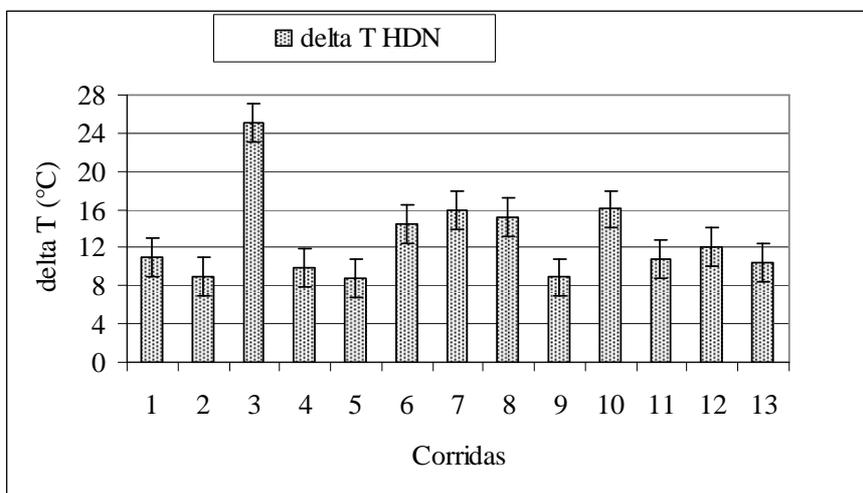


Figura 4.9 - Perda de atividade para a reação de HDN.

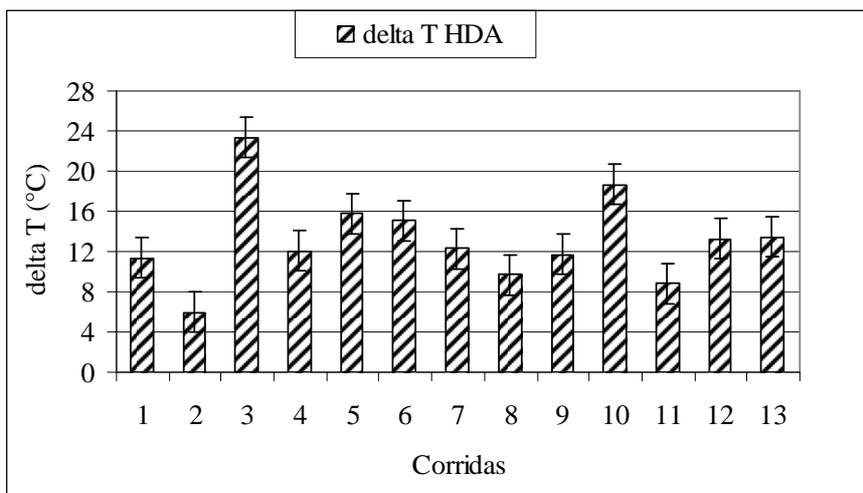


Figura 4.10 - Perda de atividade para a reação de HDA.

Com o intuito de fundamentar a avaliação acerca da efetividade da metodologia de desativação acelerada proposta neste trabalho, na Figura 4.11 é apresentado o perfil de temperaturas obtido ao longo da campanha de uma unidade industrial da PETROBRAS. Os valores são apresentados na forma de WABT (“*weighted average bed temperature*”), temperatura de reação representativa do reator adiabático industrial, determinada pela Equação 4.9 (YUI e ADJAYE, 2004).

$$WABT(^{\circ}C) = \frac{1}{3}T_{entrada} (^{\circ}C) + \frac{2}{3}T_{saída} (^{\circ}C) \quad \text{Equação 4.9.}$$

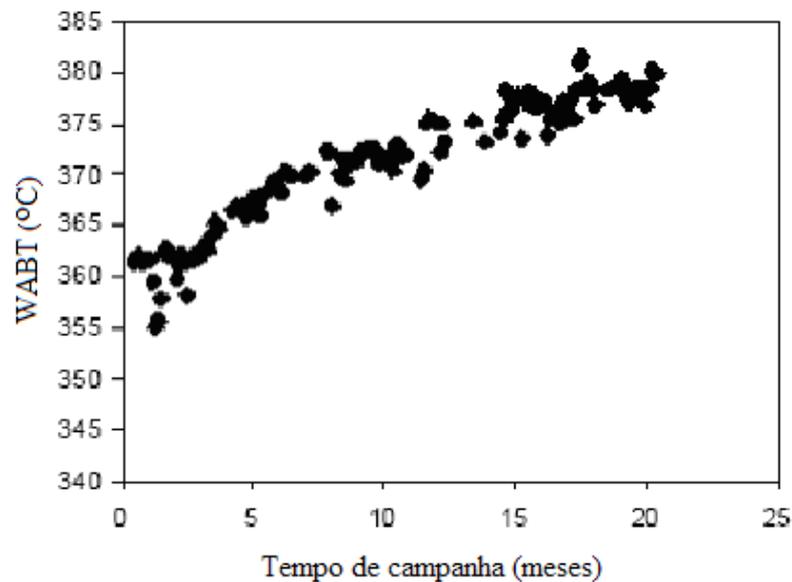


Figura 4.11 - Evolução da temperatura de reação ao longo da campanha industrial.

A observação da Figura 4.11 permite obter um valor próximo a 1°C/mês para a taxa de perda de atividade catalítica nesta unidade industrial. Assim sendo, verifica-se que a metodologia de desativação acelerada desenvolvida efetivamente alcançou seu objetivo. Em experimentos rápidos, nos quais a duração da etapa de desativação acelerada variou entre 72 e 120 horas, os resultados indicam que os testes conduzidos a 400°C, conferiram ao catalisador níveis de desativação comparáveis aos obtidos após um período de cerca de doze meses de operação. Utilizando-se 420°C na etapa de desativação acelerada, foram atingidos níveis de desativação ainda mais elevados, associados a um tempo de campanha de cerca de vinte e quatro meses, o qual pode ser associado ao final da campanha industrial.

4.1.6 - ETAPA DE BUSCA DA DENSIDADE INICIAL.

A etapa de busca da densidade inicial foi norteada pela comparação dos valores das densidades dos produtos hidrotratados obtidos após a etapa de desativação acelerada, com os valores obtidos na etapa de avaliação catalítica inicial. Mais uma vez, faz-se necessário realçar uma diferença entre a existência ou não de retificação em linha nas unidades piloto. Nas unidades sem retificação em linha, a etapa foi conduzida mediante a comparação da densidade dos efluentes líquidos antes do tratamento. Este fato pode acarretar algumas interferências no resultado da comparação, pois usualmente a densidade do produto sofre pequenas alterações após o tratamento. Já nas unidades com retificação em linha, a busca foi guiada pela densidade dos produtos hidrotratados retificados, sendo portanto mais precisa. As informações geradas nesta etapa permitem a realização de dois tipos de análises correlacionadas à desativação: uma considerando de forma unificada as reações de HDS, HDN e HDA e outra onde cada reação é tratada de forma independente.

O acompanhamento da densidade é uma indicação da atividade catalítica global do catalisador, considerando o impacto de todas as reações simultaneamente. Desta forma, a elevação da temperatura de reação é necessária para que, após a etapa de desativação acelerada, sejam obtidos valores de densidade considerados iguais aos valores obtidos na etapa de avaliação catalítica inicial, servindo como uma medida da desativação global do catalisador. Este foi o parâmetro que norteou a etapa de busca de densidade e a temperatura na qual foram obtidas densidades iguais foi denominada de $T_{desatexp}$. Como exemplo, a Figura 4.12 apresenta o acompanhamento de densidades ao longo da corrida 13, tendo sido identificadas cada etapa da metodologia. Nesta figura, as linhas horizontais identificam os valores de densidades iniciais que serviram de base para a etapa de busca de densidades.

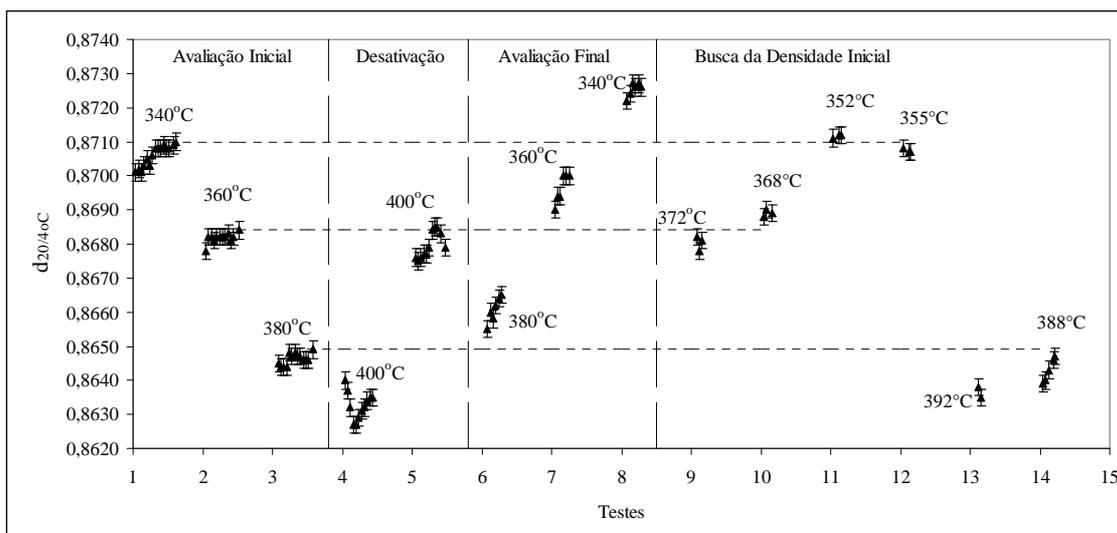


Figura 4.12 – Acompanhamento de densidades ao longo da corrida 13.

A caracterização dos produtos gerados ao longo dos sucessivos patamares de incremento de temperatura (na busca de $T_{desatexp}$) permite o desdobramento da análise da desativação em relação a cada uma das reações. Desta forma, ao comparar os teores de enxofre total, nitrogênio total e de aromáticos totais nas amostras geradas após a desativação, com as amostras geradas na etapa de avaliação catalítica inicial, podem ser determinadas as temperaturas $T_{desatexp_{HDS}}$, $T_{desatexp_{HDN}}$ e $T_{desatexp_{HDA}}$, para as quais foram obtidos respectivamente teores considerados iguais de enxofre total, nitrogênio total e aromáticos totais.

As Tabelas 4.21 e 4.22 apresentam os resultados consolidados desta etapa. São apresentados de forma resumida os resultados da caracterização analítica dos produtos hidrotratados gerados na etapa de avaliação catalítica inicial e na busca de densidade. A comparação direta destes valores leva à determinação de $T_{desatexp}$, bem como seu desdobramento para cada uma das reações específicas ($T_{desatexp_{HDS}}$, $T_{desatexp_{HDN}}$ e $T_{desatexp_{HDA}}$). Os resultados das corridas 1 a 10 são apresentados na Tabela 4.21. Nas corridas 12 e 13, a busca de densidades foi realizada para cobrir as três temperaturas utilizadas na etapa de avaliação de atividade catalítica inicial. Dada a estrutura ligeiramente diferente da etapa de busca da densidade inicial nestas corridas, seus resultados são apresentados em separado na Tabela 4.22.

Tabela 4.21 - Resultados da etapa de busca de densidades para as corridas 1 a 10.

	Corrida 1				Corrida 2		
	Inicial	375°C	372°C	Tdesatexp(°C)	Inicial	368°C	Tdesatexp(°C)
d _{20/4°C}	0,8686	0,8688	0,8689	375	0,8691	0,8710	368
S total	82	111	91	372	203	143	<368
N total	129	102	141	372	109	127	368
Ar.Totais	32,1	32	32,4	372-375	30,9	30,5	368
	Corrida 3				Corrida 4		
	Inicial	382°C	385°C	Tdesatexp(°C)	Inicial	375°C	Tdesatexp(°C)
d _{20/4°C}	0,8691	0,8698	0,8695	385	0,8689	0,8692	375
S total	61	59	45	382	165	158	375
N total	121	117	75	382	150	134	375
Ar.Totais	31,0	31,8	29,5	385	30,5	31,6	375
	Corrida 5				Corrida 6		
	Inicial	372°C	375°C	Tdesatexp(°C)	Inicial	375°C	Tdesatexp(°C)
d _{20/4°C}	0,8697	0,8693	0,8691	372	0,8672	0,8681	375
S total	92	64	126	<372	147	438	---
N total	134	134	92	372	120	103	≤375
Ar.Totais	31,5	31,4	30,6	372-375	30,9	31,6	≤375
	Corrida 8				Corrida 10		
	Inicial	375°C	372°C	Tdesatexp(°C)	Inicial	375°C	Tdesatexp(°C)
d _{20/4°C}	0,8697	0,8693	0,8706	375	0,8664	0,8668	375
S total	128	50	279	372-375	55	55	375
N total	120	105	138	372-375	86	107	378
Ar.Totais	32,3	32,4	32,6	372-375	30,4	31,3	375
	Corrida 9						
	Inicial	380°C	375°C	Tdesatexp(°C)			
d _{20/4°C}	0,8681	0,8668	0,8676	375			
S total	50	30	28	<375			
N total	219	153	179	<375			
Ar.Totais	34,0	33,6	34,1	<375			

Tabela 4.22 - Resultados da etapa de busca de densidades para as corridas 12 e 13.

	Corrida 12 – 360°C				Corrida 13 – 360°C			
	Inicial	372°C	375°C	Tdesatexp(°C)	Inicial	368°C	372°C	Tdesatexp(°C)
d _{20/4°C}	0,8671	0,8671	0,8668	372	0,8684	0,8689	0,8681	372
S total	39	22	18	< 372	50	41	24	368
N total	165	156	155	372-375	239	224	228	368-372
Ar.Totais	32,7	33,5	33,2	372-375	34,5	34,8	34,4	368-372
	Corrida 12 – 340°C				Corrida 13 – 340°C			
	Inicial	355°C	350°C	Tdesatexp(°C)	Inicial	352°C	355°C	Tdesatexp(°C)
d _{20/4°C}	0,8700	0,8701	0,8708	355	0,8710	0,8712	0,8707	352-355
S total	149	110	197	353	218	154	121	<352
N total	416	415	493	355	515	462	418	<352
Ar.Totais	35,8	35,3	35,7	350	36,7	36,6	36,2	352-355
	Corrida 12 – 380°C				Corrida 13 – 380°C			
	Inicial	390°C	395°C	Tdesatexp(°C)	Inicial	392°C	388°C	Tdesatexp(°C)
d _{20/4°C}	0,8629	0,8631	0,8613	390	0,8649	0,8635	0,8647	388
S total	5	5	4	390	6	5	6	388
N total	37	35	22	390	68	44	61	388
Ar.Totais	29,3	31	30,9	>395	32	32,3	32,8	388-392

Antes de iniciar a análise dos resultados das Tabelas 4.21 e 4.22, algumas observações de caráter geral devem ser realizadas. Nas corridas 7 e 11 não foi possível realizar esta etapa de busca da densidade inicial. Nas corridas 2, 4, 6 e 10 foi realizado apenas um único teste na etapa de busca de densidade, pois já no primeiro teste o critério de igualdade de densidades foi alcançado. Na corrida 9, embora o critério de igualdade de densidades tenha sido atingido dentro do limite aceitável de diferenças, não houve tempo disponível para prosseguir com a busca de densidade e avaliar uma temperatura inferior a 375°C.

Ao longo desta etapa, o impacto da ausência da retificação em linha manifestou-se por diversas vezes. Nas corridas 2 e 6, pode ser observado na Tabela 4.21 que a comparação entre os valores analíticos de densidade dos produtos tratados apresenta uma diferença significativa. Estes valores foram obtidos na caracterização analítica da

amostra em laboratório, após a realização da retificação em bancada. No entanto, a busca de densidade foi conduzida baseada na comparação dos valores de densidade dos produtos não tratados, medidos pelos operadores, a cada 4 horas. Na corrida 2, os valores de acompanhamento das densidades dos produtos não tratados foram de 0,8658 na avaliação inicial e 0,8660 na busca de densidade (a 368°C). Já na corrida 6, o valor obtido foi 0,8651 tanto na etapa de avaliação inicial quanto na busca de densidade (a 375°C).

Outra interferência da ausência de retificação em linha, já comentada anteriormente, diz respeito à caracterização dos teores de enxofre total com precisão em concentrações muito baixas, características das condições severas onde são alcançados níveis muito elevados de conversões. Comparando-se os teores de enxofre total das Tabelas 4.21 e 4.22, percebe-se que nas corridas 12, 13 e 9, nas quais houve utilização de retificação em linha, são determinados teores muito mais reduzidos do que nas demais corridas.

Adicionalmente, em diversas corridas onde não foi utilizada a retificação em linha, percebem-se teores de enxofre incompatíveis com a cinética da reação de HDS (exotérmica e irreversível). Por exemplo:

- nas corridas 1 e 5, os teores de enxofre total dos produtos hidrotratados dos testes conduzidos a 375°C revelam-se significativamente superiores aos obtidos nos testes realizados a 372°C;
- na corrida 6, o teor de enxofre total do produto hidrotratado do teste conduzido a 375°C foi muito maior que o obtido no teste realizado a 360°C na etapa de avaliação catalítica final (438ppm x 315ppm), impedindo a determinação de $T_{desatexp_{HDS}}$;
- na corrida 8, embora não ocorra inversão entre os teores dos produtos dos testes realizados a 375 e 372°C, a diferença é muito grande dada, a pequena diferença de temperatura. Adicionalmente, comparando-se o teor de enxofre do produto do teste a 372°C verifica-se que este foi superior ao do teste realizado a 360°C (vide Anexo A) na etapa de avaliação catalítica final, o que indica a incoerência do primeiro valor.

Nota-se que, em alguns casos, o critério de igualdade de densidades foi satisfeito em mais de uma condição de temperatura da etapa de busca de densidades. Nas corridas 1, 12 e 13, testes realizados a temperaturas com diferenças de apenas 3°C indicaram

valores de densidades considerados iguais aos valores da etapa de avaliação de atividade catalítica inicial. Nestas corridas, não foi possível determinar um valor específico de $T_{desatexp}$, mas sim uma faixa de valores. Este fato, aliado à observação dos resultados apresentados nas Tabelas 4.21 e 4.22, serve como um indicativo da precisão da etapa de busca de densidades. Os valores de densidades e temperaturas indicam que é necessária uma diferença mínima de 4°C para que sejam obtidos resultados de densidades significativamente diferentes entre si; ou seja, com diferenças superiores a 0,0005. Pode-se então adotar a faixa de $\pm 3^{\circ}\text{C}$ como sendo o erro experimental associado à medida de $T_{desatexp}$.

A comparação entre os valores determinados experimentalmente para $T_{desatexp}$ e os valores calculados para T_{norm} em cada reação é apresentada na Tabela 4.23, onde são reportadas as diferenças absolutas entre os dois valores: $T_{desatexp} - T_{norm_{HDI}}$, onde i representa cada reação de interesse, HDS, HDN e HDA.

Tabela 4.23 - Comparação entre os valores de $T_{desatexp}$ e T_{norm} para cada reação.

Corrida	$T_{desatexp} - T_{norm_{HDS}}$	$T_{desatexp} - T_{norm_{HDN}}$	$T_{desatexp} - T_{norm_{HDA}}$
1	8 - 11	1 - 4	1 - 4
2	3	1	2
3	16	0	2
4	7	5	3
5	10	3	4
6	5	1	0
8	1 - 4	0 - 3	2 - 5
9	11	6	3
10	11	1	4
12	6	0	1
13	6	2	1
12 - 340°C	10	1	7
13 - 340°C	8	1	4
12 - 380°C	6	0	4
13 - 380°C	5	0	1

A análise da Tabela 4.23, em conjunto com os erros experimentais associados à medida de $T_{desatexp}$ ($\pm 3^{\circ}\text{C}$) e do cálculo de T_{norm} ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), indica que apenas nos

casos em que foram obtidas diferenças superiores a $\pm 5^{\circ}\text{C}$ os dois valores devem ser considerados distintos.

Para a reação de HDS, verifica-se, que na maior parte dos casos, a diferença obtida foi superior a 5°C , indicando que T_{desatexp} aparentemente não funciona como uma boa estimativa da desativação para a reação de HDS. É interessante notar que, mesmo nas corridas onde foi utilizada a retificação em linha (9, 12 e 13), foram obtidas diferenças significativas entre os valores de T_{desatexp} e T_{normHDS} . Os valores de T_{desatexp} foram sempre superiores aos de T_{normHDS} , indicando que a desativação da reação de HDS aparenta ser inferior à estimativa apontada pela etapa de busca de densidades.

Para a reação de HDN, apenas a corrida 9 apresentou diferença ligeiramente superior a 5°C . Assim como na reação de HDA, em uma das três comparações (a 340°C) realizadas na corrida 12. Para estas duas reações, pode-se dizer que o valor de T_{desatexp} funciona como um excelente indicativo da desativação forçada imposta ao catalisador.

Há, portanto, indicações de que as variações de densidade podem ser correlacionadas diretamente com os teores de compostos nitrogenados e aromáticos removidos da carga. Esse efeito foi explorado por PACHECO *et al.* (2008) para desenvolver uma técnica de monitoramento em tempo real dos teores de enxofre, nitrogênio e aromáticos nos produtos do HDT de destilados médios.

As informações apresentadas nas Tabelas 4.21 e 4.22 permitem a comparação entre os resultados das etapas de busca de densidade e de avaliação catalítica inicial, em termos da caracterização dos produtos hidrotratados. Desta forma, pode-se avaliar se o critério de igualdade de densidades é suficiente para obter produtos considerados iguais, considerando-se os teores de enxofre total, nitrogênio total e aromáticos totais.

Para a reação de HDS, a caracterização dos produtos das corridas 2, 5, 9, 12 e 13 indica que, apesar da igualdade da densidade, os teores de enxofre total são significativamente inferiores aos obtidos na etapa de avaliação catalítica inicial. Isto significa que uma temperatura inferior a T_{desatexp} seria necessária para obter um teor de enxofre total equivalente ao da avaliação inicial. Esta análise vai ao encontro das diferenças positivas sempre encontradas entre os valores de T_{desatexp} e T_{normHDS} , bem como às diferenças observadas entre os valores de T_{normHDS} , T_{normHDN} e

$T_{normHDA}$, quando os primeiros revelaram-se sistematicamente inferiores aos demais. Novamente, conforme discutido anteriormente, o fato de necessitar de um acréscimo de temperatura inferior não pode ser associado a uma desativação efetivamente inferior para a reação de HDS, posto que foi adotada uma cinética aparente distinta para esta reação em comparação às demais.

Para a reação de HDN, de modo geral, os teores de nitrogênio total dos produtos hidrotratados gerados na etapa de busca de densidades ficaram bem próximos dos obtidos na etapa de avaliação catalítica inicial. Apenas nas corridas, 6, 9, 10 e 13 foram obtidas diferenças superiores à repetibilidade (5%) da metodologia de caracterização de nitrogênio total, mas inferiores a reprodutibilidade (10%), não comprometendo a análise comparativa.

Para a reação de HDA, em todas as corridas os teores de aromáticos totais dos produtos gerados a etapa de busca de densidades podem ser considerados iguais aos obtidos na etapa de avaliação catalítica inicial. Mesmo levando-se em consideração o elevado erro analítico associado à metodologia utilizada para caracterização de aromáticos, nota-se claramente uma resposta no teor de aromáticos à variação de temperaturas da etapa de busca de densidade.

Estes resultados apontam que a etapa de busca de densidades é uma excelente ferramenta para se obter uma estimativa imediata, em linha, da perda de atividade imposta aos catalisadores pela etapa de desativação acelerada, para as reações de HDN e HDA. Para a reação de HDS, esta etapa não revela bons resultados, pois os valores de $T_{desatexp}$ sempre apontam uma desativação maior do que a realmente sofrida pelo catalisador para esta reação. Nas aplicações em que é importante obter uma medida experimental da desativação da reação de HDS, o acompanhamento desta etapa deve ser norteado pelo acompanhamento do teor de enxofre total do produto hidrotratado. No entanto, esta medida não é obtida em tempo real, dependendo da caracterização analítica das amostras.

4.1.7 - AVALIAÇÃO DA HIPÓTESE DE ENERGIA DE ATIVAÇÃO CONSTANTE.

De acordo com o exposto anteriormente na Seção 3.6.2 uma das hipóteses adotadas para aplicação da metodologia de determinação da temperatura normalizada de reação consiste em considerar a energia de ativação constante ao longo de todo o processo. Para avaliar esta hipótese, nas corridas 12 e 13 a etapa de avaliação catalítica final consistiu na realização de três testes, conduzidos nas mesmas condições de temperatura utilizadas na etapa de avaliação catalítica inicial. Desta forma, a partir da caracterização analítica dos produtos hidrotratados gerados nestes testes, foi possível calcular a energia de ativação aparente final para as corridas 12 e 13. De modo a estimar os erros associados aos valores calculados para estes parâmetros, foram considerados os impactos dos erros correspondentes às metodologias de caracterização analítica nos teores de enxofre total, nitrogênio total e aromáticos totais dos produtos hidrotratados. Para as reações de HDN e HDS, considerou-se o valor da reprodutibilidade dos métodos ($\pm 10\%$). No entanto, caso esta abordagem fosse adotada também para a reação de HDA, com reprodutibilidade de 2,6%, a comparação dos valores ficaria inviável, dado o erro elevado da técnica. Assim, foi adotado um erro hipotético de $\pm 0,5\%$ no teor total de compostos de aromáticos, para tornar possível a comparação dos resultados. A Tabela 4.24 apresenta os valores das energias de ativação aparente obtidas nas etapas de avaliação catalítica inicial e final das corridas 12 e 13, bem como reproduz os valores médios das energias de ativação aparentes iniciais determinados na Seção 4.1.4, a partir das informações das corridas 12 a 17.

Tabela 4.24 - Energias de ativação aparentes obtidas nas etapas de avaliação catalítica inicial e final das corridas 12 e 13 para as reações de HDS, HDN e HDA.

Corrida	12	12	13	13	12 a 17
Avaliação Catalítica	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial
Eat HDS (KJ/mol)	182 \pm 12	188 \pm 12	190 \pm 11	194 \pm 13	176 \pm 32
Eat HDN (KJ/mol)	81 \pm 11	95 \pm 17	82 \pm 13	96 \pm 20	82 \pm 2
Eat HDA (KJ/mol)	80 \pm 19	72 \pm 23	80 \pm 25	90 \pm 33	80 \pm 6

Comparando-se as informações apresentadas na Tabela 4.24, percebe-se que não é possível admitir uma variação significativa entre os valores de energia de ativação aparentes obtidas nas etapas de avaliação catalítica inicial e final de uma mesma corrida, para todas as reações de interesse. Adicionalmente, ao serem comparadas as informações da corrida 12 às da corrida 13, percebe-se que tanto os valores obtidos na etapa de avaliação catalítica inicial, quanto na avaliação catalítica final, podem ser considerados iguais entre si. Esta informação corrobora a excelente repetibilidade já atestada anteriormente da metodologia de desativação acelerada. Verifica-se também que os valores obtidos para as energias de ativação aparentes finais nas corridas 12 e 13 estão inseridos na faixa de erro determinada, a partir dos resultados experimentais das corridas 12 a 17 para as energias de ativação aparentes iniciais das reações de HDS, HDN e HDA. Outrossim, verifica-se que as faixas de erros determinadas para os valores das energias de ativação aparentes das reações de HDN e HDA nas corridas 12 e 13 são muito mais amplas que as calculadas a partir das réplicas (corridas 12 a 17). Isto indica que os erros analíticos considerados aparentemente estão superestimados, quando comparados aos erros experimentais.

Nas demais corridas, não foi realizada a determinação da energia de ativação aparente final, embora naquelas corridas em que a etapa de busca de densidades tenha sido realizada existam testes em três temperaturas distintas. No entanto, a utilização destas informações para determinar a energia de ativação aparente final não é recomendável. Nesta etapa, além das temperaturas nas quais os testes foram conduzidos serem distintas dos testes da etapa de avaliação catalítica inicial, elas são muito próximas entre si, com diferenças de apenas 3°C algumas vezes. Além disso, a amplitude da região de temperaturas avaliadas na etapa de busca de densidades é em média de 15°C, bastante estreita se comparada aos 40°C característicos da etapa de avaliação inicial. Assim sendo, a determinação dos valores da energia de ativação aparente final a partir dos resultados da etapa de busca de densidades, pouco agregaria à discussão acerca da hipótese de manutenção da energia de ativação aparente, podendo inclusive induzir conclusões equivocadas.

Desta forma, a partir das informações advindas dos experimentos realizados na condição central do planejamento experimental da primeira etapa, a hipótese de

manutenção da energia de ativação aparente após a etapa de desativação acelerada pode ser considerada válida.

4.1.8 - MODELAGEM MATEMÁTICA DO IMPACTO DAS VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

Inicialmente, realizou-se uma análise preliminar do impacto das variáveis experimentais abordadas no planejamento experimental. As Figuras 4.13 a 4.17 apresentam os valores de delta T para cada reação, em função da variação das condições experimentais da etapa de desativação acelerada. Cabe ressaltar que a elaboração e análise destas figuras é possível por causa da natureza do planejamento experimental adotado, onde, a cada experimento, apenas uma variável operacional foi alterada. Esta análise preliminar tem como objetivo identificar potenciais efeitos das variáveis operacionais, cuja significância poderá ser comprovada ou não na etapa posterior de modelagem matemática dos resultados experimentais dos valores de Tnorm.

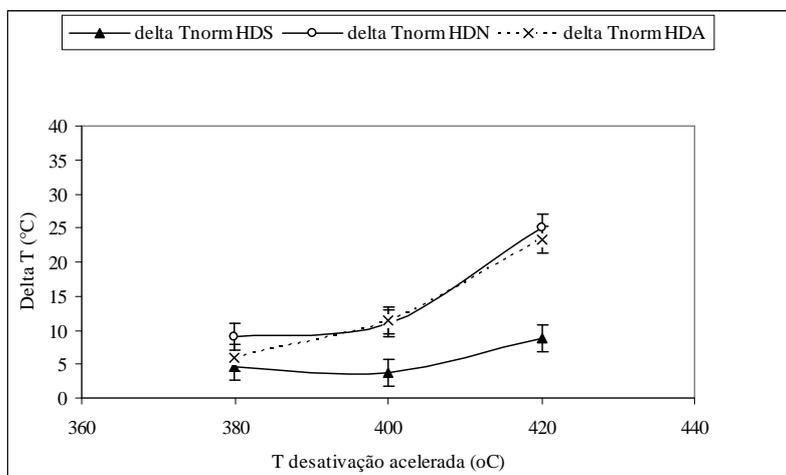


Figura 4.13 - Efeito da temperatura de desativação acelerada sobre o delta T.

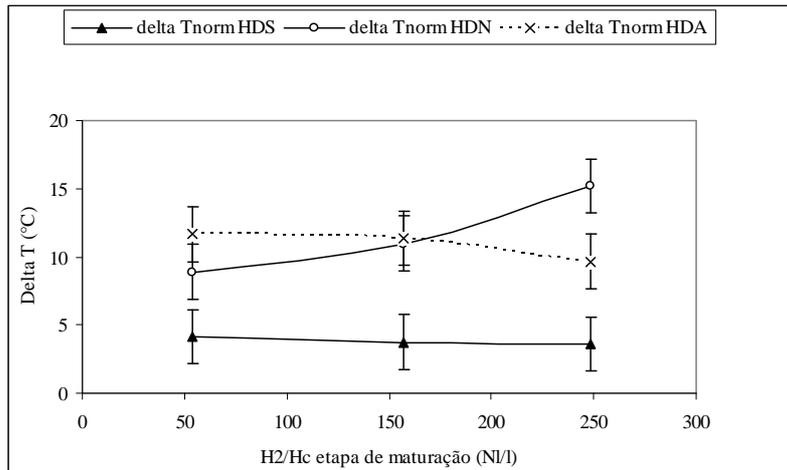


Figura 4.14 - Efeito da relação H₂/H_c na fase de maturação sobre o delta T

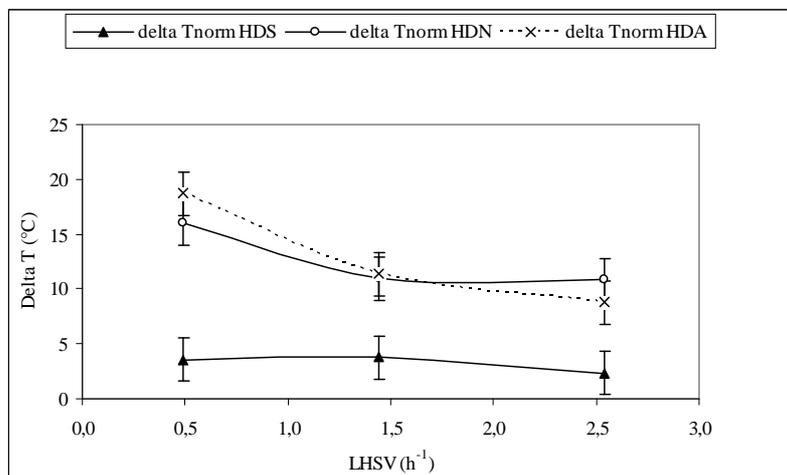


Figura 4.15 - Efeito do LHSV sobre o delta T

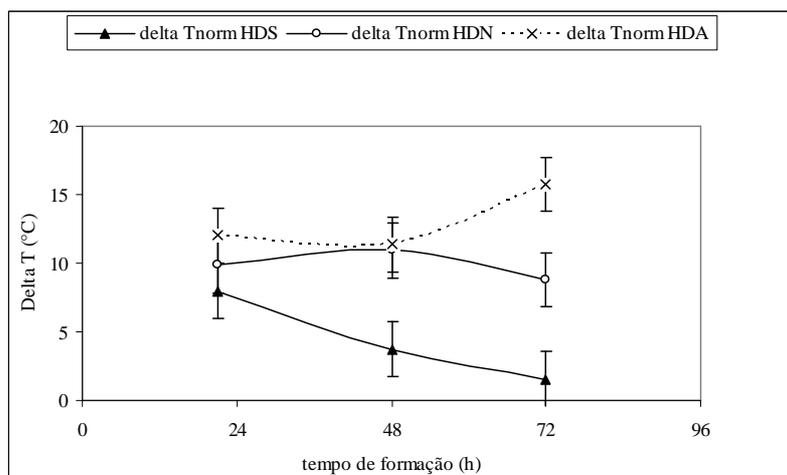


Figura 4.16 - Efeito do tempo da fase de formação sobre o em delta T

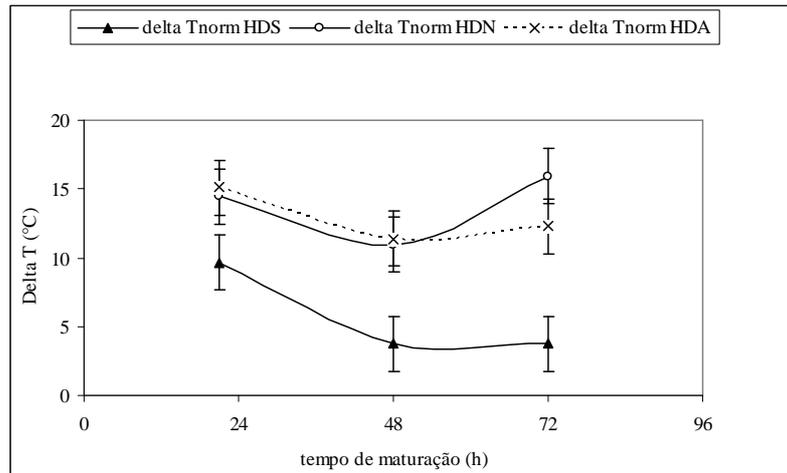


Figura 4.17 - Efeito do tempo da fase de maturação sobre o delta T

A análise das Figuras 4.13 a 4.17 permite identificar que, como notado anteriormente para a reação de HDS aparentemente os impactos da etapa de desativação acelerada se manifestam de forma mais branda (por causa das altas conversões e da cinética aparente adotada) do que para as reações de HDN e HDA, o que pode dificultar a identificação dos seus efeitos na etapa de modelagem matemática dos dados experimentais. Adicionalmente, observa-se que, com pequenas exceções, as reações de HDN e HDA comportam-se de forma bastante semelhante, com os efeitos das variáveis experimentais manifestando-se segundo as mesmas tendências e com magnitudes semelhantes. Esta observação parece indicar que há uma correlação entre a desativação acelerada das reações de HDN e HDA.

Em relação ao aparente efeito das variáveis operacionais consideradas no planejamento experimental da etapa de desativação acelerada, podem ser realizadas as observações a seguir:

i) A temperatura foi a variável experimental que exerceu o maior efeito sobre a desativação, gerando elevados valores de T_{norm} para as reações de HDN e HDA. Para a reação de HDS, o comportamento parece seguir a mesma tendência das demais reações; porém, com magnitude muito inferior.

ii) A variação da relação H_2/H_c empregada na programação experimental aparentemente não afetou a desativação acelerada. Inicialmente, esta observação pode parecer incoerente e contraditória ao encontrado na literatura, onde a baixa disponibilidade de H_2 é notoriamente um dos fatores associados à desativação dos

catalisadores de HDT (FURIMSKY E MASSOTH, 1999, RICHARDSON *et al.*, 1996). No entanto, há que ser ressaltado que, em todos os testes de desativação acelerada, utilizou-se uma relação H_2/H_c na fase de maturação bastante reduzida. Comparando-se os valores empregados na fase de maturação da desativação acelerada (50, 150 e $250NIH_2/IH_c$) aos das etapas de avaliação de atividade catalítica ($700NIH_2/IH_c$), nota-se que para acelerar o processo foram empregadas relações H_2/H_c cerca de 3 a 14 vezes inferiores aos valores típicos da operação normal. Assim sendo, nota-se que durante a fase de maturação da desativação acelerada, em todos os experimentos foi utilizada uma disponibilidade de H_2 bastante baixa, a qual muito provavelmente contribuiu para a desativação conferida ao catalisador. Desta forma, os resultados indicam apenas que, dentro da faixa empregada na programação experimental, não foi possível diferenciar a contribuição à desativação acelerada devida à variação da relação H_2/H_c . Para as reações de HDS e HDA, os valores de T_{norm} obtidos não podem ser considerados distintos. Para a reação de HDN, a Figura 4.14, indica um comportamento inesperado, pois foram obtidos valores crescentes de T_{norm} , à medida que se aumentou H_2/H_c . No entanto, há também que se notar que, embora exista a tendência de crescimento, os valores de T_{norm} são próximos, com diferenças no limite da faixa adotada para o erro experimental de $\pm 2^\circ C$.

iii) A variação da LHSV aparentemente não afetou a reação de HDS. Para as reações de HDN e HDA, foi observada uma desativação ligeiramente maior no teste em que foi utilizada uma menor LHSV, impactando de forma semelhante às duas reações. Para ambas as reações, considerando-se os limites definidos pelos erros experimentais, os valores de T_{norm} obtidos nesta condição podem ser considerados iguais entre si e significativamente diferente dos obtidos nas demais condições. Os valores obtidos nas demais condições de variação de LHSV também podem ser considerados iguais entre si, independentemente da condição experimental ou da reação. Este comportamento parece indicar que a utilização de uma condição mais severa (LHSV reduzido), exerce um maior impacto sobre a atividade catalítica do que o processamento de uma maior quantidade de carga (LHSV elevado). Este comportamento provavelmente está associado ao curto tempo de duração da etapa de desativação acelerada, que pode ser insuficiente para que o efeito da quantidade de carga se manifeste de forma significativa. Adicionalmente, o aumento de severidade decorrente da redução do LHSV

pode acarretar no aumento do consumo de H₂, tornando ainda menor a disponibilidade de H₂ no meio reacional, contribuindo para a maior desativação do catalisador.

iv) Em relação à duração da etapa de desativação acelerada, a variação do tempo nas fases de formação e maturação parece não impactar os valores de T_{norm} para as reações de HDN e HDA, pois todos os valores obtidos enquadram-se dentro dos limites definidos pelos erros experimentais. Já para a reação de HDS, foi observado um comportamento distinto. Para esta reação, em ambas as fases foram obtidos valores superiores de T_{norm} ao se empregar apenas 24 horas de duração. Em princípio, não foi encontrada nenhuma interpretação fenomenológica para este comportamento.

Outra análise realizada foi a determinação da matriz de correlações entre as variáveis envolvidas no estudo, através da utilização do software STATISTICA™. A matriz de correlações encontra-se reproduzida na Tabela 4.25. Na matriz apresentada na Tabela 4.25, coeficientes de correlação com valores absolutos iguais ou superiores a 0,7 estão sublinhados. Estes coeficientes indicam a existência de correlações fortes entre as respectivas variáveis consideradas na sua determinação. Os valores da matriz de correlações apontam para a presença de poucas correlações neste estudo. A única variável operacional que aparentemente apresenta correlação forte com os valores de desativação é a temperatura da etapa de desativação acelerada, corroborando os indicativos da análise preliminar realizada anteriormente. Deve ser ressaltada a existência de correlações significativas entre os valores de T_{normHDS}, T_{normHDN} e T_{desatexp}, também ao encontro das conclusões observadas ao longo da etapa de busca de densidades.

Tabela 4.25 - Matriz de correlações para as variáveis do estudo

	Temp (°C)	t _{forma} (h)	t _{mat} (h)	LHSV (h ⁻¹)	H ₂ /Hc _{mat} (NI/l)	T _{norm HDS} (°C)	T _{norm HDN} (°C)	T _{norm HDA} (°C)	T _{desatexp} (°C)
Temp (°C)	1,00								
t _{forma} (h)	0,04	1,00							
t _{mat} (h)	0,00	-0,08	1,00						
LHSV (h ⁻¹)	0,14	-0,05	-0,60	1,00					
H ₂ /Hc _{mat} (NI/l)	0,00	-0,02	0,42	-0,11	1,00				
T _{normHDS} (°C)	0,34	-0,47	-0,21	0,50	0,52	1,00			
T _{normHDN} (°C)	<u>0,81</u>	0,02	-0,05	0,23	0,14	0,59	1,00		
T _{normHDA} (°C)	<u>0,91</u>	0,24	-0,20	0,32	-0,31	0,14	<u>0,75</u>	1,00	
T _{desatexp} (°C)	<u>0,96</u>	-0,11	0,00	0,12	0,01	0,47	<u>0,91</u>	<u>0,85</u>	1,00

Para avaliar estas observações preliminares, obtidas a partir das Figuras 4.13 a 4.17 e da Tabela 4.25, foi realizada a modelagem matemática dos resultados obtidos para T_{norm} em cada reação. Nesta modelagem, através da estimação de parâmetros associados a modelos matemáticos simplificados de natureza empírica, buscou-se identificar quais variáveis experimentais consideradas no planejamento experimental efetivamente impactam o fenômeno de desativação acelerada. Adicionalmente, buscou-se também identificar alguma eventual correlação entre os valores de T_{norm} obtidos para cada uma das reações de interesse.

As estimativas foram realizadas utilizando-se o módulo avançado de estimação do software STATISTICA™, com os seguintes parâmetros: função objetivo na forma de mínimos quadrados, método de estimação de Levenberg-Marquadt, critério de convergência de $1,0 \times 10^{-6}$ e valores iniciais iguais a 0,1 para todos os parâmetros. Ao longo da estimação foi adotado o intervalo de confiança de 95% para determinação dos erros de modelagem associados aos parâmetros dos modelos. Desta forma, considerando-se os dados experimentais normalmente distribuídos, os limites do intervalo de confiança dos parâmetros estimados foram determinados utilizando-se o critério de $\pm 1,96$ desvios padrões (HIMMELBLAU, 1970).

Para construir os modelos apresentados nessa Seção, partia-se de um modelo linear na forma da Equação 4.10 e identificavam-se os efeitos principais relevantes.

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^N a_i \cdot x_i \quad \text{Equação 4.10}$$

onde y pode representar $T_{norm_{HDS}}$, $T_{norm_{HDN}}$, $T_{norm_{HDA}}$ ou $T_{desatexp}$ e x representa cada uma das N variáveis operacionais consideradas no planejamento experimental.

Os efeitos identificados como não significativos (usou-se sempre o limite de confiança de 95%) eram então descartados e um novo modelo, contendo apenas as variáveis operacionais associadas aos efeitos significativos era então avaliado. Se o coeficiente de correlação obtido para o ajuste deste novo modelo fosse superior a 0,9 a etapa de modelagem era considerada como terminada. Caso contrário, eram incluídos os efeitos quadráticos na forma da Equação 4.11.

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^K a_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^K b_i \cdot x_i^2 \quad \text{Equação 4.11}$$

onde y pode representar $T_{\text{norm}_{\text{HDS}}}$, $T_{\text{norm}_{\text{HDN}}}$, $T_{\text{norm}_{\text{HDA}}}$ ou T_{desatexp} e x representa cada uma das K variáveis cujos efeitos foram identificados como significativos na Equação 4.10.

Caso todos os parâmetros estimados fossem significativos e o coeficiente de correlação fosse superior a 0,9 a etapa de modelagem era encerrada. Caso fossem identificados parâmetros não significativos, assim como no caso anterior, era gerado um novo modelo descartando-os. O processo continuava até se dispor de um modelo contando com todos os parâmetros significativos e com o maior coeficiente de correlação possível. Cabe lembrar que os efeitos sinérgicos binários não podem ser estimados com o planejamento experimental proposto.

Para avaliar a qualidade dos modelos propostos, adicionalmente à existência de parâmetros estatisticamente significativos, é fundamental que os resultados de suas predições se ajustem bem aos dados experimentais. Neste sentido, os seguintes critérios foram considerados:

- Coeficientes calculados pelo STATISTICA™.

Estes coeficientes são indicativos da qualidade dos ajustes dos modelos aos dados experimentais. Dentre os coeficientes determinados pelo STATISTICA™ foram escolhidos a porcentagem dos pontos explicada pela variância (“%Var. Explained”) (R^2) e o coeficiente de correlação (R). Foram buscados coeficientes de correlação superiores a 0,9.

- Análise descritiva dos resíduos.

No STATISTICA™, os resíduos são definidos como a diferença entre os resultados experimentais e os valores estimados pelos modelos. Nesta análise foram utilizadas as Equações 4.4 a 4.8 apresentadas anteriormente, determinando-se médias, desvios padrões, valores máximos e mínimos, bem como os limites dos seus intervalos de confiança (utilizando-se o mesmo critério adotado para os intervalos de confiança dos parâmetros). Seus resultados são apresentados no Anexo B.

- Avaliação da normalidade dos resíduos.

Realizada mediante observação dos seguintes gráficos gerados pelo STATISTICA™: valores observados em função dos valores estimados, curva de probabilidade normal dos resíduos e o histograma de frequência da distribuição dos resíduos. Estes gráficos são apresentados no Anexo B.

- Avaliação da qualidade dos parâmetros estimados.

Nesta avaliação, além da significância estatística dos parâmetros determinados pelo STATISTICA™, foram também consideradas suas respectivas matrizes de covariância e correlação, também apresentadas no Anexo B.

Como exposto anteriormente, na estimação inicial foram utilizados modelos lineares multivariáveis considerando todas as variáveis abordadas no planejamento experimental. Foram realizadas estimações de parâmetros para predição dos valores de T_{norm} para as reações de HDS, HDN e HDA, assim como para predição do valor de $T_{desatexp}$, obtido na etapa de busca de densidades.

Para auxiliar a interpretação dos resultados, foram desenvolvidos modelos considerando as variáveis experimentais normalizadas para valores entre 0 e 1, segundo as Equações 4.12 a 4.16. A normalização foi realizada de forma que valores iguais a zero para as variáveis normalizadas correspondessem às condições de menor severidade operacional. Conseqüentemente nota-se uma pequena diferença no formato das Equações 4.15 e 4.16 em relação às demais. Isto ocorre porque as variáveis experimentais LHSV e H_2/H_c são inversamente proporcionais à severidade operacional para as reações de HDT.

$$\underline{T} = (T - 380)/40 \quad \text{Equação 4.12}$$

$$\underline{t_{forma}} = (t_{forma} - 24)/48 \quad \text{Equação 4.13}$$

$$\underline{t_{mat}} = (t_{mat} - 24)/48 \quad \text{Equação 4.14}$$

$$\underline{LHSV} = - (LHSV - 2,5)/2 \quad \text{Equação 4.15}$$

$$\underline{H_2/H_c} = - (H_2/H_c - 250)/200 \quad \text{Equação 4.16}$$

A estrutura geral do modelo para predição de T_{norm} é apresentada na Equação 4.17, onde o índice y representa cada uma das reações de interesse. O modelo análogo para $T_{desatexp}$ é apresentado na Equação 4.18.

$$T_{norm_y} = a.\underline{T} + b.\underline{t_{forma}} + c.\underline{t_{mat}} + d.\underline{LHSV} + e.\underline{H_2/Hc} + f \quad \text{Equação 4.17}$$

$$T_{desatexp} = a.\underline{T} + b.\underline{t_{forma}} + c.\underline{t_{mat}} + d.\underline{LHSV} + e.\underline{H_2/Hc} + f \quad \text{Equação 4.18}$$

Nas Tabelas 4.26 a 4.29 são apresentados os resultados da estimação, incluindo os valores obtidos para os parâmetros, seus desvios padrões, bem como os limites associados ao intervalo de confiança de 95%. Os parâmetros apontados como estatisticamente significativos estão sublinhados. Na Tabela 4.30 são apresentados os valores dos coeficientes associados à qualidade dos ajustes aos dados experimentais, bem como o valor final da função objetivo (“Loss Function” - LF), determinados pelo STATISTICA™.

Tabela 4.26 - Modelo 1: $T_{norm_{HDS}} = a.\underline{T} + b.\underline{t_{forma}} + c.\underline{t_{mat}} + d.\underline{LHSV} + e.\underline{H_2/Hc} + f$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
a	4,3	2,9	-1,4	10,0
b	<u>-5,6</u>	2,7	-10,9	-0,2
c	-5,5	2,9	-11,2	0,2
d	2,8	2,9	-2,9	8,5
e	<u>-8,7</u>	3,0	-14,5	-2,9
f	<u>372</u>	3	366	379

Tabela 4.27 - Modelo 2: $T_{norm_{HDN}} = a.\underline{T} + b.\underline{t_{forma}} + c.\underline{t_{mat}} + d.\underline{LHSV} + e.\underline{H_2/Hc} + f$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
a	<u>16,1</u>	5,0	6,3	25,9
b	0,03	4,7	-9,1	9,2
c	1,5	5,0	-8,2	11,3
d	6,2	5,0	-3,6	15,9
e	-5,7	5,1	-15,7	4,2
f	<u>364</u>	6	353	375

Tabela 4.28 - Modelo 3: $T_{norm_{HDA}} = a.T + b.t_{forma} + c.t_{mat} + d.LHSV + e.H_2/Hc + f$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
<i>a</i>	<u>17,3</u>	2,6	12,2	22,4
<i>b</i>	3,6	2,4	-1,2	8,3
<i>c</i>	-2,9	2,6	-7,9	2,2
<i>d</i>	<u>9,1</u>	2,6	4,0	14,2
<i>e</i>	1,79	2,64	-3,38	6,95
<i>f</i>	<u>359</u>	3	353	364

Tabela 4.29 - Modelo 4: $T_{desatexp} = a.T + b.t_{forma} + c.t_{mat} + d.LHSV + e.H_2/Hc + f$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
<i>a</i>	<u>17,1</u>	3,0	11,2	23,0
<i>b</i>	-2,6	2,8	-8,2	2,9
<i>c</i>	-1,4	4,4	-10,0	7,1
<i>d</i>	2,7	4,7	-6,4	11,9
<i>e</i>	-0,55	3,2	-6,9	5,8
<i>f</i>	<u>367</u>	4	359	374

Tabela 4.30 - Coeficientes de qualidade da estimação determinados pelo STATISTICATM para os modelos lineares multivariáveis com as variáveis normalizadas.

Nº	variável	LF	R ²	R
1	$T_{norm_{HDS}}$	5,47	0,71	0,84
2	$T_{norm_{HDN}}$	9,36	0,64	0,80
3	$T_{norm_{HDA}}$	4,86	0,90	0,95
4	$T_{desatexp}$	4,78	0,87	0,93

Nas Tabelas 4.26 a 4.29, com as variáveis normalizadas, torna-se possível a comparação direta da magnitude dos valores absolutos dos parâmetros estimados, permitindo interpretar quais variáveis estão impactando de forma mais relevante os resultados de desativação. Nota-se que na estimação de T_{norm} , os valores estimados para o parâmetro *a*, associado aos efeitos da temperatura da etapa de desativação acelerada, são muito superiores aos valores dos parâmetros associados aos efeitos das demais variáveis experimentais. Mesmo para o modelo 3, onde o parâmetro *d*, associado ao efeito do LHSV, também é significativo, seu valor é cerca da metade do valor estimado para o parâmetro *a*.

A análise das informações das Tabelas 4.26 e 4.30 indica que, para a reação de HDS, não foram obtidos bons resultados na estimação de parâmetros com os modelos lineares multivariáveis. Embora o valor do coeficiente de correlação seja superior a 0,7, revelando alguma correlação das estimativas com os resultados experimentais, o modelo 1 não apresentou bom ajuste aos dados experimentais. Adicionalmente, neste modelo os parâmetros identificados como significativos indicam efeitos incompatíveis com a cinética da reação de HDS e com os mecanismos de desativação de catalisadores de HDT. No modelo 1 foram identificados como significativos os parâmetros associados aos efeitos do tempo da fase de formação e da relação H_2/H_c na fase de maturação. No entanto, a estimação dos parâmetros aponta que a primeira variável seria inversamente proporcional ao valor de T_{norm} e a segunda, diretamente proporcional, comportamentos aparentemente incompatíveis com qualquer interpretação física para o fenômeno.

Este comportamento já tinha sido identificado na análise qualitativa do efeito das variáveis experimentais, realizada inicialmente. Estas dificuldades na estimação podem estar associadas a dois fatores impactantes para a reação de HDS. O primeiro está relacionado aos elevadíssimos níveis de atividade remanescentes após a etapa de desativação (superiores a 95%). Esta pequena variação na atividade catalítica reflete-se em valores inferiores de $T_{norm_{HDS}}$, quando comparados aos das demais reações. Isso gera a necessidade de obter uma maior precisão na estimativa dos parâmetros, pois pequenos resíduos, como os efetivamente obtidos no modelo 1, podem não ser suficientes para que os resultados da estimação se ajustem bem aos dados experimentais. O segundo fator pode ser associado à limitação experimental da ausência da retificação em linha para o produto hidrotratado. Conforme discutido anteriormente, esta limitação impacta a precisão da caracterização da efetiva capacidade de remoção do enxofre, quando são obtidos níveis muito elevados de conversões. Este segundo fator pode ser o responsável pela geração de resultados experimentais com pouca confiabilidade e até incoerentes com a cinética da reação de HDS, conforme apresentado anteriormente na discussão dos resultados da etapa de busca de densidades. Estes resultados experimentais, ao serem utilizados na estimação de parâmetros, podem acarretar em valores cuja interpretação matemática seja desprovida de qualquer interpretação fenomenológica coerente, conforme ocorrido nos modelos avaliados para a reação de HDS.

Na estimativa envolvendo a reação de HDN, nota-se que apenas o parâmetro associado ao efeito da temperatura foi identificado como significativo. Em relação à análise qualitativa realizada inicialmente, o efeito da temperatura já havia aparecido de forma notável. No entanto, o possível efeito do LHSV apontado na análise qualitativa não se revelou significativo. O modelo 2 apresentou ajuste apenas razoável aos dados experimentais, com coeficiente de correlação igual a 0,8.

No caso da estimativa associada à reação de HDA, o modelo avaliado apresentou ótimo valor para o coeficiente de correlação, acima de 0,9. Além disso, os resíduos máximos obtidos na estimação de $T_{norm_{HDA}}$ foram de $-2,8^{\circ}C$, revelando coerência entre os erros de modelagem e os erros experimentais. Em relação à qualidade dos parâmetros, verifica-se, que para a estimativa de $T_{norm_{HDA}}$, foram identificados como significativos os parâmetros associados aos efeitos da temperatura e LHSV, com maior relevância para o primeiro. Este comportamento também está de acordo com as tendências observadas na análise qualitativa realizada inicialmente.

A estimação de parâmetros para o modelo 4, associados à predição do valor de $T_{desatexp}$, também apresentou ótimo ajuste aos dados experimentais, com coeficiente de correlação superior a 0,9. Adicionalmente, os valores máximos obtidos para os resíduos foram de $\pm 2^{\circ}C$, revelando concordância entre os erros de modelagem e os erros experimentais. Apenas o parâmetro associado ao efeito da temperatura foi identificado como sendo significativo.

De acordo com a metodologia adotada nesta etapa de estimação dos parâmetros, tendo como base os resultados apresentados nas Tabelas 4.26 a 4.30, em seguida buscou-se desenvolver novos modelos, considerando somente as variáveis experimentais cujos efeitos foram identificados como significativos na análise dos modelos lineares multivariáveis. Desta forma, o intuito foi gerar modelos com todos os parâmetros significativos e que representem bem os dados experimentais. Em virtude das dificuldades associadas à estimação de $T_{norm_{HDS}}$ relatadas anteriormente, esta reação foi excluída do restante da análise.

Foram então avaliados modelos lineares contendo apenas o parâmetro associado ao efeito da temperatura para estimar $T_{norm_{HDN}}$ e $T_{desatexp}$ e incluindo também o efeito do LHSV para $T_{norm_{HDA}}$. Os resultados obtidos para $T_{norm_{HDA}}$ e $T_{desatexp}$ são

apresentados nas Tabelas 4.31 e 4.32. Para a estimativa de $T_{norm_{HDN}}$ não foram obtidos bons resultados com o modelo linear contendo apenas os efeitos da temperatura.

Tabela 4.31 - Modelo 5: $T_{norm_{HDA}} = a.T + d.LHSV + f$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
a	<u>17,5</u>	2,8	12,1	22,9
d	<u>9,7</u>	2,7	4,4	14,9
f	<u>360</u>	2,0	356	364

Tabela 4.32 - Modelo 6: $T_{desatexp} = a.T + f$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
a	<u>17,0</u>	2,5	12,1	21,9
f	<u>366</u>	1,4	363	369

Os resultados dos coeficientes de qualidade para o modelo 5 ($LF=6,16$, $R^2=0,84$, $R=0,92$) e para o modelo 6 ($LF=5,34$, $R^2=0,84$, $R=0,91$) indicam que mesmo com a redução no número de parâmetros foram obtidos ótimos ajustes aos dados experimentais. A comparação entre os resultados dos modelos 5 e 3, bem como entre os resultados dos modelos 6 e 4, indicam apenas uma leve redução na qualidade dos ajustes, os quais ainda continuam ótimos. Estes modelos já atendem os critérios adotados como suficientes para encerrar o processo de estimação para $T_{norm_{HDA}}$ e $T_{desatexp}$.

No entanto, para a estimação de $T_{norm_{HDN}}$ os critérios ainda não são atendidos. Assim sendo, foram avaliados modelos contendo relações quadráticas, a fim de identificar possíveis não linearidades nos efeitos das variáveis experimentais da etapa de desativação acelerada. Embora os modelos 5 e 6 já tenham atendido os critérios de aceitação, as estimações de $T_{norm_{HDA}}$ e $t_{desatexp}$ também foram realizadas para comparação dos resultados. As estruturas gerais dos modelos utilizados nesta etapa estão descritas nas Equações 4.19 e 4.20, onde X pode representar $T_{norm_{HDN}}$, $T_{norm_{HDA}}$ ou $T_{desatexp}$.

$$X = a.T + b.T^2 + c \quad \text{Equação 4.19}$$

$$X = b.T^2 + c \quad \text{Equação 4.20}$$

Adicionalmente, para a reação de HDA foi também avaliado um modelo contendo o parâmetro associado ao efeito do LHSV, conforme apresentados na Equações 4.21.

$$T_{norm_{HDA}} = b.T^2 + d.LHSV^2 + c \quad \text{Equação 4.21}$$

Nas Tabelas 4.33 a 4.37 são mostrados os resultados obtidos nas estimações realizadas com os modelos definidos pelas Equações 4.19 a 4.21. Na Tabela 4.38 são apresentados os valores dos coeficientes associados à qualidade dos ajustes aos dados experimentais, bem como o valor final da função objetivo (“*Loss Function*” - LF), determinados pelo STATISTICA™.

Tabela 4.33 - Modelo 7: $T_{desatexp} = a.T + b.T^2 + c$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
<i>a</i>	7	5	-3,2	17,0
<i>b</i>	10	5	0,8	19,3
<i>c</i>	368	2	365	371

Tabela 4.34 - Modelo 8: $T_{norm_{HDN}} = b.T^2 + c$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
<i>b</i>	17	3	10	23
<i>c</i>	368	1	366	370

Tabela 4.35 - Modelo 9: $T_{norm_{HDA}} = b.T^2 + c$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
<i>b</i>	16	4	8	23
<i>c</i>	369	1	366	371

Tabela 4.36 - Modelo 10: $T_{desatexp} = b.T^2 + c$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
<i>b</i>	16	2	12	20
<i>c</i>	370	1	368	371

Tabela 4.37 - Modelo 11: $Tnorm_{HDA} = b.T^2 + d.LHSV^2 + c$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
<i>b</i>	16	3	11	21
<i>d</i>	9	3	4	14
<i>c</i>	366	1	364	369

Tabela 4.38 - Coeficientes de qualidade da estimação determinados pelo STATISTICA™ para os modelos definidos pelas Equações 4.19 a 4.21.

Nº	X	LF	R ²	R
7	Tdesatexp	4,26	0,90	0,95
8	Tnorm _{H_{DN}}	8,92	0,68	0,82
9	Tnorm _{H_{DA}}	9,55	0,61	0,78
10	Tdesatexp	4,71	0,87	0,93
11	Tnorm _{H_{DA}}	6,57	0,82	0,90

Antes de analisar os resultados apresentados nas Tabelas 4.33 a 4.38 deve ser notado que o modelo definido pela Equação 4.19 não apresentou bons resultados para as estimações de $Tnorm_{HDN}$ e $Tnorm_{HDA}$ indicando a presença de parâmetros não significativos. Desta forma estes modelos foram descartados e seus resultados não serão discutidos.

Para a reação de HDN, o modelo 8 apresenta resultados muito semelhantes ao modelo 2, em termos de qualidade do ajuste, com valores dos coeficientes R e R², bem como valor máximo do resíduo muito próximos. No entanto, o modelo 8 apresenta a vantagem de contar com um número inferior de parâmetros, além de todos serem identificados como significativos.

Para a reação de HDA, os valores dos coeficientes R e R² indicam um ajuste apenas razoável aos dados experimentais para o modelo 9, inferior ao obtido anteriormente com o modelo 5. Este resultado era esperado, pois há que se considerar que neste modelo foi avaliado apenas o efeito da temperatura da etapa de desativação e que nos modelos 3 e 5 o parâmetro associado ao efeito do LHSV também foi significativo. Novamente, o efeito positivo da inclusão do LHSV na modelagem da desativação da reação de HDA pode ser facilmente identificado a partir da observação dos resultados obtidos para o modelo 11. Neste, ao ser incorporado o efeito do LHSV,

obtem-se um ajuste muito melhor das predições dos modelos aos dados experimentais. Os valores apresentados na Tabela 4.38 indicam ótimos ajustes aos resultados experimentais, com qualidades similares às obtidas anteriormente com o modelo 5.

Para a estimação de $T_{desatexp}$, os resultados das estimações indicam que os modelos 7 e 10 apresentaram ótimos ajustes aos dados experimentais. Nestes modelos, considerando-se apenas o efeito da temperatura, os parâmetros calculados pelo STATISTICA™ indicam que foi possível obter uma excelente qualidade nos resultados das estimativas. Os resultados indicam claramente que, mesmo com o pequeno número de parâmetros, todos significativos, foi possível obter um ótimo ajuste aos resultados experimentais, ligeiramente superiores aos obtidos com o modelo 6. Deve ser ressaltado que o modelo 10 apresenta a vantagem adicional de ter o mesmo número de parâmetros que o modelo 6 e um parâmetro a menos que o modelo 7.

Uma análise global dos resultados das estimativas para $T_{norm_{HDN}}$, $T_{norm_{HDA}}$ e $T_{desatexp}$ apresentados nas Tabelas 4.33 a 4.36 e 4.38, envolvendo os modelos contendo apenas o efeito da temperatura, permite algumas observações. De modo geral, o modelo representado pela Equação 4.20, contendo apenas o termo quadrático do efeito da temperatura, apresentou resultados melhores do que o modelo contendo também o termo linear. Mesmo com um parâmetro a menos, não houve perda de qualidade no ajuste dos resultados desses modelos aos dados experimentais. Isto ocorre porque os parâmetros correspondentes aos efeitos linear e quadrático apresentavam altíssima correlação. O efeito quadrático da temperatura pode ser associado a um efeito cinético induzido por uma dependência exponencial com a Lei de Arrhenius.

A comparação dos resultados obtidos na estimação dos parâmetros dos modelos 8, 9 e 10, indica que seus valores podem ser considerados iguais. Esta observação está de acordo com a análise traçada anteriormente, quando se verificou que as desativações das reações de HDN e HDA apresentavam comportamentos semelhantes e que $T_{desatexp}$ revelou-se uma excelente ferramenta para obter uma rápida estimativa de suas magnitudes. Desta forma, pode-se concluir que o mesmo modelo pode ser utilizado para estimar $T_{norm_{HDN}}$, $T_{norm_{HDA}}$ e $T_{desatexp}$, obtendo bons ajustes aos resultados experimentais.

No caso da reação de HDA, a incorporação do efeito do LHSV aos modelos permite melhorar os resultados, obtendo excelentes ajustes entre as estimativas e os

resultados experimentais, conforme pode ser observado nos modelos 5 e 11. Como não é possível distinguir os resultados obtidos com estes dois modelos, por analogia ao modelo determinado após a discussão acerca apenas dos efeitos da temperatura, foi escolhido o modelo 11 para representar o efeito do LHSV, pois este considera o efeito quadrático da temperatura.

A observação dos intervalos de confiança dos parâmetros estimados para os modelos 8, 9, 10 e 11 aponta que os parâmetros b e c possuem uma região de interseção de valores comuns, os quais poderiam ser adotados para a definição de um modelo generalizado único, representando os efeitos da ação da temperatura. Esta região compreende valores entre 12 e 20 para o parâmetro b e entre 368 e 369 para o parâmetro c . Assim sendo, foram realizadas novas estimações, nas quais estes parâmetros assumiram valores fixos, a fim de determinar qual, dentre os possíveis valores do parâmetro d , resultaria no melhor ajuste aos dados experimentais. Foram avaliados os modelos apresentados na Tabela 4.39, onde pode verificar-se que apenas no modelo 12 foi possível estimar um valor significativo para o parâmetro associado ao LHSV, o que acarretou na eliminação do modelo 13.

Tabela 4.39 - Estimação de parâmetros para determinação de um modelo generalizado.

No	Modelo	LF	R ²	R	d	DP
12	$T_{norm_{HDA}} = 16.T^2 + d.LHSV^2 + 368$	7,87	0,74	0,86	4,4	1,7
13	$T_{norm_{HDA}} = 16.T^2 + d.LHSV^2 + 369$	9,26	0,64	0,80	2,2	2,1

Os resultados da etapa de modelagem dos dados experimentais indicam que a temperatura da etapa de desativação acelerada impacta a perda de atividade das reações de HDN e HDA de forma semelhante para o catalisador de referência. As informações da etapa de modelagem apontam também que os resultados da etapa de busca de densidade, representados por $T_{desatexp}$, estão fortemente correlacionados com a desativação das reações de HDN e HDA. O efeito da temperatura da etapa de desativação acelerada manifesta-se em $T_{desatexp}$ de forma análoga às reações de HDN e HDA. Assim sendo, torna-se possível desenvolver um modelo único para representar este efeito, dado pela Equação 4.22, onde X pode representar $T_{norm_{HDN}}$, $T_{norm_{HDA}}$ ou $T_{desatexp}$.

$$X = 16.\underline{T}^2 + 368 \quad \text{Equação 4.22}$$

Adicionalmente, a etapa de modelagem indica que, especificamente para a desativação da reação de HDA, pode ser obtido um melhor ajuste dos resultados em relação aos dados experimentais ao considerar-se também o efeito da LHSV na etapa de desativação acelerada. De forma a conciliar esta informação à obtida anteriormente acerca da manifestação uniforme do efeito da temperatura, foi desenvolvido o modelo 12 para representar $T_{norm_{HDA}}$. Neste modelo, reproduzido na Equação 4.23, adicionou-se ao modelo definido anteriormente pela Equação 4.22, um parâmetro referente ao efeito do LHSV, melhorando o ajuste das estimativas de $T_{norm_{HDA}}$ aos dados experimentais.

$$T_{norm_{HDA}} = 16.\underline{T}^2 + 368 + 4.\underline{LHSV}^2 \quad \text{Equação 4.23}$$

4.1.9 - CONCLUSÕES DA ETAPA DE DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE DESATIVAÇÃO ACELERADA

A consolidação dos resultados da primeira etapa de experimentos confirma nitidamente que a metodologia de desativação acelerada de catalisadores de HDT desenvolvida neste estudo consegue efetivamente alcançar duas características imprescindíveis à natureza de experimentos em escala piloto: testes de curta duração e com elevada repetibilidade.

Os resultados apresentados apontam claramente que através de experimentos rápidos, cuja etapa de desativação acelerada teve duração de 96 horas, foram atingidos níveis de desativação elevados, comparáveis aos obtidos ao final da campanha de algumas unidades industriais. Adicionalmente, a análise das informações obtidas nas réplicas realizadas na condição central do planejamento experimental apontou uma excelente repetibilidade, posto que os erros experimentais associados à determinação de T_{norm} para as reações de HDS, HDN e HDA são iguais a $\pm 2^\circ\text{C}$.

A comparação dos valores de energia de ativação aparente obtidos nas etapas de avaliação catalítica inicial e final indicou que a hipótese de que esta se mantém constante ao longo de todo o processo pode ser considerada válida.

Ainda no que tange à metodologia experimental utilizada no decorrer do trabalho, os resultados da primeira fase de experimentos apontaram que a etapa de busca da densidade inicial revelou-se uma excelente ferramenta para obter uma estimativa imediata, em linha, da perda de atividade imposta aos catalisadores para as reações de HDN e HDA. Para a reação de HDS, em função da cinética aparente distinta, esta etapa não apresentou bons resultados, indicando valores de temperatura superiores aos efetivamente necessários para compensar a perda de atividade inicial.

Para permitir a comparação da perda de atividade efetivamente obtida para as três reações de interesse, foi realizada a comparação entre os valores das constantes cinéticas aparentes obtidas nas etapas de avaliação catalítica inicial e final. Os resultados indicaram que, independentemente da reação, foram obtidos aproximadamente os mesmos níveis relativos de perdas de atividade. Desta forma, verificou-se que a desativação acelerada impactou de maneira uniforme as reações de HDS, HDN e HDA.

O planejamento experimental adotado nesta primeira etapa permitiu identificar dentre as variáveis experimentais associadas ao mecanismo de desativação por coque, que apenas a temperatura (de forma predominante) e a LHSV efetivamente exerceram impacto significativo sobre a desativação acelerada.

A análise dos resultados da modelagem dos dados experimentais indicou que a temperatura da etapa de desativação acelerada impactou de forma similar a perda de atividade das reações de HDN e HDA, bem como confirmou que os resultados da etapa de busca da densidade inicial estão fortemente correlacionados com a desativação destas reações. Desta forma, foi possível desenvolver um modelo único para estimar $T_{norm_{HDN}}$, $T_{norm_{HDA}}$ ou $T_{desatexp}$, considerando apenas o efeito da temperatura da etapa de desativação acelerada. Para a reação de HDS, a interpretação dos resultados foi comprometida, em virtude da interferência decorrente das limitações experimentais associada às altas conversões e à ausência da retificação em linha, as quais dificultaram a caracterização precisa dos baixos teores de enxofre obtidos na etapa de avaliação catalítica inicial.

A modelagem matemática dos resultados experimentais também indicou que, especificamente para a desativação da reação de HDA, a adição de um parâmetro referente ao efeito da LHSV da etapa de desativação acelerada melhora o ajuste das estimativas de $T_{norm_{HDA}}$ aos dados experimentais.

Ressalta-se que a observação destas diferenças específicas entre a manifestação da desativação nas reações de HDS, HDN e HDA só foi possível em virtude da metodologia utilizada no tratamento dos dados, fundamentada na quantificação da perda de atividade catalítica de forma individual para as reações consideradas no estudo.

4.2 – COMPARAÇÃO DA DESATIVAÇÃO ACELERADA EM PLANTAS PILOTO COM A DESATIVAÇÃO INDUSTRIAL

Conforme apresentado anteriormente, a segunda etapa de experimentos teve como objetivo tentar estabelecer uma relação de similaridade entre os resultados de desativação obtidos em escala piloto com a desativação observada industrialmente, a fim de avaliar a representatividade da metodologia de desativação acelerada proposta.

O primeiro desafio à tentativa de se estabelecer uma relação de similaridade entre os resultados de desativação das duas escalas, através da comparação da atividade catalítica, consiste em determinar uma amostra de catalisador industrial que seja representativa da atividade final de todo o leito catalítico. Isto ocorre em função de características intrínsecas à configuração de uma unidade industrial de HDT.

Os reatores industriais de HDT operam em regime de escoamento de leito gotejante (“*trickle flow*”), com fluxo descendente e perfil de temperatura adiabático. O projeto de um reator industrial é função de diversos fatores, tais como: atender os critérios de desempenho necessários para gerar produtos hidrotratados que atendam as especificações regulamentares; possuir uma capacidade de processamento suficiente para atender à demanda dos mercados consumidores de combustíveis; limites metalúrgicos dos materiais de construção; dimensões máximas que permitam seu transporte até o local de sua instalação, dentre outros. Adicionalmente, o acréscimo de temperatura resultante das reações exotérmicas ao longo do reator industrial deve ser

controlado, de forma a minimizar a desativação do catalisador, permitindo que sejam alcançados os tempos de campanha para os quais as unidades industriais foram projetadas. Estes fatores, ao serem levados em consideração, podem acarretar em diferenças significativas em termos de configuração das unidades industriais e do número de reatores existentes em cada unidade, bem como da necessidade de se subdividir cada reator em dois ou mais leitos, com a injeção de hidrogênio para controle da temperatura entre os leitos (“*quench*”).

Naturalmente, estas diferenças de configurações entre os reatores resultam em mudanças no comportamento dos catalisadores industriais. Independentemente do tipo de configuração, a atmosfera reacional a que uma amostra de catalisador localizado na região de entrada do primeiro leito do primeiro reator é submetida ao longo da campanha industrial é bastante distinta daquela correspondente a uma amostra posicionada ao final do último leito do último reator da unidade industrial. O teor e a natureza de contaminantes aos quais as amostras são expostas, bem como o histórico de temperaturas ao longo da campanha, variam significativamente em função do posicionamento relativo da amostra de catalisador no interior do reator industrial. Estes fatores estão diretamente associados à perda de atividade catalítica e, conseqüentemente, a desativação também é fortemente influenciada pela localização de origem das amostras descarregadas dos reatores industriais. Além disso, outros fatores potencialmente associados à operação das unidades industriais também podem impactar de forma não uniforme as partículas de catalisador ao longo do leito, tais como flutuações na composição da carga processada, incrustações nos distribuidores de carga, existência de caminhos preferenciais no leito catalítico, presença de eventuais contaminantes na carga não considerados no projeto do reator, problemas operacionais associados aos longos tempos de campanha, etc.

Assim sendo, torna-se muito difícil determinar uma amostra de referência representativa do inventário catalítico industrial e, por conseqüência, estabelecer alguma relação de similaridade entre os mecanismos de desativação nas escalas industrial e de laboratório. Este fato torna-se evidente na literatura, onde tentativas anteriores de estabelecer correlações entre os fenômenos nas duas escalas não foram bem sucedidas. No entanto, ao menos parte da dificuldade em se estabelecer a representatividade dos resultados entre ambas escalas pode ser atribuída ao tipo de metodologia utilizada como

referência para a comparação dos resultados, sendo usualmente adotada a caracterização dos catalisadores obtidos nas duas escalas (conforme discutido anteriormente na Seção 2.5). Algumas características dos catalisadores, fundamentais à comparação dos resultados (propriedades texturais, teor e composição do coque depositado na superfície), podem ser fortemente impactadas de maneira não uniforme pelos diversos fatores inerentes às unidades industriais citados anteriormente.

4.2.1 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A abordagem adotada neste trabalho é utilizar a perda de atividade como fonte de referência para comparação dos resultados de desativação obtidos nas escalas piloto e industrial. Desta forma, procurou-se comparar os níveis de perda de atividade impetrados ao catalisador de referência pelos testes de desativação acelerada com a perda de atividade de amostras do catalisador de referência descarregadas de um reator ao final da campanha industrial.

As amostras do catalisador de referência desativadas industrialmente foram oriundas de uma unidade cuja configuração de processo consiste na existência de dois reatores, cada um com dois leitos catalíticos. Como forma de ilustrar a questão do impacto dos fatores inerentes ao posicionamento relativo das amostras no interior do reator industrial, as amostras descarregadas do primeiro reator apresentaram um elevado teor de Silício na sua caracterização, fruto de contaminação da carga processada. Este elemento, conforme citado na revisão bibliográfica, desativa fortemente o catalisador de HDT. Desta forma, como o objetivo da metodologia de desativação acelerada é simular a desativação apenas pelo mecanismo de desativação por deposição de coque, estas amostras não foram consideradas na comparação. Assim sendo, foram selecionadas duas amostras, sendo a primeira (IND1) referente ao fundo (saída) do segundo reator e a segunda (IND2) representativa do topo (entrada) do segundo reator.

As corridas experimentais consistiram na avaliação da atividade catalítica destas amostras industriais, nas mesmas condições utilizadas nas etapas de avaliação de atividade catalítica inicial e final da metodologia de desativação acelerada. As corridas foram realizadas em planta piloto disposta de retificação em linha, tendo sido carregada no reator a mesma massa de catalisador industrial desativado (40g) em ambas

as avaliações. No entanto, deve ser ressaltado que, para as amostras industriais, dada a presença de coque, a massa de catalisador efetivamente presente no reator piloto é inferior ao valor total pesado. Esta diferença refletiu-se nas densidades obtidas no carregamento dos reatores para estas corridas. Foram obtidos valores de densidade iguais a $0,91\text{g/cm}^3$ para a amostra IND1 e $0,86\text{g/cm}^3$ para a amostra IND2, bastante distintos do valor de $0,74\text{g/cm}^3$ obtido para o catalisador virgem. Estes valores foram obtidos a partir do volume de catalisador efetivamente medido em proveta, correspondente à massa total de 40g. Na avaliação destes catalisadores, foi mantida a mesma vazão mássica de carga das corridas anteriores e, conseqüentemente, os experimentos foram conduzidos com LHSV's ligeiramente distintas para cada catalisador. Em cada corrida foram realizados três testes, conduzidos nas mesmas temperaturas consideradas na etapa de avaliação catalítica completa da primeira fase de experimentos.

4.2.2 - ATIVIDADE CATALÍTICA DAS AMOSTRAS DESATIVADAS INDUSTRIALMENTE.

O resumo dos resultados das avaliações das atividades catalíticas das amostras do catalisador de referência desativadas industrialmente é apresentado na Tabela 4.40. Os resultados completos são apresentados no Anexo C. Na Tabela 4.41 são apresentados os valores de energia de ativação aparente calculados para estas amostras de catalisador industrial desativado. A estimativa dos erros associados a estes parâmetros foi realizada segundo a metodologia descrita na Seção 4.1.7.

Tabela 4.40 - Atividade catalítica das amostras desativadas industrialmente.

corrida	Cat.	HDS			HDN			HDA		
		340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C
18	IND1	94,2	98,4	99,6	68,7	83,7	93,6	7,9	12,4	17,3
19	IND2	93,2	98,2	99,6	53,0	71,7	87,3	5,9	9,4	14,4

Tabela 4.41 - Energias de ativação aparentes determinadas para as amostras de catalisador de referência desativado industrialmente.

Corrida	18 (IND1-fundo)	19 (IND2-topo)
Eat HDS (KJ/mol)	144±12	158±12
Eat HDN (KJ/mol)	73±15	87±23
Eat HDA (KJ/mol)	84±26	85±42

Segundo os dados apresentados na Tabela 4.41, observa-se que, embora os valores absolutos obtidos para as energias de ativação aparentes na corrida 18 sejam inferiores aos obtidos na corrida 19, eles não podem ser considerados distintos, em função da precisão das metodologias analíticas. A comparação entre os valores das energias de ativação aparentes obtidas para os catalisadores desativados industrialmente e os valores apresentados anteriormente na Tabela 4.14 obtidos para o catalisador virgem (nas corridas 12 a 17), também indica que eles não podem ser considerados distintos. As faixas de valores para as reações de HDN e HDA das corridas 18 e 19 são muito mais amplas que as faixas correspondentes obtidas nas corridas 12 a 17. Isto indica que a análise utilizada para determinação destas faixas para as corridas 18 e 19 está aparentemente superestimando os erros dos valores de energia de ativação aparente para estas corridas.

Como exposto anteriormente, para minimizar os erros experimentais, uma boa prática adotada na avaliação de catalisadores em plantas piloto é trabalhar os dados comparando-os não em termos absolutos, mas sim em termos da diferença em relação a um valor de referência, obtido nas mesmas condições experimentais. Este procedimento foi adotado no tratamento dos resultados experimentais da primeira fase dos experimentos, nos quais a quantificação da perda de atividade do catalisador era realizada mediante a comparação dos valores de atividade catalítica final e inicial de uma mesma corrida. Assim, eventuais efeitos associados à utilização de diferentes amostras de carga, calibrações de instrumentos de processo ou dos equipamentos analíticos dos laboratórios são minimizadas e a comparação dos resultados torna-se mais precisa. Nesta segunda fase de experimentos dispõe-se apenas dos valores de atividade catalítica final das amostras industriais. Assim sendo, é preciso definir uma

condição de referência de atividade inicial do catalisador virgem para quantificar a perda de atividade das amostras industriais. Desta forma, foi escolhida a corrida 12 como referência de atividade catalítica inicial para comparação, pois a amostra de carga preparada para esta corrida foi também utilizada nas corridas 18 e 19.

Dada a composição das amostras industriais, em função da presença de coque, a comparação direta entre as conversões para cada reação fica comprometida, pois a quantidade real de catalisador utilizada não foi a mesma. A caracterização do teor de carbono orgânico por combustão total da amostra em analisador LECO apontou os seguintes resultados: 13,3% para a amostra IND1 e 12,0% para a amostra IND2. Isto posto, a massa efetiva de catalisador presente no reator nas corridas 18 e 19 foi de 34,7g e 35,2g respectivamente. Assim sendo, a avaliação dos resultados de atividade catalítica remanescente nas amostras industriais deve ser realizada em base mássica, a fim de compensar esta diminuição na massa em relação às corridas com o catalisador de referência. Para isto, a cinética aparente das reações de HDS, HDN e HDA deve considerar a velocidade espacial mássica (WHSV).

A razão entre as constantes cinéticas em base mássica obtidas nas corridas 18 e 19 e as obtidas na etapa de avaliação catalítica inicial da corrida 12 com o catalisador de referência virgem, permite a determinação da perda de atividade das amostras do catalisador de referência desativado industrialmente. Estes resultados são apresentados na Tabela 4.42.

Tabela 4.42 - Relação entre as constantes cinéticas obtidas na avaliação catalítica das amostras desativadas industrialmente e do catalisador virgem.

Amostra	HDS			HDN			HDA		
	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C
IND1	0,80	0,75	0,67	0,75	0,77	0,80	0,81	0,74	0,69
IND2	0,56	0,57	0,49	0,49	0,59	0,59	0,56	0,53	0,54

O tratamento das informações apresentadas na Tabela 4.42 deve ser realizado em conjunto com a Tabela 4.18 que trata dos erros experimentais associados à relação k_f/k_i , determinados a partir das réplicas. Esta análise permite concluir que as amostras de catalisador descarregado da unidade industrial apresentam níveis de desativação

significativamente distintos entre si nas reações de HDS, HDN e HDA. De modo geral, a amostra IND1, originária do final do segundo reator, apresenta atividades catalíticas remanescentes da ordem de 70 a 80% da atividade catalítica inicial. Por outro lado, a amostra IND2, retirada da região de entrada do segundo reator, apresenta atividade inferior variando entre 50 e 60% do seu valor original. Apenas na comparação dos resultados para reação de HDS conduzidas em 380°C, as perdas de atividade não podem ser consideradas estatisticamente distintas, em função dos erros experimentais. Considerando-se cada amostra de forma individual, a comparação dos valores das perdas relativas de atividade em função do tipo de reação aparentemente confirma a tendência observada ao longo dos testes de desativação acelerada em plantas piloto, de que a desativação se manifesta de forma uniforme nas reações de HDS, HDN e HDA para o catalisador de referência.

O cálculo de T_{norm} também é realizado com base nos valores das constantes cinéticas aparentes. Desta forma, a compensação do efeito da quantidade diferente de massa de catalisador efetivamente presente nas corridas 18 e 19 é levada em consideração. A perda de atividade das amostras do catalisador de referência desativado industrialmente, representada pela diferença entre os valores calculados de T_{norm} para cada reação de interesse e as temperaturas de referência (denominada delta T), é reportada na Tabela 4.43. Estes valores podem ser utilizados como uma forma de traduzir a perda de atividade expressa em termos da queda relativa das constantes cinéticas aparentes para a elevação de temperatura necessária para recuperar a atividade catalítica inicial. A análise dos resultados apresentados na Tabela 4.43 ratifica as tendências observadas na Tabela 4.42 e permite apontar que a elevação de temperatura necessária para recuperar os níveis de atividade catalítica inicial para a amostra IND2 é cerca de duas vezes superior à necessária para a amostra IND1.

Tabela 4.43 - Perda de atividade (°C) das amostras de catalisador industrial.

Corrida	18 (IND1 - fundo)			19 (IND2 – topo)		
	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C
HDS	4	6	8	11	11	15
HDN	10	12	10	28	22	23
HDA	8	13	17	23	28	29

Estes resultados ratificam os comentários anteriores de que o posicionamento relativo da amostra no reator industrial está intimamente correlacionado ao impacto na desativação do catalisador, o que torna bastante difícil determinar uma amostra de referência representativa da desativação do leito industrial. Há que se considerar também que, ao longo da duração da campanha industrial, embora a desativação por coque seja o principal mecanismo de desativação dos catalisadores de HDT de destilados médios, outros mecanismos de desativação podem se manifestar em menor escala, afetando especificamente algumas regiões do leito catalítico. Um dos exemplos característicos das unidades de HDT de destilados médios é a desativação por deposição de silício, conforme apresentada anteriormente na Seção 2.4.1. Na unidade industrial da qual foram obtidas as amostras de catalisador avaliadas neste trabalho, este mecanismo de desativação manifesta-se de forma importante ao longo de todo o primeiro reator, alcançando teores superiores a 10% m. de SiO₂; daí a opção por selecionar apenas amostras do segundo reator, nas quais os teores de SiO₂ podem ser considerados desprezíveis (ver ANEXO D).

4.2.3 - SIMILARIDADE DOS RESULTADOS DE DESATIVAÇÃO NAS ESCALAS PILOTO E INDUSTRIAL

A comparação entre as informações obtidas nos experimentos com as amostras de catalisador de referência desativado industrialmente e os resultados da primeira fase de experimentos pode servir como base para avaliar a similaridade entre o fenômeno de desativação nas duas escalas. As Figuras 4.18 a 4.20 apresentam os valores das relações entre as constantes cinéticas finais e iniciais, em base mássica, para as reações de HDS, HDN e HDA nos experimentos da primeira e segunda fases ($k_{f,w}/k_{i,w}$). Nota-se que, para a reação de HDS, são reproduzidos apenas os valores das corridas realizadas em unidades com retificação em linha. Para as corridas 12, 13, 18 e 19 os resultados das comparações nas três temperaturas avaliadas são apresentados, sendo identificados pelos índices a, b e c, para os testes conduzidos em 340, 360 e 380°C respectivamente.

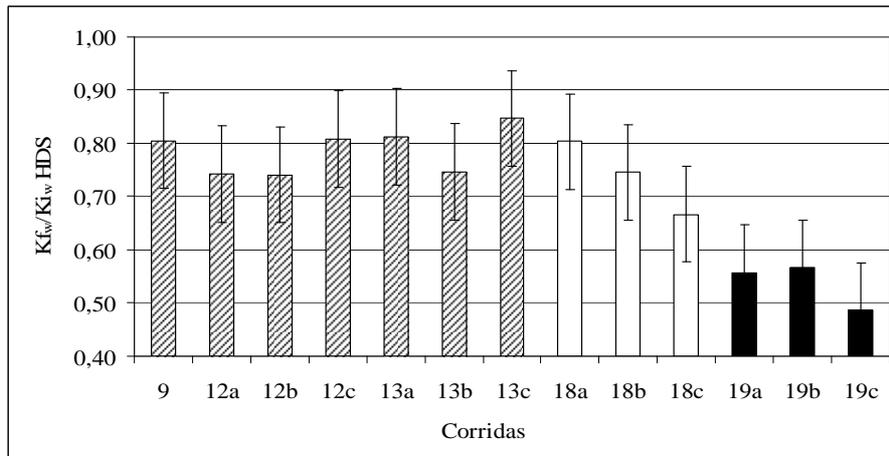


Figura 4.18 – Relações entre as constantes cinéticas aparentes finais e iniciais para a reação de HDS, após a desativação industrial e em planta piloto.

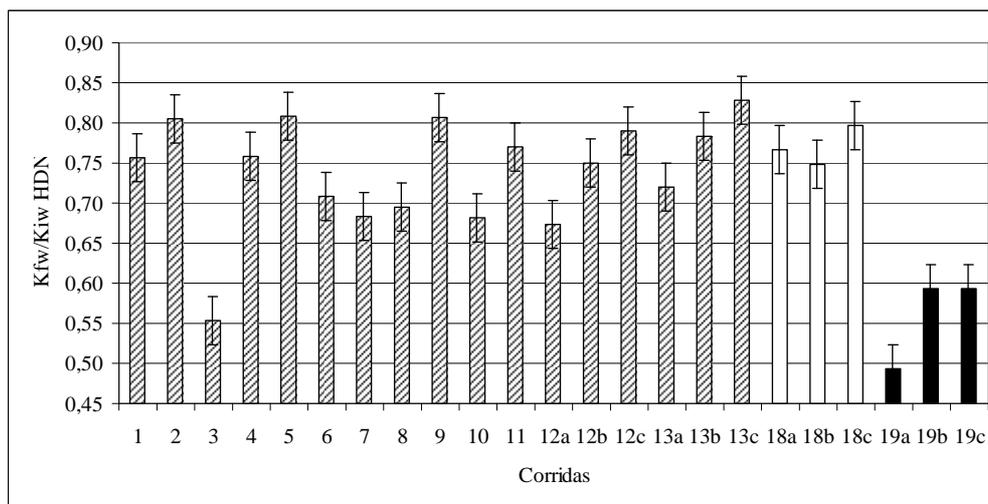


Figura 4.19 - Relações entre as constantes cinéticas aparentes finais e iniciais para a reação de HDN, após a desativação industrial e em planta piloto.

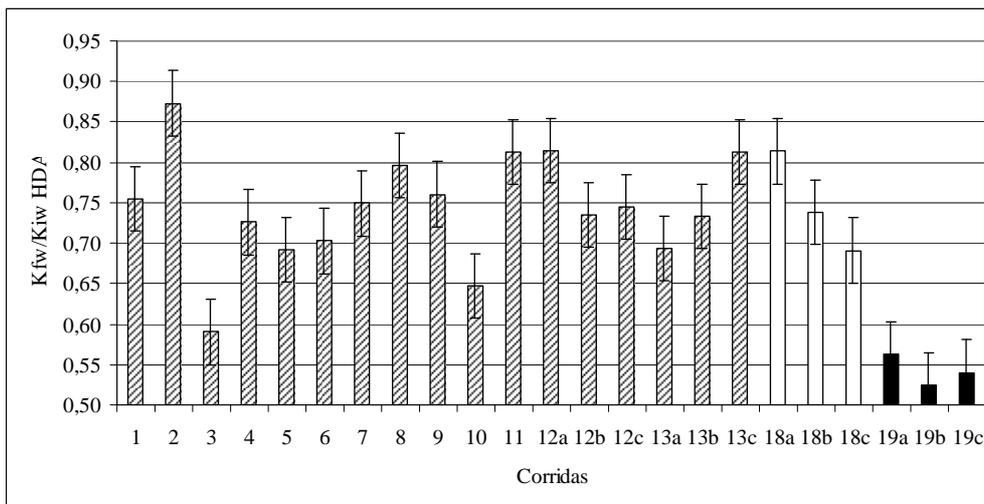


Figura 4.20 - Relações entre as constantes cinéticas aparentes finais e iniciais para a reação de HDA, após a desativação industrial e em planta piloto.

Inicialmente, a observação dos valores apresentados nas Tabelas 4.42 e 4.43, em conjunto com as Figuras 4.18 a 4.20 indica que os valores de perdas de atividade do catalisador industrial são compatíveis com a faixa de valores obtida ao longo da primeira fase de experimentos. A amostra IND2 apresentou níveis de desativação para as reações de HDN e HDA bastante semelhantes aos valores máximos alcançados em plantas piloto na corrida 3, na qual a etapa de desativação acelerada foi conduzida a 420°C. Já a amostra IND1 apresentou perdas de atividade próximas às mínimas obtidas em plantas piloto.

Esta comparação indica que as condições operacionais adotadas no planejamento experimental da primeira fase de experimentos foram capazes de gerar perdas de atividade por deposição de coque com magnitudes semelhantes às perdas de atividade sofridas pelo catalisador ao longo da campanha das unidades industriais. Frente ao exposto, verifica-se que, em relação ao mecanismo de desativação por deposição de coque, a metodologia de desativação acelerada em planta piloto é capaz de gerar perdas de atividade catalítica que se manifestam nas reações de HDS, HDN e HDA de forma similar ao verificado na desativação industrial.

Na tentativa de estabelecer uma referência de similaridade entre os resultados das duas escalas, verificou-se que diversos fatores intrínsecos à natureza da operação industrial acabam por afetar de formas distintas o(s) leito(s) catalítico(s), gerando amostras com níveis de perda de atividade bastante distintos. Foi verificado

experimentalmente que as partículas de catalisador do leito industrial, ao longo do tempo de processamento, apresentam níveis de atividade bastante distintos. Em consequência de seu posicionamento relativo no interior do(s) reator(es), não só a deposição de coque, mas também outros mecanismos de desativação podem impactar a atividade do catalisador. Isto torna inviável estabelecer uma amostra de referência que seja representativa da atividade final do reator industrial para comparação direta com os resultados obtidos em planta piloto.

No entanto, a despeito destas diferenças, o(s) reator(es) pode(m) ser tratado(s) como um sistema único, cuja perda de atividade total deve ser compensada pela elevação da temperatura de reação, a fim de se obter uma conversão constante dos reagentes nos produtos desejados. Como foi exposto anteriormente, o perfil de temperaturas ao longo do reator industrial pode ser representado pela WABT. Esta temperatura média é um parâmetro tradicionalmente utilizado como referência de similaridade entre o reator adiabático industrial e o reator isotérmico da escala piloto (MIYAUCHI *et al.*, 1996) em experimentos cinéticos para avaliação da atividade catalítica inicial. No que concerne à desativação, ao longo dos experimentos da primeira fase deste estudo foi verificado que a temperatura é a principal variável operacional associada à desativação acelerada. Desta forma, a proposta é estabelecer a similaridade entre a perda de atividade obtida nos experimentos de desativação acelerada, expressa na forma de T_{norm} , com a perda de atividade do reator industrial expressa na forma de WABT.

A Tabela 4.44 apresenta informações advindas de duas unidades industriais da PETROBRAS. Estas unidades possuem configurações de processo bastante semelhantes, com dois reatores, subdivididos em três e dois leitos respectivamente. O leito catalítico principal de ambas as unidades é composto pelo catalisador de referência e as condições de reação ao longo da campanha industrial correspondem às utilizadas nas etapas de avaliação catalítica da metodologia de desativação acelerada. As amostras de catalisadores industriais desativados caracterizadas nesta segunda fase de experimentos são oriundas na unidade A. Na Figura 4.21 apresenta-se a evolução mensal da WABT para as duas unidades industriais.

Tabela 4.44 - Dados de campanhas industriais com o catalisador de referência.

Variável	Unidade A	Unidade B
Volume total de catalisador (m ³)	230	218
Composição média da carga		
Total de instáveis (%)	60	63
LCO (%)	15	17
Gasóleo de coqueamento retardado (%)	45	46
Tempo de campanha (meses)	23 ^a	36
WABT inicial (°C)	344	345 ^b
WABT final (°C)	363	369
Elevação do WABT (°C)	19	24
Taxa de elevação WABT (°C/mês)	0,8	0,7

^a Dados referentes aos primeiros 24 meses de um total previsto de 36 meses de campanha.

^b O primeiro valor de WABT disponível corresponde ao final do segundo mês de campanha.

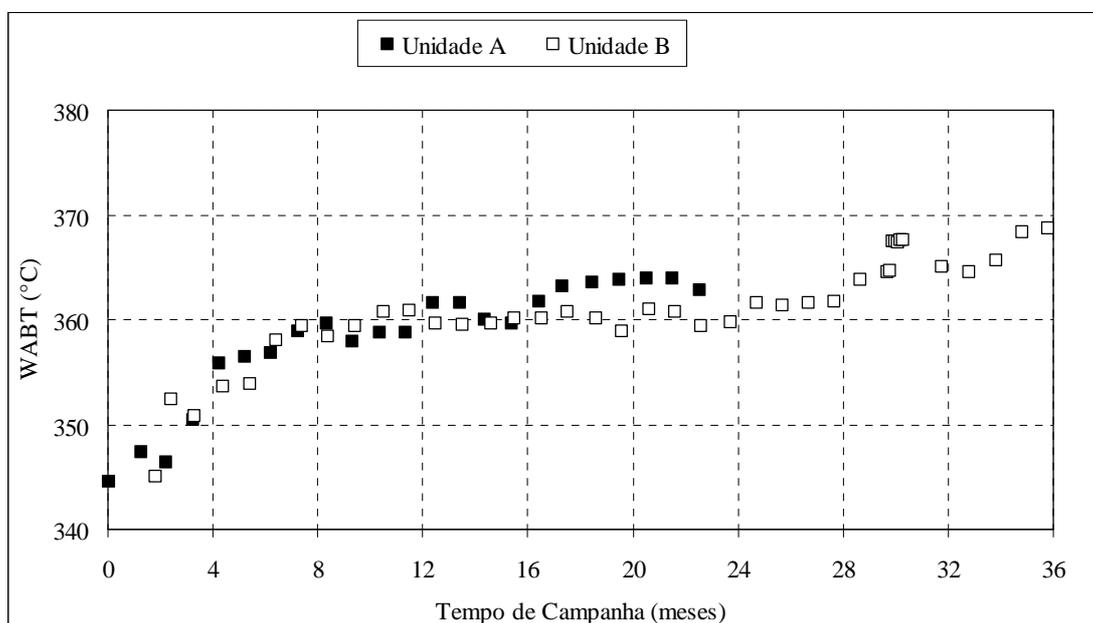


Figura 4.21 - Evolução da WABT ao longo da campanha das unidades industriais A e B

As informações apresentadas na Tabela 4.44 e as curvas de WABT em função do tempo de campanha na Figura 4.21 indicam que a desativação do catalisador de

referência apresenta um comportamento muito semelhante nestas duas unidades industriais. Para a Unidade A, supondo-se que a taxa de elevação de temperatura mantenha-se constante até o final da campanha, estima-se um valor final de 373°C para a WABT. De forma análoga para a unidade B, o valor inicial da WABT pode ser estimado em 343°C. Desta forma, para estas duas unidades, para compensar a perda de atividade do catalisador de referência ao longo de toda a campanha industrial, necessita-se de um acréscimo em WABT da ordem de 25 a 29°C.

Comparando estes valores com as perdas de atividade conferidas ao catalisador de referência pela metodologia de desativação acelerada em plantas piloto, verifica-se que eles podem ser considerados iguais aos valores de $T_{desatexp}$, $T_{normHDN}$ e $T_{normHDA}$ alcançados na corrida 3, onde adotou-se o valor de 420 °C para temperatura da etapa de desativação acelerada. Nestas condições, com o intuito de estabelecer uma relação direta de similaridade entre a metodologia de desativação acelerada e a desativação industrial, aparentemente é possível associar a elevação de temperatura necessária para compensar a perda de atividade por deposição de coque na escala piloto à elevação de WABT necessária para compensar a perda de atividade total ao final de uma campanha industrial.

4.2.4 - CONCLUSÕES DA COMPARAÇÃO DA DESATIVAÇÃO ACELERADA EM PLANTAS PILOTO COM A DESATIVAÇÃO INDUSTRIAL

A avaliação catalítica do catalisador de referência desativado industrialmente por formação de coque revelou níveis de desativação bastante diferenciados entre as amostras selecionadas. Este comportamento foi associado a diversos fatores intrínsecos à natureza da operação industrial, que podem afetar de forma distinta o(s) leito(s) catalítico(s) ao longo da vida útil do catalisador industrial.

Em relação ao mecanismo de desativação por formação de coque, verificou-se que a metodologia de desativação acelerada em planta piloto é capaz de gerar perdas de atividade que se manifestam nas reações de HDS, HDN e HDA de forma similar ao verificado na desativação industrial. As condições operacionais adotadas no desenvolvimento da metodologia de desativação acelerada foram capazes de gerar níveis de perda de atividade correspondentes aos obtidos ao final da campanha das

unidades industriais. A amostra IND2 apresentou níveis de desativação para as reações de HDN e HDA bastante semelhantes aos valores máximos alcançados em planta piloto, enquanto a amostra IND1 apresentou perdas de atividade próximas às mínimas.

Em relação à similaridade da manifestação da desativação pelo mecanismo de deposição de coque em função do tipo de reação, as amostras desativadas industrialmente apresentaram perdas de atividade consideradas iguais para as reações de HDS, HDN e HDA, conforme previamente observado nos experimentos em planta piloto.

Na tentativa de estabelecer uma referência de similaridade entre os resultados das duas escalas, verificou-se que diversos fatores intrínsecos à natureza da operação industrial acabam por afetar de formas distintas o(s) leito(s) catalítico(s), gerando amostras com níveis de perda de atividade bastante distintos. Em consequência de seu posicionamento relativo no interior do(s) reator(es), bem como do histórico operacional de cada unidade, não só a deposição de coque, mas também outros mecanismos de desativação podem impactar a atividade do catalisador no interior do reator industrial. Isto torna inviável estabelecer uma amostra de referência que seja representativa da atividade final de todo o leito catalítico do reator industrial para comparação direta com os resultados obtidos em planta piloto.

A alternativa encontrada para tentar estabelecer uma referência de similaridade entre as escalas foi considerar o reator industrial como um sistema único, representando sua perda de atividade total (englobando todas as manifestações pontuais dos diversos mecanismos de desativação eventualmente presentes) pela correspondente elevação da WABT ao longo da campanha industrial. Desta forma, verificou-se que adotando uma temperatura de desativação acelerada de 420°C, a elevação de temperatura necessária para compensar a perda de atividade por deposição de coque nos experimentos em planta piloto é similar à elevação de WABT requerida para compensar a perda de atividade total do leito catalítico ao final de uma campanha industrial.

4.3 – AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DA METODOLOGIA DE DESATIVAÇÃO ACELERADA

O objetivo desta terceira etapa de experimentos é avaliar a sensibilidade da metodologia de desativação acelerada, de modo a verificar sua capacidade de discriminar o comportamento de diferentes catalisadores comerciais de HDT de destilados médios, quanto à desativação causada pelo mecanismo de deposição de coque.

4.3.1 - PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

O planejamento experimental desta fase consistiu na realização de três corridas experimentais, aplicando a metodologia de desativação acelerada em amostras de dois catalisadores comerciais e no catalisador de referência.

A escolha dos catalisadores comerciais a serem avaliados se restringiu a amostras que possuem o mesmo tipo de fase ativa do catalisador de referência (NiMoP/ γ -Al₂O₃), com teores similares de metais e desenvolvidos recentemente para comercialização. O desenvolvimento de catalisadores de HDT é norteado pela busca de atividades catalíticas elevadas, associadas a baixas perdas de atividade, sendo o compromisso entre estes dois fatores considerada a combinação ideal. Assim sendo, procurou-se selecionar duas amostras de catalisadores que fossem representativas de um destes dois fatores. Com base nas informações propagadas pelos fabricantes, o catalisador A (COMA) foi escolhido como representativo da baixa perda de atividade e o catalisador B (COMB) por ter uma elevada atividade catalítica.

Nestas corridas foi utilizada uma unidade que dispunha de retificação em linha. A etapa de avaliação catalítica inicial foi realizada em três temperaturas, de modo a permitir a determinação da energia de ativação para os demais catalisadores comerciais. A etapa de desativação acelerada foi conduzida nas condições experimentais da corrida 3. Com base nos resultados e discussões das etapas anteriores, a condução da etapa de desativação em 420°C objetivou gerar a maior perda de atividade possível (dentro dos limites considerados na metodologia), facilitando a identificação de eventuais comportamentos distintos e podendo ser associada ao comportamento do catalisador ao

longo da campanha industrial. A etapa de avaliação catalítica final foi realizada apenas na condição central de temperatura (360°C).

Em cada corrida foram carregadas 40 gramas de catalisador no reator que, devido às diferenças de composição, apresentaram as seguintes densidades de carregamento: 0,74g/cm³ para o catalisador de referência, 0,83g/cm³ para o catalisador COMA e 0,90 g/cm³ para o catalisador COMB. As corridas foram realizadas utilizando-se a mesma vazão de carga (51g/h), correspondendo a uma WHSV igual a 1,3h⁻¹. As diferenças nas densidades acarretaram em valores de LHSV ligeiramente distintos para as três corridas, sendo 1,2h⁻¹ para a amostra COMA, 1,3 h⁻¹ para a amostra COMB e 1,1 h⁻¹ para o catalisador de referência. Desta forma, assim como na análise da segunda etapa, a comparação direta entre os valores das conversões deve ser realizada com cautela, pois pode levar a interpretações equivocadas. Conseqüentemente, a abordagem adotada para discussão dos resultados será norteadada pela comparação entre os valores das constantes cinéticas das reações de HDS, HDN e HDA determinadas para cada catalisador.

A realização de uma nova corrida com o catalisador de referência foi justificada em função de diversos fatores. Na primeira etapa de experimentos, a corrida 3 foi realizada em uma unidade sem retificação em linha, o que comprometeu a interpretação dos resultados de perda de atividade para a reação de HDS. A terceira etapa de experimentos foi realizada com a mesma amostra de carga utilizada nas corridas 9 e 13 da primeira fase de experimentos. As observações realizadas ao longo da análise dos resultados da primeira etapa, acerca do potencial impacto da utilização da nova amostra de carga, indicam claramente que, a realização de uma nova avaliação com o catalisador de referência, contribuiria sobremaneira para permitir uma comparação mais precisa entre os desempenhos dos catalisadores comerciais avaliados. Além disso, a realização do experimento adicional com o catalisador de referência permite a possibilidade de agregar valor aos resultados da primeira fase de experimentos. Naquela ocasião, em função das limitações associadas à ausência de retificação em linha que caracterizaram a maioria dos experimentos da primeira fase, não foi possível determinar um modelo empírico para a desativação acelerada da reação de HDS. Os resultados da primeira fase determinaram que a temperatura é a principal variável associada à desativação acelerada por formação de coque. Conseqüentemente, a realização de uma corrida adicional com a

etapa de desativação acelerada conduzida em 420°C permitiu, tendo como base o modelo apresentado na Equação 4.20, e os resultados das corridas 2, 12, 13 e 22, a obtenção do modelo 14, cujos resultados são apresentados na Tabela 4.45. Os valores dos coeficientes de qualidade da estimação determinados pelo STATISTICA™ foram iguais a 0,95 para LF, 0,98 para R² e 0,99 para R. Comparando-se o modelo 14 com os modelos 8, 9 e 10 desenvolvidos para TnormHDN, TnormHDA e Tdesatexp, nota-se que os valores estimados para os parâmetros associados aos efeitos quadráticos da temperatura não podem ser considerados distintos. Esta observação aparentemente confirma que o efeito da temperatura manifesta-se de forma similar em todas as reações para o catalisador de referência. Já a faixa de valores do parâmetro *c* apresenta valores significativamente inferiores aos obtidos no modelo 10 para Tdesatexp. Este resultado está de acordo com as discussões da primeira fase de experimentos, na qual verificou-se que Tnorm HDS apresentava um comportamento distinto das demais reações, com valores sistematicamente inferiores, resultantes dos parâmetros cinéticos aparentes distintos adotados para esta reação.

Tabela 4.45 - Modelo 14: $T_{norm_{HDS}} = b.T^2 + c$

Parâmetro	Valor	DP	LI	LS
<i>B</i>	9	1,4	7	12
<i>C</i>	364	0,8	363	366

4.3.2 - ATIVIDADE CATALÍTICA INICIAL DOS CATALISADORES COMERCIAIS

O resumo dos resultados obtidos nas etapas de avaliação da atividade catalítica inicial e final das amostras de catalisadores comerciais é apresentado na Tabela 4.46. Os resultados de caracterização completos das amostras de cargas e produtos hidrotratados gerados em todos os testes das corridas 20, 21 e 22 são apresentados no Anexo C. A visualização gráfica das conversões obtidas pode ser realizada nas Figuras 4.22 a 4.24. A análise destes valores indica que aparentemente o catalisador COMB apresenta níveis de atividade bastante superiores aos dos outros dois catalisadores. No entanto, frente o exposto anteriormente acerca das condições experimentais ligeiramente distintas, esta observação deve ser reavaliada após a comparação das constantes cinéticas.

Tabela 4.46 - Conversões obtidas nas avaliações de atividades catalíticas iniciais de diferentes catalisadores comerciais.

corrida	Amostra	HDS			HDN			HDA		
		340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C
20	COMA	96,8	99,4	99,9	77,4	93,0	99,1	9,7	15,7	22,6
21	COMB	98,9	99,8	99,9	89,0	98,3	99,8	16,5	25,4	28,8
22	REF	96,5	99,2	99,9	73,3	88,7	98,1	8,9	15,8	23,0

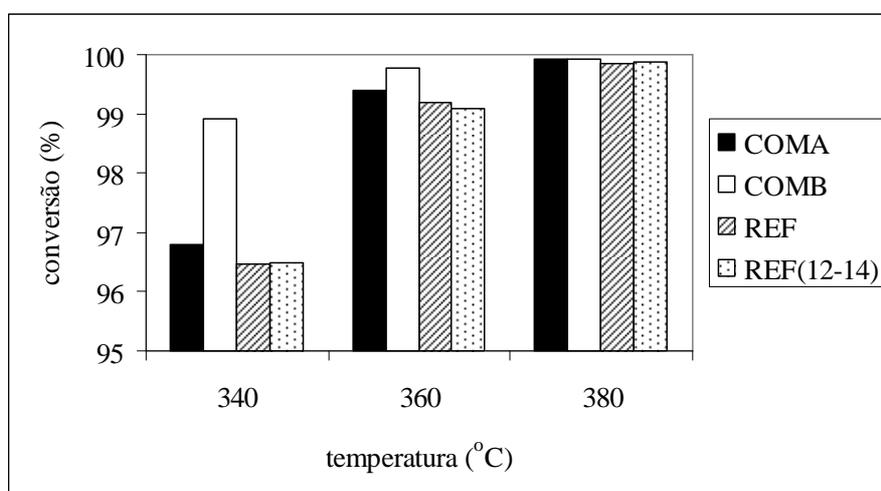


Figura 4.22 - Conversões obtidas na avaliação catalítica inicial para a reação de HDS.

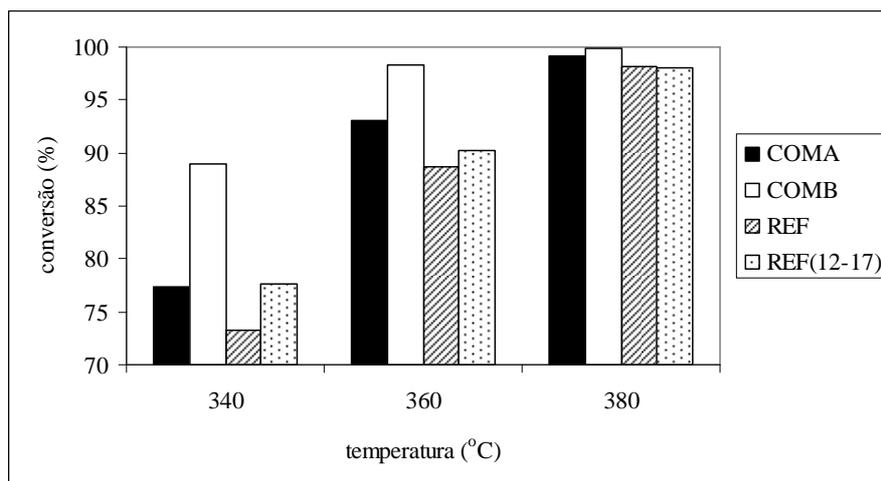


Figura 4.23 - Conversões obtidas na avaliação catalítica inicial para a reação de HDN.

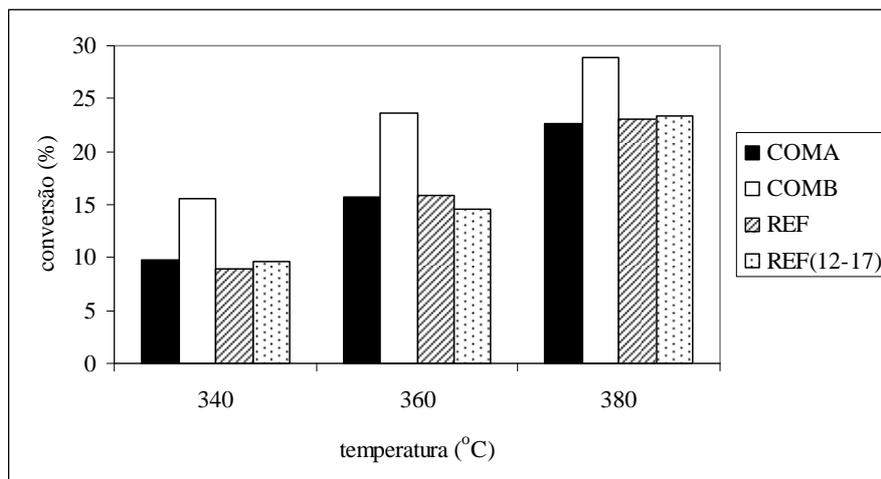


Figura 4.24 - Conversões obtidas na avaliação catalítica inicial para a reação de HDA.

A comparação das atividades relativas em base mássica (ARM) obtidas na etapa de avaliação catalítica inicial para as reações de HDS, HDN e HDA é ilustrada respectivamente nas Figuras 4.25 a 4.27. Para facilitar a comparação relativa dos resultados, em cada reação associou-se o valor 100 à média dos resultados obtidos com o catalisador de referência nas corridas 12 a 17 na primeira etapa de experimentos, conforme apresentado na Tabela 4.47.

Tabela 4.47 - Valores de ARM iniciais para os catalisadores comerciais.

Corridas (catalisador)	HDS			HDN			HDA		
	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C
12 a 17 (REF)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
20 (COMA)	100	124	119	98	114	116	100	109	97
21 (COMB)	197	222	138	144	172	156	163	170	128
22 (REF)	100	114	97	90	100	107	94	118	108

A comparação das atividades relativas iniciais em base mássica confirma claramente que o catalisador COMB apresenta desempenho bastante superior aos dos demais catalisadores para as reações de HDS, HDN e HDA em todas as condições avaliadas. Nas reações de HDS e HDA as diferenças são muito superiores nas temperaturas de 340°C e 360°C e reduzem-se na temperatura de 380°C. Na reação de HDS são encontrados valores de ARM até em torno de 200, enquanto na reação de

HDA os maiores valores são próximos a 170. Na reação de HDN o comportamento foi mais uniforme, com valores entre 140 e 170 para as três condições.

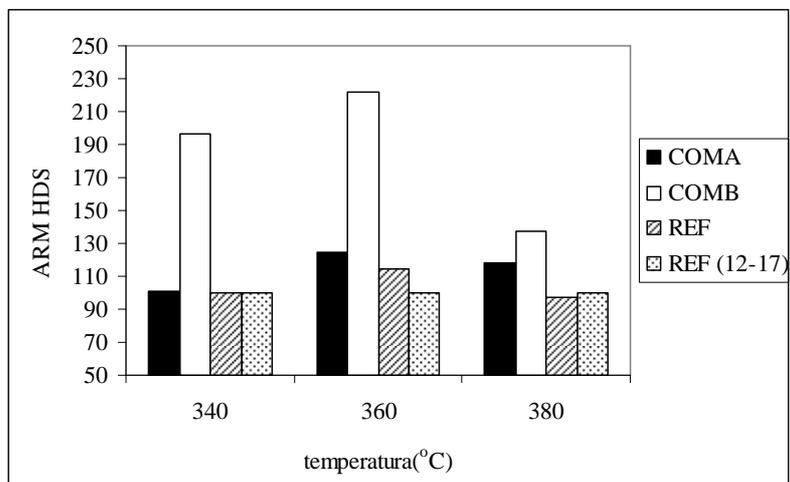


Figura 4.25 - Comparação da ARM inicial para reação de HDS.

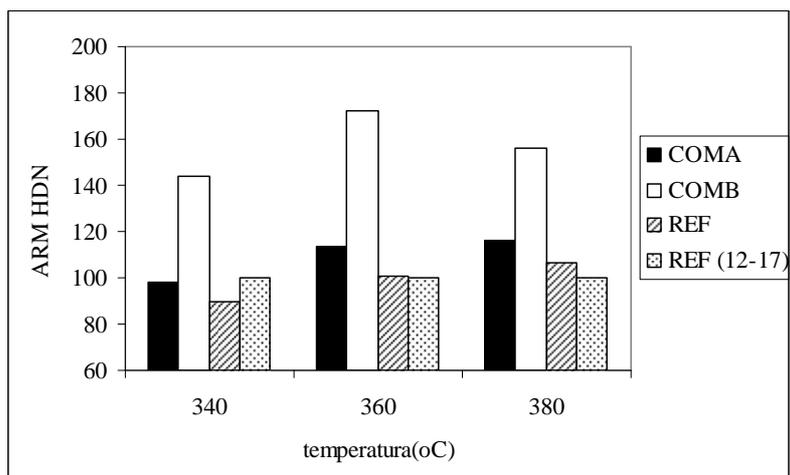


Figura 4.26 - Comparação da ARM inicial para reação de HDN.

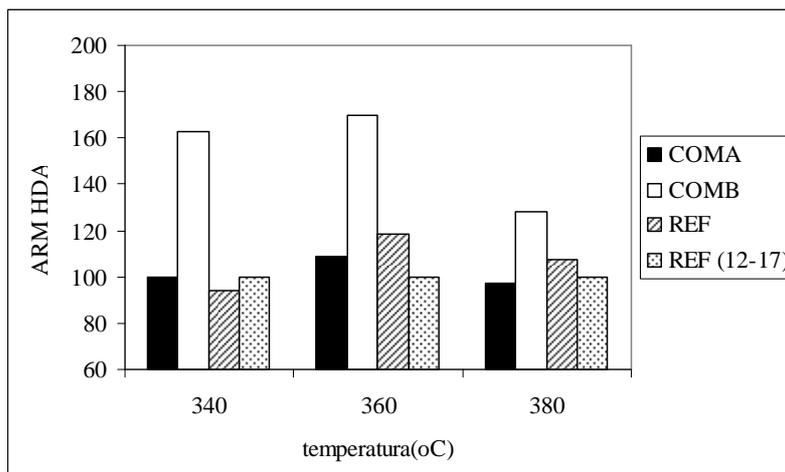


Figura 4.27 - Comparação da ARM inicial para reação de HDA.

O catalisador COMA apresentou desempenho mais próximo ao do catalisador de referência. Nas reações de HDS e HDN foram obtidos valores de ARM superiores, indicando ganhos entre 10 e 20%, enquanto na reação de HDA seu desempenho foi pouco superior em 340°C e cerca de 10% inferior nas demais temperaturas. Estes resultados são esperados e coerentes com o fato de que estes catalisadores comerciais são produtos mais recentes, resultantes do desenvolvimento e aperfeiçoamento das tecnologias de formulação da fase ativa e do suporte do catalisador.

Em relação ao catalisador de referência, a comparação das conversões obtidas na corrida 22 com os valores médios obtidos nas corridas 12 a 17 da primeira etapa de experimentos pode servir de indicativo do impacto decorrente da utilização da nova amostra de carga industrial. Os valores apresentados na Tabela 4.47 indicam que, de modo geral, foram obtidas atividades relativas em base mássica bastante próximas. Para as reações de HDS e HDA houve uma diferença superior a 10% apenas na avaliação conduzida em 360°C. Para a reação de HDN todas as diferenças foram inferiores a 10%. No entanto, para esta reação os resultados indicam uma provável tendência de elevação na energia de ativação aparente, visto que pode ser verificado um acréscimo nos valores de atividade relativa, à medida que se elevou a temperatura de avaliação.

A observação destas diferenças encontradas no comportamento do catalisador de referência, embora aparentemente pequenas, corroboram a estratégia adotada nesta terceira fase, de realizar uma nova avaliação com o catalisador de referência. Desta forma, a comparação dos resultados da aplicação da metodologia de desativação

acelerada se torna mais precisa, permitindo identificar eventuais diferenças no comportamento dos catalisadores comerciais quanto à perda de atividade.

Cabe ressaltar que, em algumas aplicações, a comparação da atividade relativa em base volumétrica (ARV) pode ser mais interessante, por estar diretamente associada ao volume disponível para carregamento nos reatores industriais. A comparação das atividades relativas em base volumétrica é apresentada na Tabela 4.48.

Tabela 4.48 - Valores de ARV iniciais para os catalisadores comerciais.

Corridas (catalisador)	HDS			HDN			HDA		
	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C	340°C	360°C	380°C
12 a 17 (REF)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
20 (COMA)	116	143	136	116	134	137	116	126	113
21 (COMB)	246	277	171	183	220	199	206	214	161
22 (REF)	103	117	99	94	105	112	98	122	112

A análise comparativa dos resultados de ARM e ARV apresentados nas Tabelas 4.47 e 4.48 realça as diferenças de desempenho dos catalisadores COMA e COMB em relação ao catalisador de referência. A observação destas tabelas revela valores de ARV entre 15 e 20 pontos superiores aos de ARM para o catalisador COMA. Para o catalisador COMB, a diferença se acentua ainda mais, atingindo entre 30 e 50 pontos a mais de RVA. Estas observações decorrem da diferença de densidades observada nos carregamentos, fazendo com que, para a mesma massa de catalisador, os volumes dos leitos catalíticos das corridas 20 e 21 tenham sido inferiores ao da corrida 22.

4.3.3 - ENERGIAS DE ATIVAÇÃO APARENTES PARA OS CATALISADORES COMERCIAIS

A partir da caracterização dos produtos hidrotratados gerados nos testes da etapa de avaliação catalítica inicial das corridas 20 a 22, com aplicação da Lei de Arrhenius, foram determinados os valores de energia de ativação inicial aparente reportados na Tabela 4.49. Nesta tabela são também apresentados, para comparação, os resultados

obtidos na primeira fase de experimentos, com o catalisador de referência, nas corridas 12 a 17.

Tabela 4.49 - Comparação entre as energias de ativação iniciais aparentes obtidas na primeira e terceira etapas de experimentos.

Corrida	20	21	22	12 a 17
Catalisador	COMA	COMB	REF	REF
Eat HDS (kJ/mol)	191±11	147±11	174±11	176±32
Eat HDN (kJ/mol)	96±11	89±7	101±9	82±2
Eat HDA (kJ/mol)	80±23	61±15	97±19	80±6

Previamente à comparação com os resultados da Tabela 4.14, deve ser ressaltada a diferença nos procedimentos adotados na estimação das faixas de valores das energias de ativação aparente para as corridas da primeira fase (12 a 17) e da terceira fase (20 a 22) de experimentos. Para as corridas 12 a 17, as faixas de valores foram obtidas a partir dos resultados da análise descritiva para as energias de ativação aparentes calculadas para este conjunto de corridas. Já para as corridas da terceira etapa as faixas de valores foram determinadas a partir do impacto do erro associado à reprodutibilidade das respectivas metodologias analíticas na caracterização das cargas e produtos. Considerando variações máximas de 10% para a caracterização do teor de enxofre e nitrogênio e de 0,5 pontos percentuais absolutos no teor de aromáticos totais, determinaram-se as faixas de possíveis valores de energia de ativação para cada reação em cada corrida. Em cada caso, o valor médio dos intervalos obtidos foi associado à energia de ativação aparente e os valores extremos definiram a faixa de erro correspondente.

A comparação dos resultados obtidos para o catalisador de referência indica que o valor obtido na terceira etapa para a energia de ativação aparente da reação de HDN é diferente daquele da primeira etapa. Estes resultados confirmam a tendência de elevação apontada anteriormente a partir da análise dos resultados de atividade relativa para a reação de HDN. Esta diferença pode estar associada à composição da nova amostra de carga utilizada na terceira etapa. Para as reações de HDS e HDA os valores das energias

de ativação aparentes não podem ser considerados distintos nas duas fases de experimentos.

A comparação dos resultados obtidos para os três catalisadores comerciais selecionados aponta sistematicamente valores inferiores para a amostra do catalisador comercial B nas três reações. Estes valores vão ao encontro do comportamento observado nas Figuras 4.25 a 4.27, nas quais pode ser observado que o catalisador COMB no teste conduzido em 360°C já atinge conversões muito elevadas, próximas às obtidas no teste realizado em 380°C, bastante superiores às obtidas pelos demais catalisadores.

4.3.4 – COMPARAÇÃO DOS TESTES DE DESATIVAÇÃO ACELERADA NOS CATALISADORES COMERCIAIS

Retornando ao objetivo central da terceira fase de experimentos, o efeito do impacto da metodologia de desativação acelerada nos catalisadores comerciais deve ser avaliado mediante a comparação das perdas de atividade sofridas. A comparação dos resultados obtidos para os três catalisadores comerciais selecionados será realizada a partir da comparação das relações entre as constantes cinéticas aparentes obtidas nas etapas de avaliação catalítica inicial (k_i) e final (k_f) em cada corrida para as reações de HDS, HDN e HDA, conforme apresentado na Tabela 4.50 e Figuras 4.28 a 4.30. Para comparação com os resultados obtidos na primeira fase de experimentos, serão utilizados os valores obtidos na corrida 3, cuja etapa de desativação acelerada foi conduzida nas mesmas condições experimentais adotadas na terceira fase.

Tabela 4.50 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas avaliações de atividade catalítica final e inicial para os catalisadores comerciais.

corrida	Amostra	HDS		HDN		HDA	
		360°C	380°C	360°C	380°C	360°C	380°C
20	COMA	0,52	0,47	0,63	0,56	0,78	0,74
21	COMB	0,48	0,42	0,46	0,44	0,62	0,64
22	REF	0,52	0,43	0,57	0,51	0,60	0,58
3	REF	0,63	---	0,55	---	0,59	---

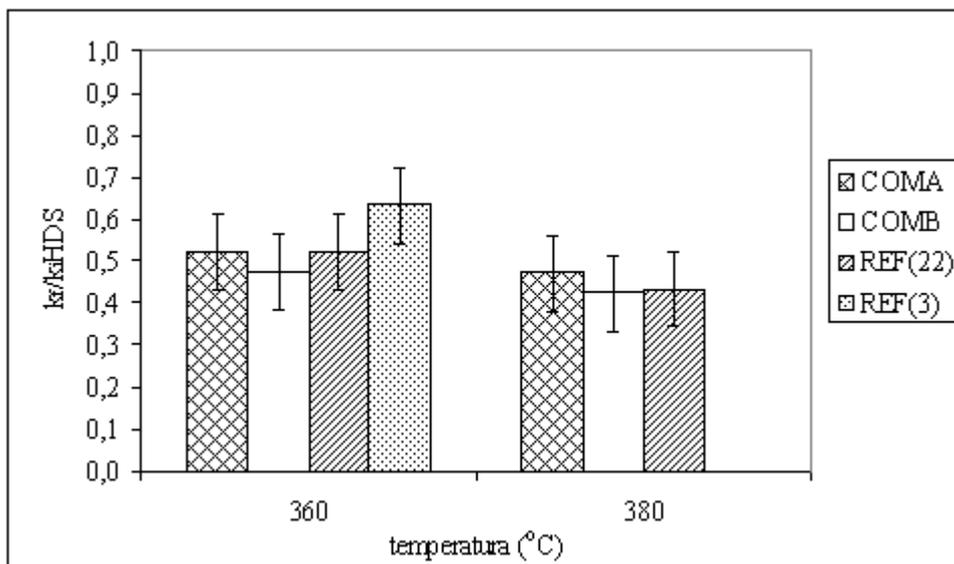


Figura 4.28 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas avaliações de atividade catalítica final e inicial para os catalisadores comerciais na reação de HDS.

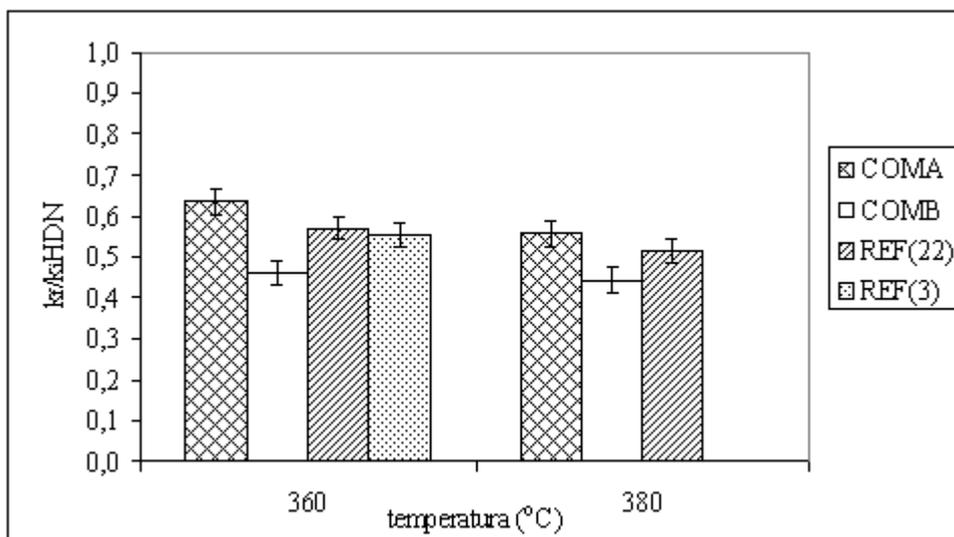


Figura 4.29 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas avaliações de atividade catalítica final e inicial para os catalisadores comerciais na reação de HDN.

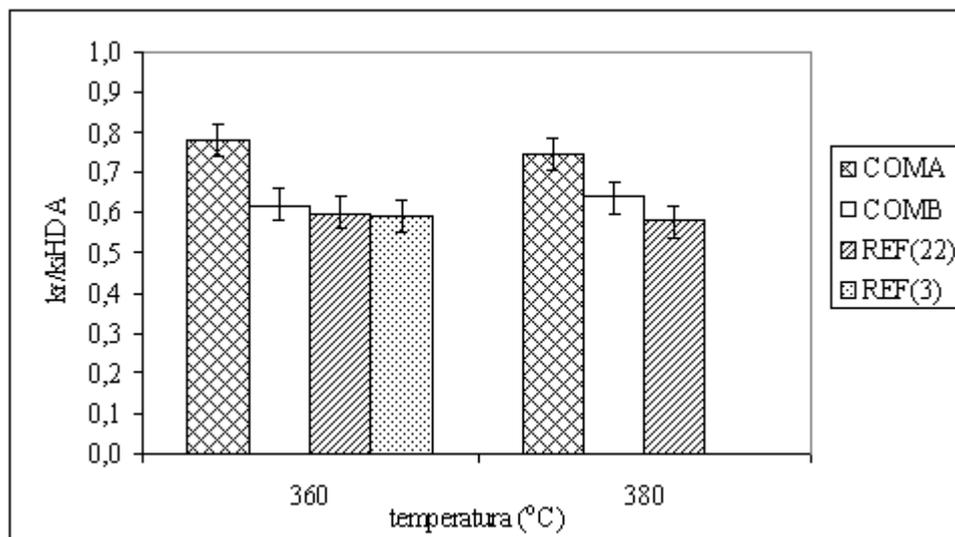


Figura 4.30 - Razão entre as constantes cinéticas obtidas nas avaliações de atividade catalítica final e inicial para os catalisadores comerciais na reação de HDA.

A análise inicial que pode ser realizada a partir das Figuras 4.28 a 4.30 trata da comparação dos resultados obtidos com o catalisador de referência nas corridas 3 e 22. As diferenças obtidas entre os valores da relação k_f/k_i para as reações de HDN e HDA foram de apenas 0,02, encontrando-se dentro dos limites definidos pelos erros experimentais, o que novamente reafirma a excelente reprodutibilidade da metodologia de desativação acelerada. Para reação de HDS, a comparação é inválida, pois a ausência de retificação em linha na corrida 3 torna seus dados pouco confiáveis, acarretando em uma diferença de 0,11 pontos, superior ao limite do erro experimental.

A comparação das perdas de atividade revela que, para a reação de HDS (Figura 4.28), os valores não podem ser considerados distintos. Para a reação de HDN (Figura 4.29), o catalisador COMA apresenta valores para as relações k_f/k_i superiores aos demais. No entanto, estes valores só podem ser considerados estatisticamente distintos dos obtidos para o catalisador COMB, pois as diferenças em relação ao catalisador de referência estão inseridas dentro dos limites definidos pelo erro experimental. Para a reação de HDA (Figura 4.30), os resultados do catalisador COMA indicam relações k_f/k_i significativamente superiores às obtidas para os catalisadores COMB e REF, evidenciando uma menor perda de atividade catalítica. Por sua vez, os resultados para os catalisadores COMB e REF não podem ser considerados distintos.

As perdas de atividades sofridas pelos catalisadores podem ser expressas de forma relativa, a fim de procurar quantificar as diferenças de comportamento observadas, conforme apresentado na Equação 4.24. Nesta análise, os valores para a relação k_f/k_i obtidos com o catalisador de referência serão tomados como balisadores na comparação, assumindo o valor de 100. Assim sendo, valores superiores a 100 indicam perdas de atividade superiores às obtidas para o catalisador de referência, enquanto valores inferiores a 100, indicam o inverso. Os valores das perdas de atividade relativas ($RELk_f/k_i$) obtidos para cada reação são apresentados na Tabela 4.51.

$$\left(RELk_f / k_i \right)_{HDi} = \left[\frac{\left(1 - \frac{k_f}{k_i} \right)_{COMA(B)}}{\left(1 - \frac{k_f}{k_i} \right)_{REF}} \right] \cdot 100 \quad \text{Equação 4.24}$$

Tabela 4.51 - Perdas de atividade relativas causadas pela aplicação da metodologia de desativação acelerada nos catalisadores comerciais.

corrida	Amostra	REL k_f/k_i		REL k_f/k_i		REL k_f/k_i	
		HDS		HDN		HDA	
		360°C	380°C	360°C	380°C	360°C	380°C
20	COMA	100	93	85	91	55	61
21	COMB	110	102	126	114	95	86

Os dados da Tabela 4.51 servem para reafirmar e quantificar a menor perda de atividade observada no catalisador COMA após a aplicação da metodologia de desativação acelerada. Nota-se que, mesmo para a reação de HDS, onde os resultados são mais próximos, sua perda de atividade sempre apresentou os menores valores. Para a reação de HDN pode ser identificado um comportamento significativamente superior do catalisador COMA em relação ao catalisador de referência e, por outro lado, um comportamento inferior para o catalisador COMB, que apresentou perdas de atividade significativamente superiores. Comparativamente ao catalisador de referência, o catalisador COMA apresentou perdas de atividade entre 10 e 15% inferiores, enquanto para o catalisador COMB as perdas foram de 15-25% mais elevadas. Para a reação de HDA, o comportamento do catalisador COMB foi ligeiramente superior ao do

catalisador de referência, enquanto COMA apresentou perdas muito menores que ambos, sendo cerca de 40-45% inferiores ao do catalisador de referência.

Em relação à manifestação da desativação em função do tipo de reação, pode-se dizer que para o catalisador de referência, assim como ao longo da primeira fase de experimentos, as perdas de atividade podem ser consideradas uniformes para as reações de HDS, HDN e HDA. No entanto, para os outros dois catalisadores comerciais avaliados, o comportamento foi aparentemente distinto. Para as reações de HDN e HDS, as perdas de atividade não podem ser consideradas distintas; por sua vez, para a reação de HDA os valores das relações k_f/k_i indicam uma menor desativação em ambos os catalisadores. Por se tratarem de formulações de catalisadores mais recentes, este comportamento pode ser conseqüente da presença de sítios ativos desenvolvidos especificamente com o objetivo de alcançar uma elevada atividade para reações de hidrogenação, semelhantes aos propostos por TOPSØE *et al.* (2006 e 2005). Esta potencial maior capacidade de hidrogenação traduzir-se-ia em uma maior resistência à desativação por coque para estes sítios ativos.

O cálculo da temperatura normalizada de reação aos resultados da terceira fase de experimentos, considerando os valores médios de energia de ativação aparente apresentados na Tabela 4.14, gera os resultados de variação de temperatura apresentados na Tabela 4.52.

Tabela 4.52 - Elevação de temperatura necessária para se determinar T_{norm} com os catalisadores comerciais avaliados

Corrida	Amostra	HDS		HDN		HDA	
		360°C	380°C	360°C	380°C	360°C	380°C
20	COMA	12	14	16	22	11	13
21	COMB	17	21	31	34	28	27
22	REF	13	17	19	24	18	20

Como foi dito anteriormente, o valor de T_{norm} é calculado a partir das constantes cinéticas. Por isso, é aplicável para representar os experimentos com catalisadores com densidades diferentes e, portanto, com diferentes valores de velocidades espaciais. No entanto, um parâmetro que afeta sensivelmente o valor de

T_{norm} é a energia de ativação aparente, a qual notadamente apresenta um erro relativamente elevado em sua determinação e pode variar sensivelmente em função do tipo de carga processada. Esta influência da energia de ativação aparente pode interferir na comparação dos resultados de catalisadores distintos, induzindo a conclusões equivocadas. Este tipo de interferência não acontece quando se utilizam apenas as constantes cinéticas para análise dos resultados, pois as mesmas dispensam o valor da energia de ativação aparente para sua determinação.

Este impacto pode ser notado na comparação dos resultados apresentados nas Tabelas 4.51 e 4.52. Na reação de HDS, considerando-se os limites de erros definidos nas Tabelas 4.17 e 4.18 respectivamente para T_{norm} HDS e k_f/k_i HDS, o catalisador COMB apresenta um valor de T_{norm} significativamente superior ao do catalisador COMA. No entanto, as relações entre as constantes cinéticas indicam perdas de atividades iguais. Na reação de HDN as conclusões não são afetadas, independentemente do critério de comparação adotado. Já na reação de HDA, enquanto os valores de T_{norm} indicam uma desativação significativamente superior para o catalisador COMB em relação ao catalisador de referência, a análise baseada nas constantes cinéticas indica que as perdas de atividade são equivalentes.

A comparação dos resultados obtidos na primeira e terceira fase de experimentos com o catalisador de referência, caso seja feita com base nos valores de T_{norm} , também pode ser comprometida, visto que foram determinados valores de energia de ativação aparentes significativamente distintos para a reação de HDN nas duas fases. Para demonstrar este efeito, na Tabela 4.53 são apresentados os valores de T_{norm} para cada reação nas corridas 22 e 3, sendo considerados os valores de energia de ativação determinados na primeira e na terceira fase de experimentos.

Tabela 4.53 - Impacto dos valores da energia de ativação aparente no cálculo de T_{norm} .

corrida	Valores de Eat	HDS		HDN		HDA	
		360°C	380°C	360°C	380°C	360°C	380°C
22	1ª fase	12	17	24	30	22	25
22	3ª fase	13	17	19	24	18	20
3	1ª fase	9		25		23	
3	3ª fase	9		20		19	

Os valores apresentados na Tabela 4.53 indicam claramente que, para as reações de HDN e HDA, podem ser obtidas variações significativas nos valores de T_{norm} em função da variação no valor da energia de ativação adotado.

Desta forma, a análise da perda de atividade catalítica, tendo como base a utilização da temperatura normalizada de reação, só deve ser utilizada em comparações em que esteja sendo avaliado um único tipo de catalisador, sob condições experimentais em que a energia de ativação possa ser considerada constante, tais como nos experimentos realizados na primeira fase deste trabalho.

Sempre que se tornar necessária a avaliação de catalisadores com características diferentes, que resultem em energias de ativação aparentes diferentes ou densidades de carregamento distintas, é recomendável que a análise da perda de atividade seja fundamentada na comparação das relações entre os valores das constantes cinéticas aparentes calculadas antes e após a etapa de desativação acelerada.

Os resultados da terceira etapa de experimentos indicam que a metodologia de desativação acelerada foi capaz de identificar comportamentos distintos entre os catalisadores comerciais avaliados quanto à desativação. Um dos principais objetivos do desenvolvimento desta metodologia é auxiliar na seleção de inventários catalíticos. Desta forma, espera-se que seus resultados contribuam com as informações obtidas na etapa de avaliação de atividade catalítica inicial, a fim de subsidiar, a partir de experimentos realizados em plantas piloto, a escolha do catalisador mais recomendável para utilização na unidade industrial.

Os resultados apontaram para o catalisador COMB uma atividade relativa inicial superior à dos demais; no entanto, acompanhada de uma maior perda de atividade no decorrer do teste de desativação acelerada. Nota-se que este comportamento é contrário ao relatado por TOPSØE *et al.* (2005), reproduzido anteriormente na Figura 3.5, na qual o catalisador mais ativo foi também o que desativou menos. Em termos de seleção de inventário catalítico, a maior atividade catalítica inicial reflete-se em uma menor temperatura de início de campanha para atingir as especificações necessárias aos produtos gerados na unidade industrial. Por outro lado, a maior desativação implica na necessidade de uma maior taxa de elevação de temperatura para manutenção das conversões obtidas no início da campanha. Por sua vez, os resultados obtidos com os catalisadores COMA e REF sinalizam a necessidade de uma maior temperatura inicial

para alcançar o mesmo desempenho do catalisador COMB, seguida por uma menor taxa de elevação de temperatura ao longo da campanha industrial.

Desta forma, a seleção do inventário catalítico deve avaliar o impacto relativo destes dois fatores, de modo a permitir a comparação do desempenho dos catalisadores avaliados. Para ilustrar e avaliara a aplicação dos resultados obtidos, a seguir serão apresentados estudos de casos nos quais estas informações serão levadas em consideração.

Conforme comentado anteriormente, cada unidade industrial pode ser planejada com uma meta de desempenho associada especificamente a uma determinada reação de HDT. Inicialmente será considerada uma aplicação que tenha como especificação de projeto obter uma conversão mínima para reação de HDS de 95%.

A partir dos resultados experimentais obtidos na etapa de avaliação de atividade catalítica inicial, aplicando-se a equação cinética da reação de HDS, pode-se determinar qual a temperatura necessária para atingir esta conversão para cada um dos catalisadores comerciais avaliados, denominada temperatura inicial de campanha. A partir dos dados apresentados na Tabela 4.44, pode-se considerar 370°C como a temperatura de final de campanha. A diferença entre estes valores, $\Delta WABT(^{\circ}C)$, definida pela Equação 4.25, indicará a faixa disponível para elevação de temperatura ao longo da campanha industrial.

$$\Delta WABT(^{\circ}C) = T_{fim(^{\circ}C)} - T_{ini(^{\circ}C)} \quad \text{Equação 4.25}$$

onde T_{fim} representa a temperatura final de campanha; e T_{ini} , a temperatura inicial de campanha.

Considerando-se que as diferenças de perdas de atividade relativas ($RELk_f/k_i$) obtidas nos testes de desativação acelerada implicarão em aumentos proporcionais nas taxas de elevação de temperatura necessárias à manutenção da conversão inicial, pode-se compará-las às relações entre os valores de $\Delta WABT$ para os catalisadores COMA e COMB e o catalisador de referência, conforme indicado pela Equação 4.26.

$$REL\Delta WABT = (\Delta WABT_{ref} / \Delta WABT_{COM}).100 \quad \text{Equação 4.26}$$

O quociente entre os valores de $REL\Delta WABT$ e $RELk_f/k_i$ serve de indicativo para avaliação entre diferenças das atividades catalíticas iniciais e perdas de atividade observadas para os catalisadores comerciais e o catalisador de referência. Valores superiores a 1,0 indicam que o ganho advindo da maior atividade inicial é mais que suficiente para compensar uma eventual maior perda de atividade devida à desativação.

Outra forma de expressar o desempenho dos catalisadores de forma comparativa seria estimando o tempo de campanha para cada uma das amostras avaliadas. Para esta estimativa, as seguintes hipóteses devem ser consideradas:

- A taxa de elevação de temperatura ao longo da campanha industrial do catalisador de referência, determinada a partir do maior valor apresentado na Tabela 4.44 é igual a $0,8^\circ\text{C}/\text{mês}$.
- A taxa de elevação de temperatura para os catalisadores COMA e COMB será estimada a partir da taxa de elevação do catalisador de referência e dos valores de $RELk_f/k_i$ para reação de HDS. Com o objetivo de avaliar o impacto das diferenças observadas para os resultados de $RELk_f/k_i$ HDS apresentados anteriormente na Tabela 4.51, a análise será desdobrada em duas, a partir dos resultados obtidos em 360°C e 380°C , conforme apresentado na Equação 4.27.

$$[taxa_i (^\circ\text{C} / \text{mês})]_{360^\circ\text{C}} = taxa_{REF} (^\circ\text{C} / \text{mês}) \cdot \left[\frac{\left(\frac{k_f}{k_i} \right)_{REF}}{\left(\frac{k_f}{k_i} \right)_i} \right]_{360^\circ\text{C}} \quad \text{Equação 4.27}$$

Segundo estes critérios, o tempo de campanha para cada catalisador pode ser estimado pela Equação 4.28.

$$t_{campanha}(\text{mês})_i = \Delta WABT_i (^\circ\text{C}) / taxa_i (^\circ\text{C} / \text{mês}) \quad \text{Equação 4.28}$$

Os resultados desta análise são apresentados na Tabela 4.54.

Tabela 4.54 - Seleção de catalisadores para aplicação com especificação de conversão para reação de HDS igual a 95%.

Cat.	T _{ini} (°C)	ΔWABT (°C)	RELΔWABT	$\frac{REL\Delta WABT}{RELk_f/k_i}$ 360°C-380°C	taxa (°C/mês) 360°C-380°C	t _{campanha} (mês) 360°C-380°C
COMA	335	35	103	1,0 – 1,1	0,80 – 0,75	44 - 47
COMB	318	52	153	1,4 – 1,5	0,88 – 0,81	59 - 64
REF	336	34	100	1,0	0,80	43

A análise dos resultados da Tabela 4.54 indica que as diferenças observadas para os resultados de $RELk_f/k_i$ HDS apresentados anteriormente na Tabela 4.51 não impactam de forma significativa os resultados da estimativa do tempo de campanha. Independentemente da temperatura escolhida para a comparação (360°C ou 380°C), o desempenho do catalisador COMB seria muito superior aos demais. A comparação dos resultados revela uma enorme vantagem para o catalisador COMB, pois sua maior atividade catalítica inicial é mais que suficiente para compensar a maior perda de atividade observada, resultando em tempos de campanha de 15 a 19 meses superiores aos demais catalisadores. Ressalta-se que o nível de conversão de 95%, em função da composição da carga, representa um teor de enxofre total de cerca de 300ppm no produto hidrotratado, que pode ser insuficiente para produzir um combustível dentro das especificações para algumas aplicações. Esta especificação, relativamente fácil de ser obtida, aliada às elevadas atividades iniciais e às perdas de atividade relativamente reduzidas, gerou estimativas de tempo de campanha muito superiores ao praticado usualmente.

Considerando-se o teor máximo de enxofre total igual a 50ppm no produto hidrotratado, a fim de produzir diesel adequado aos padrões internacionais de qualidade, a conversão exigida para a reação de HDS passa a ser de 99%. Realizando-se um novo estudo de casos, com as mesmas considerações utilizadas anteriormente, chega-se aos resultados apresentados na Tabela 4.55.

Tabela 4.55 - Seleção de catalisadores para aplicação com especificação de conversão para reação de HDS igual a 99%.

Cat.	T _{ini} (°C)	ΔWABT (°C)	RELΔWABT	$\frac{REL\Delta WABT}{RELk_f/k_i}$ 360°C-380°C	t _{campanha} (mês) 360°C-380°C
COMA	353	17	121	1,2 - 1,3	21 – 23
COMB	341	29	207	1,9 - 2,0	33 - 36
REF	356	14	100	1	18

Neste caso, a análise dos resultados da Tabela 4.55 indica que, mantido o valor de WABT final em 370°C, apenas o catalisador COMB seria capaz de proporcionar campanhas com duração superior a 24 meses, valor mínimo aceitável industrialmente. Nestas condições para os catalisadores COMA e de referência alcançarem tempos de campanha de 24 e 36 meses, seriam necessários valores de WABT próximos a 375°C e 385°C respectivamente. Vale comentar que limites metalúrgicos dos equipamentos industriais definem o valor máximo de WABT em 390°C, superior aos necessários para estes catalisadores.

Deve ser ressaltado que, em função do enfoque utilizado no tratamento da desativação, é possível desdobrar a análise anterior, obtendo-se resultados especificamente direcionados para a reação de HDN. Esta reação, excetuando-se aplicações em que seja necessário atingir-se um teor de enxofre muito baixo, usualmente é a reação limitante na seleção de catalisadores de HDT de destilados médios. Como exposto na revisão bibliográfica, a presença dos compostos nitrogenados possui efeito inibidor nas demais reações de HDT devido à sua adsorção preferencial nos sítios catalíticos (FURIMSKY E MASSOTH, 2005). Assim sendo, usualmente a reação de HDN é que define a temperatura mínima necessária para atingir as especificações necessárias aos produtos hidrotratados, tais como a estabilidade à oxidação e os baixos teores de enxofre.

Para esta reação serão também analisados dois casos, adotando-se critérios de conversão de 80% e 90% para reação de HDN, gerando produtos com teores de 400 e 200ppm respectivamente. Será utilizada a mesma metodologia adotada na análise anterior descrita nas Equações 4.25 a 4.28. Os resultados para estes dois casos envolvendo a reação de HDN são apresentados nas Tabelas 4.56 e 4.57. No caso em que

foi adotado objetivo de 90% de conversão para reação de HDN foi considerado o valor de 390°C para WABT final; ou seja, o máximo permitido, pois caso contrário, os tempos de campanha seriam muito reduzidos. Nota-se que a metodologia de desativação acelerada aponta que podem ser consideradas taxas de elevação de temperatura distintas entre si para os catalisadores avaliados.

Tabela 4.56 - Seleção de catalisadores para aplicação com especificação de conversão para reação de HDN igual a 80%.

Cat.	T _{ini} (°C)	ΔWABT (°C)	RELΔWABT	$\frac{REL\Delta WABT}{RELk_f/k_i}$ 360°C-380°C	taxa (°C/mês) 360°C-380°C	t _{campanha} (mês) 360°C-380°C
COMA	343	27	117	1,4 – 1,3	0,68 – 0,73	40 – 37
COMB	328	42	183	1,5 – 1,6	1,00 – 0,91	42 – 46
REF	347	23	100	1	0,80	29

Tabela 4.57 - Seleção de catalisadores para aplicação com especificação de conversão para reação de HDN igual a 90%.

Cat.	T _{ini} (°C)	ΔWABT (°C)	RELΔWABT	$\frac{REL\Delta WABT}{RELk_f/k_i}$ 360°C-380°C	t _{campanha} (mês)
COMA	355	35	113	1,3 – 1,2	52 - 48
COMB	341	49	158	1,3 – 1,4	49 - 54
REF	359	31	100	1	39

Para a reação de HDN, os resultados das Tabelas 4.56 e 4.57 indicam que, em ambos os casos, a menor perda de atividade do catalisador COMA acaba por compensar sua atividade catalítica inferior, refletindo-se em tempos de campanha semelhantes aos obtidos para o catalisador COMB. O catalisador de referência apresenta tempos de campanha bastante inferiores aos dos demais, com diferenças de cerca de um ano.

Ressalta-se que os valores dos tempos de campanha foram estimados a partir da taxa de elevação de temperatura obtida para o catalisador de referência em unidades industriais, conforme apresentado na Tabela 4.44. Este valor foi obtido a partir de dados industriais de duas unidades cujos valores de WABT final foram próximos a 370°C.

Para atingir valores de WABT final igual a 390°C, seriam necessárias temperaturas mais elevadas ao longo do(s) reator(es) no decorrer de toda a campanha industrial. Como a temperatura é a variável operacional que possui o maior impacto na desativação por deposição de coque, a taxa de elevação de temperatura necessária à manutenção da atividade inicial pode ser um pouco superior à observada inicialmente, o que levaria a redução nas estimativas dos tempos de campanha.

Adicionalmente, a metodologia de desativação acelerada em plantas piloto avalia apenas a desativação ocasionada pela deposição de coque. Conforme exposto anteriormente, embora este seja o principal mecanismo de desativação para catalisadores de HDT na escala industrial, outros mecanismos podem se manifestar em menor escala, impactando o desempenho do catalisador. Para o catalisador de referência, os resultados industriais indicam que o somatório de todos estes efeitos resulta em uma taxa de elevação da WABT de 0,8°C/mês. Para os demais catalisadores, estas taxas foram estimadas a partir do comportamento relativo, observado considerando-se apenas o mecanismo de desativação por coque. A confirmação dos valores efetivos das taxas de elevação de WABT só seria possível a partir da análise dos resultados oriundos de sua utilização industrial.

Estando estas simplificações e hipóteses bem definidas, as análises realizadas a partir dos resultados experimentais obtidos na terceira fase de experimentos indicam que as informações obtidas através da metodologia de desativação acelerada podem auxiliar de forma substancial o processo de seleção de catalisadores para unidades industriais de HDT de destilados médios.

4.3.5 - CONCLUSÕES DA AVALIAÇÃO DA SENSIBILIDADE DA METODOLOGIA DE DESATIVAÇÃO ACELERADA

A análise e discussão dos resultados obtidos nesta terceira fase de experimentos revela que a metodologia de desativação acelerada desenvolvida é capaz de identificar comportamentos distintos quanto à perda de atividade por deposição de coque em catalisadores de HDT de destilados médios.

Apenas para a reação de HDS não foi possível fazer distinção entre o comportamento dos catalisadores. Para a reação de HDN, verificou-se que o catalisador

COMB apresentou perdas de atividade significativamente superiores aos demais. O catalisador COMB apresentou perdas sistematicamente menores que o catalisador de referência, as quais, apesar de não serem estatisticamente diferentes, aparentemente indicam uma menor tendência de desativação. Para a reação de HDA, o catalisador COMA apresentou perdas de atividade significativamente inferiores às do catalisador de referência, o qual, por sua vez, apresentou níveis de desativação similares aos do catalisador COMB.

A interpretação dos resultados de perda de atividade, em conjunto com as informações da etapa de avaliação catalítica inicial, pode permitir uma interpretação à luz da estrutura da fase ativa dos catalisadores de HDT. Como exposto anteriormente no Capítulo 2, as reações de HDT podem ocorrer por dois mecanismos: hidrogenólise direta ou precedida por uma etapa de hidrogenação. A reação de HDS pode ocorrer segundo os dois mecanismos, enquanto as reações de HDN e HDA obrigatoriamente ocorrem em duas etapas. Segundo LELIVELT E EIJSBOUJTS (2008), o balanço de atividade intrínseca entre os sítios de hidrogenólise e hidrogenação é um dos desafios a serem enfrentados no desenvolvimento de catalisadores de HDT, a fim de propiciar formulações otimizadas para algumas aplicações específicas. Como não foi possível determinar diferenças na perda de atividade apenas para a reação de HDS, aparentemente pode-se associar este comportamento uniforme aos sítios de hidrogenólise. Por outro lado, os sítios de hidrogenação apresentaram comportamentos nitidamente distintos para os catalisadores COMA e COMB. Aparentemente, o catalisador COMA poderia possuir sítios com função de hidrogenação com menor atividade, porém com maior capacidade de resistência à desativação por deposição de coque. Já o catalisador COMB poderia apresentar sítios com maior atividade catalítica; no entanto, mais suscetíveis à desativação por deposição de coque.

A abordagem utilizada neste trabalho, com enfoque na cinética das reações de HDT, analisando individualmente os comportamentos dos catalisadores para as reações de interesse, permitiu a realização de estudos de casos, a fim de analisar de forma conjunta as informações de atividade catalítica inicial e de perda de atividade.

Para a reação de HDS, o desempenho do catalisador COMB seria aparentemente bastante superior aos dos demais, pois sua maior atividade catalítica inicial representa uma grande vantagem em relação aos demais catalisadores, posto que suas perdas de

atividade relativas foram muito semelhantes. No entanto, para a reação de HDN, os resultados indicam que a menor perda de atividade do catalisador COMA acaba por compensar sua atividade catalítica inicial inferior, refletindo-se em tempos de campanha muito semelhantes aos obtidos para o catalisador COMB e cerca de um ano superiores aos do catalisador de referência.

Os resultados da terceira fase de experimentos indicam que as informações obtidas através da metodologia de desativação acelerada podem auxiliar de forma substancial o processo de seleção de catalisadores para unidades industriais de HDT de destilados médios.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho possibilitou o estudo da desativação acelerada de catalisadores de HDT de destilados médios por deposição de coque em planta piloto. A abordagem utilizada no tratamento dos dados, focada na perda de atividade catalítica, permitiu a análise individual das reações de HDS, HDN e HDA, seja através da determinação da temperatura normalizada de reação, ou da comparação dos valores das constantes cinéticas aparentes antes e após a etapa de desativação acelerada. Esta abordagem permitiu verificar que para o catalisador de referência a desativação se manifestou de forma uniforme nas três reações estudadas, tanto na escala piloto quanto na escala industrial. Para os demais catalisadores comerciais avaliados, a metodologia de desativação acelerada indicou comportamentos aparentemente distintos para as reações de HDN e HDA.

A consolidação dos resultados obtidos ao longo dos experimentos confirmou que foi possível desenvolver uma metodologia de desativação acelerada capaz de gerar níveis de perda de atividade correspondentes aos obtidos ao final da campanha das unidades industriais. A metodologia proposta apresentou todos os elementos que são esperados de experimentos em planta piloto: testes de curta duração (96 horas), com excelente repetibilidade ($\pm 2^\circ\text{C}$), sensibilidade para discriminar o comportamento de catalisadores distintos e similaridade com os resultados obtidos na escala industrial. Em paralelo também foi apresentada uma excelente ferramenta para se obter uma estimativa imediata, em linha, da perda de atividade imposta aos catalisadores para as reações de HDN e HDA, através da etapa de busca de densidades.

A comparação entre os resultados dos experimentos em planta piloto com os obtidos para amostras desativadas industrialmente revelou informações importantes sobre o fenômeno de desativação em ambas escalas. A avaliação catalítica do catalisador de referência desativado industrialmente revelou níveis de desativação bastante diferenciados entre as amostras selecionadas, em função do seu posicionamento relativo no interior do reator industrial. Este comportamento foi associado a diversos fatores intrínsecos à natureza da operação industrial, que podem afetar de forma distinta o(s) leito(s) catalítico(s) ao longo da vida útil do catalisador. Isto torna inviável estabelecer uma amostra de referência que seja representativa da

atividade final de todo o leito catalítico do reator industrial para comparação direta com os resultados obtidos em planta piloto.

A alternativa encontrada para tentar estabelecer uma referência de similaridade entre as escalas foi considerar o reator industrial como um sistema único, representando sua perda de atividade total (englobando todas as manifestações pontuais dos diversos mecanismos de desativação eventualmente presentes) pela correspondente elevação da WABT ao longo da campanha industrial. Foi verificado que adotando uma temperatura de desativação acelerada de 420°C, a elevação de temperatura necessária para compensar a perda de atividade por deposição de coque nos experimentos em planta piloto é similar à elevação de WABT requerida para compensar a perda de atividade total do leito catalítico ao final de uma campanha industrial.

Os resultados dos experimentos conduzidos com outros catalisadores comerciais de HDT de destilados médios revelou a metodologia de desativação acelerada desenvolvida neste trabalho possui elevada sensibilidade. A aplicação da metodologia foi capaz de identificar comportamentos distintos para os catalisadores comerciais quanto à desativação. O catalisador que apresentou atividades catalíticas iniciais mais elevadas foi o que apresentou a maior perda de atividade após os testes de desativação. Os estudos de casos apresentados revelaram que agregar à análise da atividade catalítica inicial, informações relativas a perda de atividade catalítica permitem que os refinadores possuam maior conhecimento sobre o comportamento dos catalisadores previamente à sua utilização industrial. Assim sendo, a metodologia revela-se uma ferramenta com potencial para auxiliar de forma substancial o processo de seleção de catalisadores para unidades industriais de HDT de destilados médios.

A análise dos resultados e as discussões ao longo do desenvolvimento deste trabalho permitem sugerir a realização de trabalhos futuros de modo a aprofundar os conhecimentos acerca da desativação de catalisadores de hidrorrefino. Alguns possíveis pontos a serem estudados são:

- Utilizando a metodologia de desativação acelerada aqui desenvolvida, realizar experimentos adicionais que permitam avaliar o impacto da natureza da composição da carga na perda de atividade. Fatores como o teor de

compostos instáveis (presentes no LCO e gasóleo de coqueamento retardado), bem como o ponto final de ebulição (normalmente associado à parcela do Diesel Pesado), podem afetar a perda de atividade e, conseqüentemente, a estimativa de vida útil do catalisador.

- Realização de um teste de longa duração em planta piloto com os demais catalisadores comerciais avaliados, acompanhando a evolução da perda de atividade catalítica, de modo a se confirmar os comportamentos distintos observados nos experimentos de desativação acelerada.
- Avaliar o desenvolvimento de uma metodologia de desativação acelerada direcionada para os catalisadores de HDT de nafta. Nos próximos anos entrarão em operação um grande número destas unidades, cujo processo possui diversas particularidades que o diferencia do HDT de destilados médios. Dentre outros, podem ser citados fatores como reação em fase gasosa, elevada contaminação por silício e grande importância da manutenção da seletividade entre as reações de HDS e hidrogenação de olefinas.
- Investigação mais profunda das diferenças de atividades catalíticas observadas nas amostras industriais obtidas ao final da campanha das unidades industriais. A modelagem cinética da perda de atividade ao longo do reator industrial pode trazer informações importantes acerca da manifestação do fenômeno, permitindo a otimização da operação industrial e da seleção de inventários catalíticos.
- Utilizar as informações da caracterização dos produtos gerados ao longo e ao final dos testes das fases de formação e maturação da etapa de desativação acelerada, servindo de base para o desenvolvimento de uma modelagem fenomenológica para a desativação acelerada.

- Realização de experimentos de desativação de catalisadores de HDT utilizando os reatores pseudo-adiabáticos desenvolvidos por GOMES (2007). Estes experimentos podem revelar informações que relacionem a evolução da perda de atividade catalítica à diminuição do acréscimo de temperatura observado no reator. Estas informações podem ser úteis para agregar conhecimento sobre os diferentes níveis de atividade observados ao longo do reator industrial, bem como no estabelecimento de relações de similaridade entre os resultados obtidos nas escalas piloto e industrial.

CAPÍTULO 6 - REFERÊNCIAS

- [1] ABSI-HALABI, M., STANISLAUS, A., “Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils.”, *Applied Catalysis*, v. 72, pp. 193-215, 1991.
- [2] ADAMS, C.T., DEL PAGGIO, A.A., SCHAEFER, H., STORK, W.H.J., SHIFLETT, W.K., “Hydroprocess Catalyst Selection.”, *Hydrocarbon Processing*, pp. 57-61, Sep.1989.
- [3] ALTGELT, K.H., BODUSZYNSKI, M.M., *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*, New York, Marcel Dekker Inc., 1994.
- [4] ANCHEYTA-JUAREZ, J., AGUILAR-RODRIGUEZ, E., SALAZAR-SOTELO, D., BETANCOURT-RIVERA, G., LEIVA-NUNCIO, M., “Hydrotreating of straight run gas oil-light cycle oil blends”. *Applied Catalysis A: General*, v. 180, pp. 195-205, 1999.
- [5] ASTM D-1218-02, “Standard test method for refractive index and refractive dispersion of hydrocarbon liquids”. *Annual Book of ASTM Standards*, 2002.
- [6] ASTM D-2887-04a, “Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography”. *Annual Book of ASTM Standards*, 2004.
- [7] ASTM D-4052-96, “Standard test method for density of liquids by digital density meter”. *Annual Book of ASTM Standards*, 2002.
- [8] ASTM D-4927-05, “Standard test methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components – Barium, Calcium, Phosphorous, Sulfur and Zinc – by wavelength-dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy”. *Annual Book of ASTM Standards*, 2005.
- [9] ASTM D4629-2, “Standard test method for trace nitrogen in liquid petroleum hydrocarbons by syringe/inlet oxidative combustion and chemiluminescence detection”. *Annual Book of ASTM Standards*, 2002.
- [10] ASTM D-5186-03, “Standard test method for determination of the aromatic content and polynuclear aromatic content of diesel fuels and aviation turbine fuels by supercritical fluid chromatography”. *Annual Book of ASTM Standards*, 2003.

- [11] ASTM D5453-04, “Standard test method for determination of total sulfur in light hydrocarbons, motor fuels and motor oils by ultraviolet fluorescence”. *Annual Book of ASTM Standards*, 2004.
- [12] ASTM D-5762-02, “Standard test method for nitrogen in petroleum and petroleum products by boat-inlet chemiluminescence”. *Annual Book of ASTM Standards*, 2002.
- [13] BARTHOLOMEW, C.H., “Mechanisms of Catalyst Deactivation”. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 17-60, 2001.
- [14] BOGDANOR, J.M., RASE, H.F., “Characteristics of a Commercially Aged Ni-Mo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalyst: Component Distribution, Coke Characteristics and Effects of Regeneration”. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 25, pp. 220-230, 1986.
- [15] BRASIL, N.I., *Introdução à Engenharia Química*. 1 ed. Brasil, Editora Interciência, 1999.
- [16] BREYSSE, M., FURIMSKY, E., KASZTELAN, S., LACROIX, M., PEROT, G., “Hydrogen activation by transition metal sulfides”. *Catalysis Reviews*, v. 44, n° 4, pp. 651-735, 2002.
- [17] BUTT, J.B., “Catalyst Poisoning and Chemical Process Dynamics”. In: Figueiredo, J.L. (ed), *Progress in Catalyst Deactivation*, NATO Advanced Study Institute Series E, Marunus Nijhoff, Boston, pp. 153-209, 1982.
- [18] 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*, v. 218, n° 1-2, pp. 181-188, 2001
- [19] CAMPBELL, T., “Axens Advanced Catalyst Engineering”, *National Petrochemical and Refiners Association Annual Meeting*, Paper AM-05-16, San Francisco, CA, US, 2005.
- [20] CANDIA, R., CLAUSEN, B.S., TOPSØE, H., “Effect of sulfiding temperature on activity and structure of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts”, In: *Proceedings of the 9th Iberoamerican Symposium on Catalysis*, pp. 211, Lisboa, Portugal, 1984.
- [21] COOPER, B.H., DONNIS, B.B.L., “Aromatic saturation of distillates: an overview”. *Applied Catalysis A: General*, v. 137, pp. 203-223, 1996.

- [22] COTTA, R.M., WOLF-MACIEL, M.R., MACIEL FILHO, R., “A cape of HDT industrial reactor for middle distillates”. *Computers and Chemical Engineering*, v. 24, pp. 1731-1735, 2000.
- [23] CRITERION, “Catalyst Activation Guidelines, Hydroprocessing Oxidic Catalyst”. Rev. 2, *Criterion Catalyst & Technologies Public Affairs*, January, 2006.
- [24] CRITERION, “Troubleshooting/Performance problems in hydrotreating units”. *Criterion Catalyst & Technologies Public Affairs*, August, 1998.
- [25] CHEN, Y.W., HSU, W.C., LIN, C.S., KANG, B.C., WU, S.T., LEU, L.J., WU, J.C., “Hydrodesulfurization reactions of residual oils over cobalt-molybdenum/alumina-aluminum phosphate catalysts in a trickle bed reactor”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp. 1830-1840, 1990.
- [26] CHEN, Y.W., HSU, W.C., “Hydrodemetalation of residue oil over CoMo/alumina-aluminum phosphate catalysts in a trickle bed reactor”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, pp. 2526-2532, 1997.
- [27] CHORKENDORFF, I., NIEMANTSVERDIET, J. W., *Concepts of modern catalysis and kinetics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [28] CHU, K.S., DONG, D., HANSON, F.V., MASSOTH, F.E., “Comparison of in-situ to ex-situ activities of bitumen-deactivated catalysts”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 4012-4019, 1996.
- [29] CHU, K.S., HANSON, F.V., MASSOTH, F.E., “Effect of bitumen-derived coke on deactivation of an HDM catalyst”. *Fuel Processing Technology*, v. 40, pp. 79-95, 1994.
- [30] DE JONG, K.P., REINALDA, D., EMEIS, C.A., “Coke Deposition in Trickle-bed Reactors during Heavy Oil Processing”. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 88, *Catalyst Deactivation*, Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V., pp. 155-166, 1994.
- [31] DE JONG, K.P., “Effects of Vapor-Liquid Equilibria on Coke Deposition in Trickle-bed Reactors during Heavy Oil Processing: 1. Experimental Results”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 821-824, 1994.

- [32] DE JONG, K.P., "Effects of Vapor-Liquid Equilibria on Coke Deposition in Trickle-bed Reactors during Heavy Oil Processing: 2. Modeling". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, pp. 3141-3145, 1994.
- [33] DELMON, B., "New technical challenges and recent advances in hydrotreatment catalysis. A critical updating review". *Catalysis Letters*, v. 22, pp. 1-32, 1993.
- [34] DELMON, B., GRANGE, P., "The role of chemical transformations of solids in ageing and deactivation of catalysts". In: Figueiredo, J.L. (ed), *Progress in Catalyst Deactivation*, NATO Advanced Study Institute Series E, Marunus Nijhoff, Boston, pp. 231-267, 1982.
- [35] DIEZ, F., GATES, B., MILLER, J.T., SAJKOWSKI, D.J., KUKES, S.G., "Deactivation of a Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst: Influence of Coke on the Hydroprocessing Activity". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.29, pp. 1999-2004, 1990.
- [36] DONG, D., JEONG, S., MASSOTH, F.E., "Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke". *Catalysis Today*, v. 37, n° 3, pp. 267-275, 1997.
- [37] DUFRESNE, P., "Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling". *Applied Catalysis A: General*, v. 322, pp. 67-75, 2007.
- [38] DUFRESNE, P., BIGEARD, P. H., BILLON, A., "New developments in hydrocracking: low pressure high-conversion hydrocracking". *Catalysis Today*, v. 1, pp.367-364, 1987.
- [39] FARO, A., "Os Sulfetos e os Hidrotratamentos". *Curso de Catálise, Catalisadores e Processos Catalíticos*, Instituto Brasileiro de Petróleo, 1994.
- [40] FONSECA, A., ZEUTHEN, P., NAGY, J.B., "C NMR Quantitative Analysis of Catalyst Carbon Deposits." *Fuel*, v. 75, n° 12, pp. 1363-1376, 1996.
- [41] FONSECA, A., ZEUTHEN, P., NAGY, J.B., "Assignment of an Average Chemical Structure to Catalyst Carbon Deposits on the Basis of Quantitative ¹³C NMR Spectra". *Fuel*, v. 75, n° 12, pp. 1413-1423, 1996.
- [42] FORZATTI, P., LIETTI, L., "Catalyst Deactivation". *Catalysis Today*, v. 52, pp. 165-181, 1999.
- [43] FROMENT, G.F., BISCHOFF, K.B., *Chemical Reactor Analysis and Design*. 2 ed. John Wiley & Sons Inc., 1990.

- [44] FURIMSKY, E., "Catalyst deactivation". In: Furimsky, E. (ed), *Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds*. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 169, chapter 7, Elsevier Science Publishers B.V, 2007.
- [45] FURIMSKY, E., "Properties of heavy feeds". In: Furimsky, E. (ed), *Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds*. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 169, chapter 2, Elsevier Science Publishers B.V, 2007.
- [46] FURIMSKY, E., "Catalytic hydrodeoxygenation". *Applied Catalysis*, v. 199, pp. 147-190, 2000.
- [47] FURIMSKY, E., "Chemical origin of coke deposited on catalyst surface". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 17, n° 4, pp. 329-331, 1978.
- [48] FURIMSKY, E., MASSOTH, F.E., "Hydrodenitrogenation of petroleum". *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 47, n° 3, pp. 297-489, 2005.
- [49] FURIMSKY, E., MASSOTH, F.E., "Deactivation of Hydroprocessing Catalysts". *Catalysis Today*, v.52, pp.381-495, 1999.
- [50] GALIASSO, R., GARCIA, W., RAMIREZ DE AGUDELO, M.M., ANDREU, P., "Hydrotreatment of cracked light gas oil". *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 26, n° 3-4, pp. 445-480, 1984.
- [51] GAMEZ, S., BACAUD, R., VRINAT, M., BERNARD, J.R., "Comprensión de la Desactivación de Catalizadores de Hidrotratamiento". In: *Anais do XVII Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, Porto, Jul. 2000.
- [52] GAMEZ, S., BACAUD, R., VRINAT, M., "Aging of industrial hydrotreatment catalysts". *ACS Division of Petroleum Chemistry Preprints*, v. 50, n° 4, pp. 375, 2005.
- [53] GAWEL, I., BOCIARSKA, D., BISKUPSKI, P., "Effect of Asphaltenes on Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua". *Applied Catalysis A: General*, v. 295, pp. 89-94, 2005.
- [54] GERRITSEN, L.A., "Catalysts to play a large part in ultra-low sulfur fuel". *Oil & Gas Journal*, pp. 76, october , 2000.
- [55] GERRITSEN, L.A., "Reaching for the STARSTM". *Hydrocarbon Engineering*, pp. 46, december, 1999.

- [56] GIRGIS, M. J., GATES, B. C., “Catalytic hydroprocessing of simulated heavy coal liquids. 2. Reaction networks of aromatic hydrocarbons and sulfur and oxygen heterocyclic compounds”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 33, n° 10, pp. 2301-2313, 1994.
- [57] GIRGIS, M. J., GATES, B. C., “Reactivities, reaction networks, and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing compounds”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 30, pp. 2021-2058, 1991.
- [58] GOMES, J.R., *Projeto e Montagem de Reator Piloto Pseudo-adiabático com Aplicação em Processo de Hidrorrefino*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- [59] GOMES, J.R., *US Patent 20060186020*, 2006.
- [60] GRANGE, P., VANHAEREN, X., “Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges”. *Catalysis Today*, v. 36, pp. 375-391, 1997.
- [61] GUALDA, G., KASTELAN, S., “Initial Deactivation of Residue Hydrodemetalization Catalysts”. *Journal of Catalysis*, v. 161, n° 1, pp. 319-337, 1996.
- [62] GUINET, M., CERQUEIRA, H.S., FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R., *Desativação e Regeneração de Catalisadores*, 1 Ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2008.
- [63] GUTBERLET, L.C., BERTOLACINI, R.J., “Inhibition of Hydrodesulfurization by nitrogen compounds”. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 22, pp. 246-250, 1983.
- [64] HAUSER, A., STANISLAUS, A., MARAFI, A., AL-ADWANIA, A., “Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part II. Structure elucidation of initial coke on hydrodematallation catalysts”. *Fuel*, v. 84, pp. 259-269, 2005.
- [65] HERSKOWITZ, M., SMITY, J.M., “Liquid Distribution in Trickle-bed Reactors”. *AIChE Journal*, v. 24, n° 3, pp. 439-454, 1978.
- [66] HILL, C.G., *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. USA, John Wiley & Sons Inc., 1977.
- [67] HIMMELBLAU, D. M., *Process Analysis by Statistical Methods*, John Wiley & Sons Inc., 1970.
- [68] HUGHES, R., *Deactivation of Catalysts*. London, Academic Press Inc., 1984.

- [69] HPC - HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, *Advanced Clean Middle Distillates Production Technology*, 2000.
- [70] HPC - HYDROCARBON PUBLISHING COMPANY, *Future refinery operations to meet fuel supply security and environmental requirements*. 2007.
- [71] JANSSENS, J.P., ELST, G., SCHRIKKEMA, E.G., VAN LANGEVELD, A.D., SIE, S.T., MOULIJN, J.A., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas*, v.115, pp. 465-469, 1996.
- [72] KAGAMI, N., VOGELAAR, B.M., VAN LANGEVELD, A.D., MOULIJN, J.A., "Reaction Pathways on NiMo/Al₂O₃ Catalysts for Hydrodesulfurization of Diesel Fuel". *Applied Catalysis A: General*, v. 293, pp. 11-23, 2005.
- [73] KALLINIKOS, L.E., BELLOS, G.D., PAPAYANNAKOS, N.G., "Study of the catalyst deactivation in an industrial gasoil HDS reactor using a mini-scale laboratory reactor". *Fuel*, v. 87, n° 12, pp. 2444-2449, 2008.
- [74] KANDA, W., SIU, I., ADJAYE, J., NELSON, A.E., GREEN, M.R., "Inhibition and deactivation of hydrodenitrogenation (HDN) catalysts by narrow-boiling fractions of Athabasca coker gas oil". *Energy & Fuels*, v. 18, pp. 539-546, 2004.
- [75] KELLBERG, L., ZEUTHEN, P., JAKOBSEN, H.J., "Deactivation of HDT Catalysts by Formation of Sílica Gels from Silicone Oil. Characterization of Spent Catalysts from HDT of Coker Naphta Using ²⁹Si and ¹³C CP/MAS NMR". *Journal of Catalysis*, v. 143, n° 1, pp. 45-51, 1993.
- [76] KOYAMA, K., NAGAI, E., KUMAGAI, H., "Catalyst deactivation in a commercial residue hydrodesulfurization unit". *ACS Division of Petroleum Chemistry Preprints*, v. 40, n° 3, pp.446-49, 1995.
- [77] KRISHNASWAMY, S., KITTRELL, J.R., "Analysis of temperature-time data for deactivating catalysts". *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 18, n° 3, pp. 399-403, 1979.
- [78] LAREDO S., G.C., DE LOS REYES H., J.A., CANO D., J.L., JESUS CASTILLO M., J., "Inhibition effects of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of dibenzothiophene". *Applied Catalysis A: General*, v. 207, pp. 103-112, 2001.
- [79] LAURITSEN, J.V., HELVEG, S., LÆGSGAARD, E., STENSGAARD, I., CLAUSEN, B.S., TOPSØE, H., BESENBACHER, F., "Atomic-scale structure of

- Co-Mo-S nanoclusters in hydrotreating catalysts”. *Journal of Catalysis*, v. 197, pp. 1-5, 2001.
- [80] LA VOPA, V., SATTERFIELD, C.N., “Poisoning of thiophene hydrodesulfurization by nitrogen compounds”. *Journal of Catalysis*, v. 110, pp. 375-387, 1998.
- [81] LELIVELD, R.G., EIJSBOUTS, S.E., “How a 70-year-old catalytic refinery process is still ever dependent on innovation”. *Catalysis Today*, v. 130, pp. 183-189, 2008.
- [82] LIU, Z., ZANG, Q., ZHENG, Y., CHEN, J., “Effects of nitrogen and aromatics on hydrodesulfurization of light cycle oil predicted by a system dynamics model”. *Energy & Fuels*, v. 22, pp. 860-866, 2008.
- [83] MAGNOUX, P., RABEHARITSARA, A., CERQUEIRA, H.S., “Influence of reaction temperature and crystallite size on HBEA zeolite deactivation by coke”. *Applied Catalysis A: General*, v. 304, pp. 142-151, 2006.
- [84] MAITY, S.K., ANCHEYTA, J., ALONSO, F., RANA, M.S., “Preparation, characterization and evaluation of Maya crude hydroprocessing catalysts”. *Catalysis Today*, v. 98, pp. 193-199, 2004.
- [85] MAKISHIMA, H., TANAKA, Y., KATO, Y., KURE, S., SHIMADA, H., MATSUBAYASHI, N., NISHIJIMA, A., NOMUR, M., “Characterization of Ni-W/Al₂O₃-SiO₂ Aromatics Saturation Catalysts Used in One-Year Commercial HDS Run”. *Catalysis Today*, v. 29, pp. 267-271, 1996.
- [86] MARAFI, M., STANISLAUS, A., “Studies on Hydrotreating Catalyst Deactivation by Coke Deposition: Influence of Feedstock Quality on Initial Coking”. *ACS Division of Petroleum Chemistry Preprints*, v. 42, n° 3, pp. 573-576, 1997.
- [87] MASSOTH, F.E., “Coke Deactivation of Hydrotreating Catalysts: a Variable Site Model”. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 111, pp. 275-82, 1997.
- [88] MATSUBAYASHI, N., SHIMADA, H., SATO, T., YOSHIMURA, Y., IMAMURA, M., NISHIJIMA, A., “Structural Change of Supported Ni-Mo Sulfide Catalysts During the Hydrogenation of Coal-Derived Liquids”. *Fuel Processing Technology*, v. 41, pp. 261-271, 1995.

- [89] MAYO, S.W., “NEBULA™ catalyst provides proven economic returns”. *National Petrochemical and Refiners Association Annual Meeting*, Paper AM-05-14, San Francisco, CA, US, 2005.
- [90] MAYO, S.W., “ULSD in real life: commercial performance of STARS™ and NEBULA™ technology, *National Petrochemical and Refiners Association Annual Meeting*, Paper AM-02-38, San Francisco, CA, US, 2005.
- [91] MEARS, D.E., “The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors”. *Chemical Engineering Science*, v. 26, pp. 1361-1366, 1971.
- [92] MENON, P.G., “Coke on Catalysts - Harmful, Harmless, Invisible and Beneficial Types”. *Journal of Molecular Catalysis*, v.59, pp 207-220, 1990.
- [93] MIYAUCHI, Y., HASHIGUCHI, T., KIMBARA, N., FUJITA, K., “Correlation of catalyst performance between laboratory tests and commercial units for hydrotreating residual oil”. In: *Deactivation and testing of hydrocarbon processing catalysts*. Chapter 26, American Chemical Society, 1996.
- [94] MOULIJN, J.A., VAN DIEPEN, A.E., KAPTEIJN, F., “Catalyst Deactivation: is it Predictable? What to do?” *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 3-16, 2001.
- [95] MUEGGE, B., MASSOTH, F.E., “Comparison of Hydrotreating Catalyst Deactivation by Coking with Vacuum Gasoil vs. Anthracene”. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 68, *Catalyst Deactivation: Proceedings of the 5th International Symposium*, Bartholomew, C.H., Butt, J. (eds.), Evanston IL, Elsevier Science Publishers B.V, pp. 297-304, 1991.
- [96] MUEGGE, B.D., MASSOTH, F.E., “Basic studies of deactivation of hydrotreating catalysts with anthracene”. *Fuel Processing Technology*, v. 29, pp. 19-30, 1991.
- [97] NEWSON, E., “Catalyst Deactivation Due to Pore-Plugging by Reaction Products”. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 14, n° 1, pp. 27-33, 1975.
- [98] OWUSU-BOAKYE, A., DALAI, A.K., FERDOUS, D., ADJAYE, J., “Experimental and kinetics studies of aromatic hydrogenation, hydrodesulfurization, and hydrodenitrogenation of light gas oils derived from

- Athabasca bitumen”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.44, n° 21, pp. 7935-7944, 2005.
- [99] PACHECO, M.E., SALIM, V.M.M., PINTO, J.C.C.S., “In-Line Estimation of Sulfur and Nitrogen Contents During Hydrotreating of Middle Distillates”, *Resultados não publicados*, 2008
- [100] PENNWELL C., “Special Report: Global crude capacity will rise nearly 11 million b/d by 2012”. *Oil & Gas Journal*, v. 106, n° 10, march, 2008.
- [101] PERISSE, J.B., ODDONE, M.R.R., BELATO, D.A.S., “A influência dos petróleos pesados e ácidos no parque de refino da PETROBRAS”. *Rio Oil & Gas Conference*, Rio de Janeiro, outubro, 2004.
- [102] PERNICONE, N., “Methods for Laboratory-Scale Evaluation of Catalyst Life in Industrial Plants”. *Applied Catalysis*, v.15, pp. 17-31, 1985.
- [103] PETROBRAS, Petrobras Magazine, http://www2.petrobras.com.br/AtuacaoInternacional/PetrobrasMagazine/index_eng.html v. 47, 2005. 217
- [104] PRINS, R., ZHAO, Y., SIVASANKAR, N., KUKULA, P., “Mechanisms of C-N Bond Breaking in Hydrodenitrogenation”. *Journal of Catalysis*, v. 234, pp. 509-512, 2005.
- [105] RICHARDSON, S.M., NAGAISHI, H., GRAY, M., “Initial Coke Deposition on a NiMo/y-Al₂O₃ Bitumen Hydroprocessing Catalyst”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 3940-3950, 1996.
- [106] RIEKERT, L., “Observation and quantification of activity and selectivity of solid catalysts”. *Applied Catalysis*, v.15, pp. 89-102, 1985.
- [107] RODRIGUEZ, M.A., ANCHEYTA, J., “Modeling of hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN) and the hydrogenation of aromatics (HDA) in a vacuum gas oil hydrotreater”. *Energy & Fuels*, v. 18, pp. 789-794, 2004.
- [108] SANTOS, A.C.B., *Catalisadores de Ni e Mo suportados em Al₂O₃, Nb₂O₅ e P₂O₅-Nb₂O₅ e suas atividades em reações de hidroprocessamento*. Tese de D.Sc., Instituto de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.
- [109] SAU, M., BASAK, K., MANNA, U., SANTRA, M., VERMA, R.P., “Effects of Organic Nitrogen Compounds on Hydrotreating and Hydrocracking Reactions”. *Catalysis Today*, v. 109, pp. 112-119, 2005.

- [110] SCARONI, A.W., JENKINS, R.G., WALKER JR, P.L., “Coke deposition on Co-Mo/Al₂O₃ and Co-Mo/C catalysts”. *Applied Catalysis*, v. 14, pp. 173-183, 1985.
- [111] SERTIC-BIONDA, K., GOMZI, Z., SARIC, T., “Testing of hydrodesulfurization process in small trickle-bed reactor”. *Chemical Engineering Journal*, v. 106, pp. 105-110, 2005.
- [112] SHIFLETT, W.K., “A user’s guide to the chemistry, kinetics and basic reactor engineering of hydroprocessing”. *AIChE Spring National Meeting*, march 2002.
- [113] SILVA, R.M.C.F., *Modelagem Composicional e Cinética de Hidrocraqueamento de Frações de Petróleo*, Tese de D.Sc., Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.
- [114] SKALA, D.U., SABAN, M.D., JOVANOVIĆ, J., MEYN, V.W., RAHIMIAN, I.G.-H., “A pilot plant designed for the process study of hydrodenitrogenation and hydrogen consumption”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 27, pp. 1186-1193, 1988.
- [115] STANISLAUS, A., COOPER, B.H., “Aromatic hydrogenation catalysis: a review”. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 36, n° 1, pp. 75-123, 1994.
- [116] STEINER, P., BLEKKAN, E.A., “Catalytic hydrodesulfurization of a light gas oil over a NiMo catalyst: kinetics of selected sulfur components”. *Fuel Processing Technology*, v.79, pp. 1-12, 2002.
- [117] SUCHANEK, A., “Lowering sulfur diesel”. *Hydrocarbon Engineering*, pp. 61, march, 2001.
- [118] TAMM, P.W., HARNSBERGER, H.P., BRIDGE, A.G., “Effects of Feed Metals on Catalyst Ageing on Hydroprocessing Residuum”. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v.20, pp. 262-273, 1981.
- [119] TANAKA, Y., SHIMADA, H., MATSUBAYASHI, N., NISHIJIMA, A., NOMURA, M., “Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts: Comparison to Long-Term Deactivation in a Commercial Plant”. *Catalysis Today*, v.45, pp. 319-325, 1998.
- [120] TOPSØE, H., CLAUSEN, B.S., CANDIA, R., WIVEL, C., MØRUP, S., “In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided

- Co-Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co-Mo-S phase”. *Journal of Catalysis*, v. 68, pp.433-452, 1981.
- [121] TOPSØE, H., KNUDSEN, K.G., SKYUM, L., COOPER, B.H., “ULSD with BRIM™ catalyst technology”. *National Petrochemical and Refiners Association Annual Meeting*, AM-05-18, San Francisco, CA, March, 2005.
- [122] TOPSØE, H., KNUDSEN, K.G., SKYUM, L., ZEUTHEN, P., “Fundamental aspects of BRIM™ catalyst technology, 11th European Refining Technology Conferences, Paris, November, 2006.
- [123] TOPSØE, H., HINNEMANN, B., NORSKOV, J.K., LAURITSEN, J.V., BESENBACHER, F., HANSEN, P.L., HYTOFT, G., EGEBERG, R.G., KNUDSEN, K.G., “The Role of Reaction Pathways and Support Interactions in the Development of High Activity Hydrotreating Catalysts”. *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 12-22, 2005.
- [124] TOPSØE, H., “The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts”. *Applied Catalysis A: General*, v. 322, pp. 3-8, 2007.
- [125] TOPSØE, H., CLAUSEN, B.S., “Importance of Co-Mo-S type structures in hydrodesulfurization”. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, v. 26, n° 3&4, pp. 395-420, 1984.
- [126] TOPSØE, H., CLAUSEN, B.S., MASSOTH, F.E., “Hydrotreating Catalysis”. In: *Science and Technology*, v. 11, Anderson, J.R., Boudart, M. (eds.), Springer-Verlag-Berlin-Heidelberg, New York, 1996.
- [127] TORRISI, S., “The challenging chemistry of ultra-low-sulfur diesel”. *World Refining*, pp. 26-29, jan-feb., 2003.
- [128] TORRISI, S., “The near zero sulphur horizon. Be prepared and increase margins today”. *Hydrocarbon Asia*, v.14, part 5, pp. 38-47, sept-oct., 2004.
- [129] TRIMM, D.L., “Introduction to Catalyst Deactivation”. In: Figueiredo, J.L. (ed), *Progress in Catalyst Deactivation*, NATO Advanced Study Institute Series E, Marunus Nijhoff, Boston, pp. 2-22, 1982.
- [130] TRYTTEN, L.C., GRAY, M.R., SANFORD, E.C., “Hydroprocessing of narrow-boiling gas oil fractions: dependence of reaction kinetics on molecular weight”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 29, pp.725-730, 1990.

- [131] VAN DOORN, J., MOULIJN, J.A., “A model of coke on HDT catalysts under reaction conditions”. *Fuel Processing Technology*, v. 35, pp. 275-287, 1993.
- [132] VAN DOORN, J., MOULIJN, J.A., DJEGA-MARIADASSOU, G., “High-Resolution Electron Microscopy of Spent Ni-Mo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts”. *Applied Catalysis*, v. 63, pp. 77-90, 1990.
- [133] VOGEL, A.I., *Química Analítica Qualitativa*, 5 ed., São Paulo, Editora Mestre Jou, pp.339, 1981.
- [134] VRINAT, M., BACAUD, R., LAURENTI, D., CATTENOT, M., ESCALONA, N., GAMEZ, S., “New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts”. *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 570-577, 2005.
- [135] WEISSMAN, J.G., EDWARDS, J.C., “Characterization and Ageing of (Commercial Alumina-Supported NiMo and CoMo) Hydrotreating Catalysts Exposed to Industrial Processing Conditions”. *Applied Catalysis A: General*, v. 142, n° 2, pp. 289-314, 1996.
- [136] WILSON, M.F., FISHER, I.P., KRIZ, J.F., “Hydrogenation of aromatic compounds in synthetic crude distillates catalyzed by sulfided Ni-W/ γ -Al₂O₃”. *Journal of Catalysis*, 95, pp. 155-166, 1985. 208
- [137] WIVEL, C., ZEUTHEN, P., JACOBSEN, A.C., “Initial Coking and Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Real Feeds”. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 68, *Catalyst Deactivation: Proceedings of the 5th International Symposium*, Bartholomew, C.H., Butt, J. (eds.), Evanston IL, Elsevier Science Publishers B.V., pp. 257-264, 1991.
- [138] WIVEL, C., CANDIA, R., CLAUSEN, B.S., MØRUP, S., TOPSØE, H., “On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies”. *Journal of Catalysis*, v. 68, pp. 453-463, 1981.
- [139] YAMAMOTO, Y., KUMATA, F., MASSOTH, F.E., “Hydrotreating Catalyst Deactivation by Coke from SRC-II Oil”. *Fuel Processing Technology*, v. 19, n° 3, pp. 253-263, 1988.
- [140] YUI, S.M., ADJAYE, J., “Determining average bed temperature of nonisothermal fixed-bed hydrotreater”. *Fuel*, v. 83, pp. 1929-1937, 2004.

- [141] YUI, S.M., SANFORD, E.C., "Kinetics of aromatics hydrogenation of bitumen-derived gas oils". *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 69, n° 5, pp. 1087-1097, 1991. 198
- [142] ZEUTHEN, P., "Brimming with activity". *Hydrocarbon Engineering*, v. 9, n° 11, pp.65-68, november, 2004.
- [143] ZEUTHEN, P., KNUDSEN, K.G., WHITEHURST, D.D., "Organic nitrogen compounds in gas oil blends, their hydrotreated products and the importance to hydrotreatment". *Catalysis Today*, v. 65, pp. 307-314, 2001.
- [144] ZEUTHEN, P., BARTHOLDY, J., WIVEL, C., COOPER, B.H., "Formation of coke on hydrotreating catalysts and its effect on activity". *Studies in Surface and Catalysts*, v. 88, pp. 199-206, 1994.
- [145] ZEUTHEN, P., BLOM, P., MASSOTH, F.E., "Characterization of nitrogen on aged hydroprocessing catalysts by temperature-programmed oxidation". *Applied Catalysis*, v. 78, pp. 265-276, 1991.
- [146] ZEUTHEN, P., BLOM, P., MUEGGE, B., MASSOTH, F.E., "Temperature-programmed sulfidation and oxidation of Ni-Mo/alumina catalysts and reaction with ammonia". *Applied Catalysis*, v. 68, pp. 117-130, 1991.

**ANEXO A – INFORMAÇÕES OPERACIONAIS E RESULTADOS ANALÍTICOS DA PRIMEIRA FASE DE
EXPERIMENTOS**

Tabela A.1 - Caracterização Analítica das Amostras de Carga

CORRIDAS	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
d _{20/40C}	0,8875	0,8870	0,8870	0,8870	0,8873	0,8870	0,8873	0,8871	0,8872	0,8873
Teor de Enxofre Total	5042	5692	5624	5588	5576	5821	5464	5671	5450	5438
Teor de Nitrogênio Total	1892	2068	1934	1868	2063	2049	1615	1798	1884	1791
Índice de Refração	1,4986	1,4986	1,4983	1,4985	1,4984	1,4985	1,4981	1,4984	1,4984	1,4981
Saturados (%)	61,1	60,7	61,2	60,8	61,9	62,7	61,4	61,9	60,30	61,8
Monoaromáticos (%)	13,4	13,5	14	12,6	13,1	13	13,4	13,4	13,80	13,4
Diaromáticos (%)	19,6	19,9	18,7	20,9	19,6	18,7	19,3	19,3	20,00	19,3
Triaromáticos (%)	5,0	5,0	4,9	5,0	4,6	4,6	5,0	4,6	4,90	4,8
Poliaromáticos (%)	0,8	1,0	1,1	0,6	0,8	1,0	1,0	0,8	1,00	0,7
Aromáticos Totais (%)	38,9	39,3	38,8	39,2	38,1	37,3	38,6	38,1	39,7	38,2
PIE (°C)	147,5	143,0	142,6	143,0	148,2	143,0	142,4	143,8	143,6	143,4
T _{2%} (°C)	188,4	186,5	186,2	187,5	187,4	186,5	186,9	186,0	182,2	186,2
T _{5%} (°C)	216,2	216,5	216,0	216,5	216,0	216,0	216,4	215,2	205,8	215,6
T _{10%} (°C)	236,0	237,0	236,0	236,5	236,2	236,0	236,2	234,8	225,8	235,4
T _{20%} (°C)	265,8	266,5	265,6	266,0	265,8	265,5	265,6	263,8	254,9	264,6
T _{30%} (°C)	289,0	289,0	288,8	288,5	289,2	288,5	288,5	287,4	282,3	288,0
T _{40%} (°C)	306,6	306,0	306,2	306,0	306,6	305,5	306,0	305,2	304,6	305,4
T _{50%} (°C)	323,4	322,0	322,4	322,0	323,0	322,0	322,3	321,2	323,8	321,6
T _{60%} (°C)	340,2	339,0	339,4	339,0	340,0	339,0	339,6	338,0	344,2	339,1
T _{70%} (°C)	357,9	356,5	357,0	357,0	357,6	356,5	357,2	355,4	365,4	356,6
T _{80%} (°C)	378,0	377,0	377,2	377,5	377,6	377,0	377,5	375,8	391,6	376,8
T _{90%} (°C)	406,5	405,5	405,6	406,0	405,8	405,5	406,0	404,4	427,4	405,4
T _{95%} (°C)	428,9	428,0	427,8	428,5	428,0	428,0	428,5	427,2	452,4	428,2
T _{98%} (°C)	450,7	449,5	449,4	450,0	449,4	449,5	450,1	448,8	482,1	449,9
PFE (°C)	482,7	479,5	479,6	481,5	479,4	480,0	480,7	479,2	520,7	480,4

Tabela A.1 - Caracterização Analítica das Amostras de Carga (cont.)

CORRIDAS	11	12	13	14	15	16	17
d _{20/40C}	0,8872	0,8867	0,8865	0,8864	0,8876	0,8873	0,8865
Teor de Enxofre Total	5713	4495	5154	5090	5641	5444	5105
Teor de Nitrogênio Total	1696	1844	1757	1597	1770	1677	1897
Índice de Refração	1,4986	1,4982	1,4981	1,4981	1,4988	---	1,498
Saturados (%)	61,4	59,5	59,6	60,5	62,4	---	61
Monoaromáticos (%)	13	13,7	13,8	14	13,1	---	13,7
Diaromáticos (%)	19,5	20,2	20,3	20	18,9	---	19,4
Triaromáticos (%)	5,0	5,2	5,0	4,9	4,7	---	5,0
Poliaromáticos (%)	1,1	1,4	1,3	0,6	0,9	---	1,0
Aromáticos Totais (%)	38,6	40,5	40,4	39,5	37,6	---	39
PIE (°C)	142,9	137,5	135,9	141,9	159,5	---	136,9
T _{2%} (°C)	185,6	180,0	177,7	183,6	193,5	---	179,0
T _{5%} (°C)	215,0	218,0	202,7	207,7	217,0	---	203,7
T _{10%} (°C)	234,8	235,6	224,0	228,9	236,5	---	225,2
T _{20%} (°C)	264,0	264,6	253,4	257,0	265,5	---	254,4
T _{30%} (°C)	287,5	285,6	280,4	284,8	288,5	---	281,1
T _{40%} (°C)	305,0	304,2	303,5	306,3	305,5	---	304,4
T _{50%} (°C)	321,2	323,6	322,3	326,3	322,0	---	323,6
T _{60%} (°C)	338,6	339,6	342,8	346,4	339,0	---	344,2
T _{70%} (°C)	356,0	356,2	364,0	367,5	356,5	---	365,1
T _{80%} (°C)	376,4	375,6	390,1	393,5	376,5	---	391,2
T _{90%} (°C)	405,0	404,2	425,8	429,5	405,0	---	427,1
T _{95%} (°C)	427,4	429,0	450,7	454,6	428,0	---	452,0
T _{98%} (°C)	449,0	448,5	480,5	484,2	449,5	---	481,6
PFE (°C)	479,2	480,0	519,1	522,7	479,5	---	519,8

Tabela A.2 – Condições Experimentais

Corrida	1						2				
	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05
Temperatura (°C)	360	400	400	360	375	372	360	380	380	360	368
Pressão (kgf/cm ²)	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
Relacao H2/Hc (NL/L)	691	726	157	692	675	683	692	708	151	688	679
WHSV (1/h)	1,3	1,8	1,8	1,3	1,3	1,3	1,3	1,9	1,9	1,3	1,3
LHSV (1/h)	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0

Corrida	3						4				
	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05
Temperatura (°C)	360	420	420	360	382	385	360	400	400	360	375
Pressão (kgf/cm ²)	82	82	82	82	84	85	82	82	82	82	82
Relacao H2/Hc (NL/L)	678	697	150	691	696	702	716	699	150	719	654
WHSV (1/h)	1,3	1,9	1,9	1,3	1,3	1,3	1,2	1,9	1,9	1,2	1,3
LHSV (1/h)	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,0	1,1

Corrida	5						6				
	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05
Temperatura (°C)	360	400	400	360	372	375	360	400	400	360	375
Pressão (kgf/cm ²)	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
Relacao H2/Hc (NL/L)	707	717	148	676	682	689	691	690	148	672	674
WHSV (1/h)	1,2	1,8	1,9	1,3	1,3	1,3	1,3	1,9	1,9	1,3	1,3
LHSV (1/h)	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5	1,0	1,0

Tabela A.2 – Condições Experimentais (cont.)

Corrida	7				8					
Teste	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06
Temperatura (°C)	360	400	400	360	360	400	400	360	375	372
Pressão (kgf/cm ²)	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
Relacao H2/Hc (NL/L)	616	702	147	689	662	696	248	707	686	682
WHSV (1/h)	1,4	1,9	1,9	1,3	1,3	1,9	1,9	1,2	1,3	1,3
LHSV (1/h)	1,2	1,6	1,6	1,1	1,1	1,5	1,5	1,0	1,0	1,0

Corrida	9						10				
Teste	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05
Temperatura (°C)	360	400	400	360	380	375	360	400	400	360	375
Pressão (kgf/cm ²)	82	82	82	82	82	82	82	82	82	83	83
Relacao H2/Hc (NL/L)	731	781	54	693	675	687	712	686	110	690	689
WHSV (1/h)	1,2	1,7	1,7	1,3	1,3	1,3	1,2	0,6	0,6	1,3	1,3
LHSV (1/h)	1,0	1,4	1,4	1,1	1,1	1,1	1,0	0,5	0,5	1,0	1,0

Corrida	11				12						
Teste	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste07
Temperatura (°C)	360	401	400	360	340	360	380	400	400	380	360
Pressão (kgf/cm ²)	82	83	82	82	82	82	82	82	82	82	82
Relacao H2/Hc (NL/L)	679	697	145	714	700	703	700	709	152	702	704
WHSV (1/h)	1,3	3,2	3,1	1,2	1,3	1,3	1,3	1,9	1,9	1,3	1,3
LHSV (1/h)	1,0	2,5	2,5	1,0	1,1	1,1	1,1	1,6	1,6	1,1	1,1

Tabela A.2 – Condições Experimentais (cont.)

Corrida	12 (cont.)							13				
	Teste	Teste08	Teste09	Teste10	Teste11	Teste12	Teste13	Teste14	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04
Temperatura (°C)		340	372	375	355	350	390	395	340	360	380	400
Pressão (kgf/cm ²)		82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
Relacao H2/Hc (NL/L)		705	703	702	701	703	700	705	704	702	701	703
WHSV (1/h)		1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,9
LHSV (1/h)		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,6

Corrida	13 (cont.)										
	Teste	Teste05	Teste06	Teste07	Teste08	Teste09	Teste10	Teste11	Teste12	Teste13	Teste14
Temperatura (°C)		400	380	360	340	372	368	352	355	392	388
Pressão (kgf/cm ²)		82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
Relacao H2/Hc (NL/L)		151	704	716	702	701	702	703	703	703	700
WHSV (1/h)		1,9	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
LHSV (1/h)		1,6	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1

Corrida	14			15			16			17			
	Teste	Teste01	Teste02	Teste03	Teste01	Teste02	Teste03	Teste01	Teste02	Teste04	Teste01	Teste02	Teste03
Temperatura (°C)		340	360	380	340	360	380	340	360	380	340	360	380
Pressão (kgf/cm ²)		82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
Relacao H2/Hc (NL/L)		700	693	689	721	742	732	695	696	696	702	699	681
WHSV (1/h)		1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
LHSV (1/h)		1,1	1,1	1,1	1,0	0,9	0,9	1,1	1,1	1,1	1,0	1,0	1,0

Tabela A.3 - Caracterização Analítica das Amostras de Produtos

Corrida	1						2				
	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05
d _{20/40C}	0,8686	0,8668	0,87	0,8715	0,8688	0,8689	0,8691	0,8685	0,8706	0,8699	0,8710
Teor de Enxofre Total	82,3	151	399	113	111	90,8	203	144	159	290	143
Teor de Nitrogênio Total	129	23,2	133	247	102	141	109	110	376	196	127
Índice de Refração	1,4820	1,4830	1,4858	1,4840	1,4821	1,4822	1,482	1,4826	1,4851	1,4829	1,4834
Saturados (%)	67,8	66,8	64,5	66,3	68,0	67,6	69,1	65,1	62,5	68,1	69,5
Monoaromáticos (%)	15,4	15,1	15,6	16,0	15,0	15,1	14,8	12,8	13,6	15,3	14,6
Diaromáticos (%)	15,3	15,9	16,9	16,2	15,4	15,7	15	19,7	21,3	15,5	14,6
Triaromáticos (%)	1,2	1,9	2,6	1,4	1,3	1,4	0,8	1,8	2,4	0,8	1
Poliaromáticos (%)	0,2	0,2	0,4	0,1	0,3	0,2	0,3	0,7	0,2	0,3	0,3
Aromáticos Totais (%)	32,2	33,2	35,5	33,7	32	32,4	30,9	34,9	37,5	31,9	30,5
PIE (°C)	164,8	178,2	160,1	185,4	171,0	166,0	188,5	172,5	144,6	178,1	206,2
T _{2%} (°C)	191,1	196,3	184,5	203,9	195,0	192,0	205,5	195,5	178,0	198,9	219,4
T _{5%} (°C)	211,7	214,4	206,8	220,3	213,6	212,1	221,5	214,5	205,0	217,9	233,0
T _{10%} (°C)	231,6	231,4	226,8	236,2	232,2	231,6	237,5	233,0	226,8	236,4	248,8
T _{20%} (°C)	257,6	255,2	254,9	262,6	257,6	257,0	264,0	259,0	255,2	262,8	271,6
T _{30%} (°C)	280,8	275,8	277,7	284,5	280,2	279,9	285,0	281,0	279,2	285,5	291,0
T _{40%} (°C)	300,1	295,6	298,1	302,9	299,6	299,0	303,5	299,5	299,6	303,9	306,0
T _{50%} (°C)	315,9	310,3	314,1	317,8	315,5	314,8	318,0	315,0	315,6	318,9	320,8
T _{60%} (°C)	332,4	326,2	331,0	333,7	332,5	331,8	333,5	331,5	332,0	334,5	337,0
T _{70%} (°C)	351,3	344,8	348,8	352,5	350,9	350,1	352,5	349,5	350,4	353,0	354,8
T _{80%} (°C)	372,3	365,2	370,1	373,0	371,6	371,2	373,0	370,5	371,4	373,8	375,0
T _{90%} (°C)	402,0	393,4	399,6	402,6	401,7	401,6	403,0	400,5	402,0	403,3	403,8
T _{95%} (°C)	425,1	417,2	423,5	426,0	424,9	425,0	425,5	423,5	425,2	426,0	426,8
PFE (°C)	481,0	478,2	490,8	483,8	485,3	485,8	480,5	480,5	485,2	483,3	484,8

Tabela A.3 - Caracterização Analítica das Amostras de Produtos (CONT.)

Corrida		3					4				
Teste	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05
d _{20/40C}	0,8691	0,8655	0,8738	0,8714	0,8698	0,8695	0,8689	0,8656	0,8706	0,8696	0,8692
Teor de Enxofre Total	61,3	55,4	206	120	58,8	44,6	165	263	120	312	158
Teor de Nitrogênio Total	121,2	30,1	221	406	117	74,5	150	22,5	181	273	134
Índice de Refração	1,4818	1,4851	1,4916	1,484	1,4831	1,4829	1,4825	1,4826	1,4866	1,4831	1,4828
Saturados (%)	69	59,6	55,9	66,1	68,2	70,5	69,4	66,3	61,7	67,3	68,4
Monoaromáticos (%)	14,4	14	14,5	15,7	13,7	13,9	14,4	13,9	13,1	15,5	13,7
Diaromáticos (%)	15,5	22,1	23,6	16,8	15,1	14,2	14,9	17,5	21,4	15,7	15,3
Triaromáticos (%)	0,9	3,7	5,3	1,1	2	1,1	0,9	2	3,4	1,1	1,9
Poliaromáticos (%)	0,2	0,6	0,7	0,3	1	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,7
Aromáticos Totais (%)	31	40,4	44,1	33,9	31,8	29,5	30,6	33,7	38,3	32,7	31,6
PIE (°C)	195,6	154,8	174,0	177,2	197,5	200,0	165,0	166,5	167,0	158,5	176,5
T _{2%} (°C)	211,6	174,0	195,0	198,8	214,0	216,0	191,0	190,5	191,5	186,5	197,5
T _{5%} (°C)	226,2	196,8	210,2	218,0	228,0	230,0	211,5	209,5	211,5	211,0	216,5
T _{10%} (°C)	242,4	217,0	26,2	236,0	244,0	245,5	231,5	228,0	230,5	231,5	234,0
T _{20%} (°C)	266,4	241,6	250,6	261,8	267,5	269,0	257,5	254,5	256,5	258,0	260,0
T _{30%} (°C)	287,4	262,6	272,0	284,2	288,5	289,0	280,5	274,5	279,0	281,0	282,0
T _{40%} (°C)	303,8	282,0	291,4	303,2	305,0	305,5	299,5	294,5	298,5	300,5	300,5
T _{50%} (°C)	318,4	299,4	306,8	318,4	319,5	320,0	315,0	309,5	314,0	316,0	316,0
T _{60%} (°C)	334,2	314,4	323,0	334,2	335,0	335,5	332,0	325,5	331,0	332,5	332,0
T _{70%} (°C)	352,6	331,2	341,4	352,8	353,0	353,5	350,5	344,5	348,5	351,0	350,5
T _{80%} (°C)	373,2	350,8	362,8	373,6	373,5	374,0	371,5	365,0	370,5	372,0	371,5
T _{90%} (°C)	402,4	377,4	392,4	403,0	402,5	403,0	401,0	393,5	400,0	402,0	401,5
T _{95%} (°C)	425,2	399,0	417,4	425,8	425,0	425,0	424,0	417,0	423,0	425,0	424,5
PFE (°C)	480,6	452,6	490,0	481,4	481,5	482,0	478,0	476,0	486,5	480,0	482,5

Tabela A.3 - Caracterização Analítica das Amostras de Produtos (cont.)

Corrida	5						6				
	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05
d _{20/40C}	0,8697	0,8669	0,8715	0,8703	0,8693	0,8691	0,8672	0,8661	0,8701	0,8711	0,8681
Teor de Enxofre Total	92,1	95,7	181	112	64,4	126	147	83	285	315	438
Teor de Nitrogênio Total	134	27,1	187	250	134	92,2	120	20,3	136	290	103
Índice de Refração	1,4824	1,4831	1,4869	1,4832	1,4827	1,4826	1,4811	1,4829	1,4864	1,4837	1,4821
Saturados (%)	68,5	67,2	64,3	66,4	68,6	69,4	69,1	66,6	63,4	67,2	68,3
Monoaromáticos (%)	13,6	13,7	14,6	13,8	13,7	13,4	13,6	13,2	13,9	15,1	13,5
Diaromáticos (%)	16,5	16,8	18	18,4	16,3	15,7	16	17,9	19	16,1	16,3
Triaromáticos (%)	1,3	2,1	2,8	1,4	1,2	1,3	1	1,8	2,9	1,3	1,5
Poliaromáticos (%)	0,1	0,2	0,2	0	0,2	0,2	0,3	0,5	0,8	0,2	0,3
Aromáticos Totais (%)	31,5	32,8	35,7	33,6	31,4	30,6	30,9	33,4	36,6	32,8	31,7
PIE (°C)	186,8	178,2	173,2	171,2	179,0	185,8	161,5	174,0	167,0	192,0	177,5
T _{2%} (°C)	204,4	195,4	193,8	195,2	199,0	203,0	188,0	195,5	191,0	208,5	197,5
T _{5%} (°C)	220,4	211,8	211,0	215,0	216,8	220,2	209,5	212,5	210,0	224,0	216,5
T _{10%} (°C)	236,4	229,2	229,0	232,8	234,6	237,0	229,5	231,0	229,5	240,0	234,0
T _{20%} (°C)	262,8	254,4	255,0	259,0	260,0	263,0	256,5	255,5	256,0	266,0	260,0
T _{30%} (°C)	284,4	275,0	277,6	281,6	282,0	284,4	279,5	276,0	278,0	287,0	281,5
T _{40%} (°C)	302,8	295,4	298,0	301,0	301,0	302,8	298,5	295,5	297,5	304,5	300,0
T _{50%} (°C)	317,6	310,0	314,0	316,4	316,4	318,0	314,5	310,0	313,5	319,0	315,5
T _{60%} (°C)	333,4	326,2	330,8	332,6	332,4	333,8	331,5	325,5	330,0	334,5	332,0
T _{70%} (°C)	352,0	344,6	348,6	351,2	350,6	352,2	350,0	344,5	348,0	353,5	350,0
T _{80%} (°C)	372,6	365,0	370,0	372,0	371,4	372,6	371,0	365,0	370,0	374,0	371,0
T _{90%} (°C)	402,4	393,6	400,0	402,0	401,2	402,2	401,0	393,5	399,5	403,0	401,0
T _{95%} (°C)	425,4	417,4	423,6	425,0	424,4	425,0	424,0	417,0	423,0	426,0	423,5
PFE (°C)	481,6	478,8	488,8	481,4	484,2	483,8	479,5	478,5	487,5	482,0	482,0

Tabela A.3 - Caracterização Analítica das Amostras de Produtos (cont.)

Corrida	7				8					
	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06
d _{20/40C}	0,8709	0,8677	0,8702	0,8721	0,8697	0,8654	0,8701	0,8722	0,8693	0,8706
Teor de Enxofre Total	110	129	286	125	128	63,6	91	269	50,2	279
Teor de Nitrogênio Total	160	40,6	152	276	120	20,1	97,3	242	105	138
Índice de Refração	1,4835	1,4834	1,486	1,4838	1,4824	1,4822	1,4855	1,4841	1,4828	1,4835
Saturados (%)	68,0	66,8	65,1	67	67,6	67,2	64,4	66,8	67,6	67,4
Monoaromáticos (%)	14,5	14,8	13,3	14,8	14,6	14,7	14,8	15	14	14,4
Diaromáticos (%)	16	16	16,6	16,7	16,1	15,9	17	16,5	15,5	16,6
Triaromáticos (%)	1	2	2,5	1	1	1,9	3	1,1	1,9	1,4
Poliaromáticos (%)	0,5	0,3	0,5	0,5	0,6	0,3	0,8	0,6	1	0,2
Aromáticos Totais (%)	32	33,2	34,9	33	32,4	32,8	35,6	33,2	32,4	32,6
PIE (°C)	183,8	191,3	170,7	178,7	191,6	158,8	178,9	198,6	180,0	193,2
T _{2%} (°C)	202,3	206,6	193,1	199,7	207,8	181,0	197,6	215,0	199,2	209,2
T _{5%} (°C)	219,9	220,9	211,5	218,6	222,8	202,8	215,6	228,6	217,4	224,0
T _{10%} (°C)	236,5	236,5	229,5	236,5	238,8	223,0	232,2	244,2	235,2	239,6
T _{20%} (°C)	262,6	260,1	255,4	262,3	264,6	250,0	257,0	268,2	260,4	265,0
T _{30%} (°C)	284,5	280,3	277,9	284,6	286,4	271,8	279,2	288,6	282,4	286,0
T _{40%} (°C)	303,1	298,0	298,0	303,5	303,8	292,0	298,4	304,8	301,2	303,8
T _{50%} (°C)	318,1	312,5	313,6	318,5	318,4	307,6	314,0	319,6	316,6	319,0
T _{60%} (°C)	334,0	328,3	330,6	334,4	334,2	323,8	330,6	335,4	332,8	334,8
T _{70%} (°C)	353,0	346,3	348,6	353,2	352,8	342,2	348,2	353,8	350,8	352,8
T _{80%} (°C)	373,7	366,7	369,9	373,9	373,2	363,0	370,0	374,2	371,8	373,2
T _{90%} (°C)	402,8	394,7	399,5	403,4	402,6	392,2	399,2	403,2	401,4	402,6
T _{95%} (°C)	426,1	418,1	422,9	426,7	425,4	415,6	422,8	426,2	424,2	425,4
PFE (°C)	481,8	477,1	487,4	483,1	480,4	476,6	487,6	482,2	482,8	483,8

Tabela A.3 - Caracterização Analítica das Amostras de Produtos (cont.)

Corrida	9						10				
	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05
d _{20/40C}	0,8681	0,8626	0,8728	0,8697	0,8668	0,8676	0,8664	0,8575	0,8754	0,8696	0,8668
Teor de Enxofre Total	50,2	20,3	141	76,3	29,6	27,7	55	126	218	77,4	55
Teor de Nitrogênio Total	219	50,1	562	363	153	179	86,4	2,64	112	242	107
Índice de Refração	1,4822	1,4811	1,4902	1,4834	1,4818		1,4802	1,4773	1,4917	1,4824	1,4783
Saturados (%)	66,00	65,8	60,2	64,50	66,4	65,9	69,6	71,5	60,7	66,9	68,7
Monoaromáticos (%)	15,70	15,4	15,7	16,00	15	15,4	14,3	13,1	16	15,3	14,5
Diaromáticos (%)	16,70	16,4	19,5	17,50	16,5	16,7	14,9	13,8	18,5	16,3	15,4
Triaromáticos (%)	1,40	2	3,8	1,60	1,7	1,6	1,0	1,4	4	1,3	1,3
Poliaromáticos (%)	0,30	0,4	0,7	0,30	0,4	0,4	0,2	0,2	0,7	0,2	0,1
Aromáticos Totais (%)	34	34,2	39,8	35,5	33,6	34,1	30,4	28,5	39,3	33,1	31,3
PIE (°C)	142,6	115,3	119,8	142,6	137,0	132,8	137,1	180,8	206,2	157,7	199,4
T _{2%} (°C)	174,0	150,6	158,0	174,3	170,7	170,1	172,9	196,1	219,0	186,1	215,4
T _{5%} (°C)	199,2	183,6	188,2	199,9	196,4	196,8	200,8	210,2	231,5	210,1	229,0
T _{10%} (°C)	219,0	207,8	212,7	219,8	216,7	217,3	224,3	224,8	246,2	230,3	244,9
T _{20%} (°C)	248,8	235,9	242,2	249,4	245,8	246,7	254,5	247,4	267,6	256,8	268,0
T _{30%} (°C)	273,0	260,0	268,6	273,7	271,0	272,0	278,2	266,1	287,2	280,2	288,6
T _{40%} (°C)	297,2	283,4	293,4	297,8	294,8	295,9	299,6	283,3	303,6	300,3	304,8
T _{50%} (°C)	316,9	304,0	313,1	317,4	313,6	315,0	316,3	299,6	318,0	316,6	319,3
T _{60%} (°C)	336,6	322,6	333,0	337,0	333,4	334,7	333,5	314,4	333,1	333,0	334,9
T _{70%} (°C)	358,9	344,8	355,4	359,2	356,2	357,6	352,8	331,9	350,4	351,6	353,3
T _{80%} (°C)	385,2	369,6	381,6	385,8	381,8	383,0	373,8	352,5	371,1	372,5	373,7
T _{90%} (°C)	422,3	404,4	418,7	423,0	418,9	420,4	403,3	380,4	401,2	402,6	403,0
T _{95%} (°C)	448,5	431,6	446,0	448,8	445,4	446,8	426,5	402,9	426,0	426,1	426,3
PFE (°C)	525,1	503,7	519,4	517,3	516,4	518,2	484,3	466,5	505,0	486,1	488,0

Tabela A.3 - Caracterização Analítica das Amostras de Produtos (CONT.)

Corrida	11				12						
	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste01	Teste02	Teste03	Teste04	Teste05	Teste06	Teste07
d _{20/40C}	0,8683	0,8698	0,8731	0,8726	0,8700	0,8671	0,8629	0,8621	0,8675	0,8652	0,8691
Teor de Enxofre Total	118	29,8	75,6	132	149	39,3	4,75	3,74	20,3	6,69	62,5
Teor de Nitrogênio Total	153	152	347	242	416	165	36,6	45,1	192	82,3	301
Índice de Refração	1,4818	1,4846	1,4876	1,4843	1,4832	1,4859	1,4792	1,4806	1,4852	1,4809	1,483
Saturados (%)	67,3	65,4	64,3	66,5	64,2	67,3	70,7	67,1	63,5	68,2	65,4
Monoaromáticos (%)	14,8	15	15,1	15,5	16,1	15,2	14,1	15,2	16	14,9	16,3
Diaromáticos (%)	16	17,3	17,6	16,3	17,8	16	13,7	15,5	17,2	15,2	16,5
Triaromáticos (%)	1,3	2	2,7	1,5	1,6	1,2	1,3	1,9	2,8	1,5	1,5
Poliaromáticos (%)	0,6	0,3	0,3	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,5	0,3	0,2
Aromáticos Totais (%)	32,7	34,6	35,7	33,5	35,8	32,7	29,3	32,9	36,5	31,8	34,6
PIE (°C)	157,8	171,0	172,8	206,2	149,3	144,8	141,0	127,2	129,3	141,0	147,0
T _{2%} (°C)	184,7	194,2	195,5	219,3	178,6	174,1	170,0	158,9	159,5	170,4	177,0
T _{5%} (°C)	208,2	212,0	215,1	232,8	200,5	198,4	195,7	187,9	189,5	196,0	200,0
T _{10%} (°C)	228,6	230,5	232,2	248,8	220,2	218,0	215,7	209,7	211,8	216,4	219,6
T _{20%} (°C)	255,6	255,2	258,0	271,6	249,8	247,4	243,1	237,0	239,8	244,6	249,2
T _{30%} (°C)	278,7	276,8	281,1	291,2	274,1	272,1	268,6	261,9	266,0	269,8	273,4
T _{40%} (°C)	298,3	296,6	300,8	306,2	298,2	296,1	291,9	286,0	290,1	293,2	297,6
T _{50%} (°C)	314,1	311,8	317,2	321,2	317,7	315,6	311,5	307,0	310,4	312,4	317,4
T _{60%} (°C)	331,4	328,0	333,3	337,6	337,8	335,3	332,1	325,0	331,1	332,6	337,4
T _{70%} (°C)	349,8	346,2	351,5	355,4	359,6	358,1	354,4	346,6	352,9	355,2	359,4
T _{80%} (°C)	371,0	366,9	372,0	375,6	386,1	383,8	380,3	371,9	378,7	381,2	385,9
T _{90%} (°C)	401,4	395,4	401,9	404,4	422,8	420,8	416,2	407,6	414,9	417,8	423,0
T _{95%} (°C)	424,8	418,8	425,0	427,4	448,5	446,0	442,3	434,1	441,8	443,8	448,8
PFE (°C)	485,6	477,6	486,6	485,9	515,6	512,1	509,8	502,6	511,3	512,2	516,8

Tabela A.3 - Caracterização Analítica das Amostras de Produtos (CONT.)

Corrida	12 (cont.)							13			
	Teste	Teste08	Teste09	Teste10	Teste11	Teste12	Teste13	Teste14	Teste01	Teste02	Teste03
d _{20/40C}	0,8720	0,8671	0,8668	0,8701	0,8708	0,8631	0,8613	0,8710	0,8684	0,8649	0,8635
Teor de Enxofre Total	225	22,3	17,6	110	197	5,27	4,06	218	50,4	6,24	3,21
Teor de Nitrogênio Total	671	156	155	415	493	34,9	21,6	515	239	67,5	50,9
Índice de Refração	1,4851	1,4819	1,4818	1,4836	1,4842	1,4803	1,4796	1,4841	1,4824	1,4807	1,4819
Saturados (%)	63,4	66,5	66,8	64,7	64,3	69	69,1	63,3	65,5	68	66
Monoaromáticos (%)	16,7	15,3	15,2	16,6	16,6	15,2	15,2	16,3	15,7	14,7	15,4
Diaromáticos (%)	17,3	16,6	16,8	17	17,2	14	13,9	18,3	17	15,5	16,1
Triaromáticos (%)	2,2	1,4	1,1	1,6	1,8	1,6	1,5	1,9	1,4	1,5	2,1
Poliaromáticos (%)	0,3	0,2	0,1	0	0	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3
Aromáticos Totais (%)	36,6	33,5	33,2	35,3	35,7	31	30,9	36,7	34,5	32	34
PIE (°C)	149,9	143,5	142,6	148,7	125,8	113,1	110,7	149,6	145,7	171,1	125,4
T _{2%} (°C)	179,1	173,6	173,0	178,2	157,2	145,0	142,4	178,8	175,5	192,3	159,2
T _{5%} (°C)	201,0	197,9	197,0	200,6	180,8	173,9	170,7	200,6	199,5	208,5	188,8
T _{10%} (°C)	221,1	217,8	217,4	220,2	199,4	195,4	192,7	220,8	219,4	225,6	210,8
T _{20%} (°C)	250,5	247,5	246,3	249,8	214,7	210,0	208,2	250,2	249,0	254,1	237,5
T _{30%} (°C)	275,3	272,4	271,4	274,2	259,5	246,4	239,8	274,6	273,4	277,5	263,5
T _{40%} (°C)	299,8	296,6	295,1	298,4	285,2	274,9	272,5	299,0	297,8	300,5	287,6
T _{50%} (°C)	318,6	316,3	314,1	318,0	303,6	296,2	292,2	318,0	317,8	319,3	306,3
T _{60%} (°C)	339,2	336,1	333,9	338,0	313,8	309,6	307,6	338,4	336,9	338,9	326,5
T _{70%} (°C)	361,1	358,5	356,9	360,0	326,2	321,2	318,7	360,4	359,5	360,5	347,9
T _{80%} (°C)	387,7	384,5	382,5	386,6	342,0	336,3	333,9	386,8	385,6	386,5	373,3
T _{90%} (°C)	424,5	421,7	419,6	423,4	383,2	370,9	366,0	423,4	422,7	423,3	408,9
T _{95%} (°C)	450,2	447,3	445,4	449,4	412,6	402,3	397,3	449,1	448,1	448,5	435,5
PFE (°C)	519,3	514,6	513,2	517,1	488,6	480,5	476,7	517,2	518,0	520,0	504,7

Tabela A.3 - Caracterização Analítica das Amostras de Produtos (CONT.)

Corrida		13 (cont.)								
Teste	Teste05	Teste06	Teste07	Teste08	Teste09	Teste10	Teste11	Teste12	Teste13	Teste14
d _{20/40C}	0,8679	0,8662	0,8698	0,8726	0,8681	0,8689	0,8712	0,8707	0,8635	0,8647
Teor de Enxofre Total	21,1	8,14	76,9	292	23,8	40,6	154	121	5,24	5,97
Teor de Nitrogênio Total	203	117	357	727	228	224	462	418	44,4	61,2
Índice de Refração	1,4853	1,4816	1,4835	1,4857	1,4827	1,4828	1,4838	1,4842	1,4806	1,4807
Saturados (%)	63,6	66,6	64,1	62,2	65,6	65,2	63,4	63,8	67,7	67,2
Monoaromáticos (%)	15,8	14,9	16	16,2	15,4	15,9	16,5	16,4	14,8	14,9
Diaromáticos (%)	17,1	16,2	17,8	18,3	17,1	17,1	17,9	17,9	15,6	15,8
Triaromáticos (%)	2,8	1,8	1,8	2,6	1,6	1,5	1,9	1,8	1,7	1,8
Poliaromáticos (%)	0,6	0,5	0,3	0,6	0,3	0,1	0,3	0,1	0,2	0,4
Aromáticos Totais (%)	36,4	33,4	35,9	37,8	34,4	34,8	36,6	36,2	32,3	32,8
PIE (°C)	130,1	141,9	146,2	148,0	143,3	154,7	149,7	155,9	143,6	145,2
T _{2%} (°C)	161,6	172,5	175,8	177,6	173,1	184,5	179,0	185,4	172,2	174,8
T _{5%} (°C)	191,4	196,3	198,8	200,4	198,2	206,9	201,0	207,4	200,3	200,4
T _{10%} (°C)	212,8	216,4	219,2	220,6	218,0	227,4	221,2	227,9	220,7	221,0
T _{20%} (°C)	240,9	245,2	248,7	250,4	247,1	256,9	250,8	257,5	248,0	249,5
T _{30%} (°C)	266,9	270,5	273,1	275,5	271,4	281,0	275,5	282,4	273,0	274,5
T _{40%} (°C)	291,5	294,0	297,4	300,0	295,5	304,5	300,0	305,8	295,8	297,4
T _{50%} (°C)	311,3	313,0	317,0	318,8	315,0	323,7	318,7	324,7	314,8	316,1
T _{60%} (°C)	331,8	332,8	336,6	339,0	334,3	343,5	339,6	344,6	335,2	336,2
T _{70%} (°C)	353,8	355,7	358,9	360,8	357,1	365,0	362,2	366,1	356,4	357,9
T _{80%} (°C)	380,0	381,5	385,1	387,2	382,9	391,1	389,4	392,3	381,4	383,5
T _{90%} (°C)	416,1	418,4	422,3	423,7	420,0	427,4	427,1	428,4	416,9	419,1
T _{95%} (°C)	442,8	444,4	447,5	449,0	445,4	452,5	453,3	453,4	443,1	444,7
PFE (°C)	512,7	513,7	514,8	515,8	512,5	519,5	529,6	520,2	510,8	512,3

Corrida	14			15			16			17		
Teste	Teste01	Teste02	Teste03	Teste01	Teste02	Teste03	Teste01	Teste02	Teste04	Teste01	Teste02	Teste03
$d_{20/40C}$	0,8698	0,8673	0,8618	0,8724	0,8689	0,8651	0,8709	0,8699	0,8657	0,8712	0,8689	0,8645
Teor de Enxofre Total	151	44,4	7,64	317	387	85	219	201	126	201	92,9	56
Teor de Nitrogênio Total	371	158	33	301	165	15,8	328	121	19,9	417	176	30,6
Índice de Refração	1,483	1,4815	1,4788	1,4837	---	1,4799	---	---	---	1,4837	1,4822	1,4801
Saturados (%)	64,2	65,6	69,7	66,1	66,8	71,6	---	---	---	64,3	66,5	68,9
Monoaromáticos (%)	16,4	15,2	14,4	14	13,4	12,3	---	---	---	16,6	15,2	14,3
Diaromáticos (%)	17,5	16,7	14,2	19,5	19	15,9	---	---	---	16,8	16,4	14,9
Triaromáticos (%)	1,7	1,9	1,3	0,5	0,8	0,2	---	---	---	1,9	1,7	1,5
Poliaromáticos (%)	0,1	0,6	0,4	0	0	0,0	---	---	---	0,5	0,6	0,4
Aromáticos Totais (%)	35,8	34,4	30,3	33,9	33,2	28,4	---	---	---	35,7	33,5	31,1
PIE (°C)	152,8	143,1	132,9	197,0	---	166,5	---	---	---	168,2	166,8	153,4
T _{2%} (°C)	181,5	173,3	164,9	213,5	---	192,0	---	---	---	191,4	190,2	178,2
T _{5%} (°C)	203,5	198,2	191,3	228,5	---	211,5	---	---	---	208,0	206,8	198,2
T _{10%} (°C)	223,3	217,8	211,1	244,5	---	230,0	---	---	---	225,2	223,8	216,6
T _{20%} (°C)	252,6	247,0	237,5	269,5	---	256,0	---	---	---	253,5	252,0	245,2
T _{30%} (°C)	277,1	271,6	264,4	289,5	---	277,5	---	---	---	277,4	275,4	269,6
T _{40%} (°C)	301,0	295,8	288,8	305,5	---	297,0	---	---	---	300,4	298,5	292,5
T _{50%} (°C)	319,6	315,2	309,5	320,5	---	312,5	---	---	---	318,6	317,5	311,4
T _{60%} (°C)	340,2	335,0	331,0	337,0	---	329,0	---	---	---	339,0	337,5	331,8
T _{70%} (°C)	362,1	357,6	353,3	355,5	---	347,0	---	---	---	360,9	359,4	354,1
T _{80%} (°C)	388,5	383,6	379,6	375,5	---	369,0	---	---	---	386,9	385,7	380,2
T _{90%} (°C)	424,8	420,8	415,2	404,5	---	398,5	---	---	---	423,1	422,5	416,5
T _{95%} (°C)	450,2	446,2	441,4	427,0	---	422,0	---	---	---	448,5	448,2	442,9
PFE (°C)	517,0	512,9	509,3	483,0	---	480,0	---	---	---	515,9	517,0	514,0

ANEXO B – RESULTADOS DA ESTIMAÇÃO DE PARÂMETROS

$$\text{Modelo 1: } T_{\text{normHDS}} = a.T + b.t_{\text{form}} + c.t_{\text{mat}} + d.LHSV + e.H2/Hc + f$$

Tabela B.1 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
a	4,3	2,9	-1,4	10,0
b	-5,6	2,7	-10,9	-0,2
c	-5,5	2,9	-11,2	0,2
d	2,8	2,9	-2,9	8,5
e	-8,7	3,0	-14,5	-2,9
f	372	3	366	379

Tabela B.2 - Comparação entre resultados experimentais x previsões do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	364	366	-2
2	365	364	1
3	369	368	1
4	368	369	-1
5	362	363	-1
6	370	368	2
7	364	363	1
8	371	369	2
9	364	362	2
10	364	366	-2
11	362	364	-2
12	366	366	0
13	366	366	0

Tabela B.3 - Matriz de covariância dos parâmetros

	a	b	c	d	e	f
a	8,5E+00	-3,1E-01	-4,3E-03	1,9E-01	-5,0E-02	-4,2E+00
b	-3,1E-01	7,5E+00	3,1E-01	-1,2E-01	-5,2E-02	-3,7E+00
c	-4,3E-03	3,1E-01	8,4E+00	2,7E-01	9,8E-01	-5,1E+00
d	1,9E-01	-1,2E-01	2,7E-01	8,5E+00	-1,7E+00	-3,5E+00
e	-5,0E-02	-5,2E-02	9,8E-01	-1,7E+00	8,8E+00	-4,1E+00
f	-4,2E+00	-3,7E+00	-5,1E+00	-3,5E+00	-4,1E+00	1,1E+01

Tabela B.4 - Matriz de correlação dos parâmetros

	a	b	c	d	e	k
a	1,0E+00	-3,9E-02	-5,0E-04	2,3E-02	-5,8E-03	-4,4E-01
b	-3,9E-02	1,0E+00	3,9E-02	-1,6E-02	-6,4E-03	-4,1E-01
c	-5,0E-04	3,9E-02	1,0E+00	3,2E-02	1,1E-01	-5,3E-01
d	2,3E-02	-1,6E-02	3,2E-02	1,0E+00	-2,0E-01	-3,7E-01
e	-5,8E-03	-6,4E-03	1,1E-01	-2,0E-01	1,0E+00	-4,2E-01
k	-4,4E-01	-4,1E-01	-5,3E-01	-3,7E-01	-4,2E-01	1,0E+00

Modelo 2: $T_{normHDN} = a.T + b.t_{form} + c.t_{mat} + d.LHSV + e.H_2/H_c + f$

Tabela B.5 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
a	16,1	5,0	6,3	25,9
b	0,03	4,7	-9,1	9,2
c	1,5	5,0	-8,2	11,3
d	6,2	5,0	-3,6	15,9
e	-5,7	5,1	-15,7	4,2
k	364	6	353	375

Tabela B.6 - Comparação entre resultados experimentais x predições do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	371	373	-2
2	369	365	4
3	385	381	4
4	370	373	-3
5	369	373	-4
6	374	372	2
7	376	373	3
8	375	376	-1
9	369	370	-2
10	376	375	1
11	371	370	1
12	372	373	-1
13	370	373	-2

Tabela B.7 - Matriz de covariância dos parâmetros

	a	b	c	d	e	f
a	2,5E+01	-9,1E-01	-1,3E-02	5,7E-01	-1,5E-01	-1,2E+01
b	-9,1E-01	2,2E+01	9,0E-01	-3,6E-01	-1,5E-01	-1,1E+01
c	-1,3E-02	9,0E-01	2,5E+01	7,8E-01	2,9E+00	-1,5E+01
d	5,7E-01	-3,6E-01	7,8E-01	2,5E+01	-5,0E+00	-1,0E+01
e	-1,5E-01	-1,5E-01	2,9E+00	-5,0E+00	2,6E+01	-1,2E+01
k	-1,2E+01	-1,1E+01	-1,5E+01	-1,0E+01	-1,2E+01	3,1E+01

Tabela B.8 - Matriz de correlação dos parâmetros

	a	b	c	d	e	k
a	1,0E+00	-3,9E-02	-5,0E-04	2,3E-02	-5,8E-03	-4,4E-01
b	-3,9E-02	1,0E+00	3,9E-02	-1,6E-02	-6,4E-03	-4,1E-01
c	-5,0E-04	3,9E-02	1,0E+00	3,1E-02	1,1E-01	-5,3E-01
d	2,3E-02	-1,6E-02	3,1E-02	1,0E+00	-2,0E-01	-3,7E-01
e	-5,8E-03	-6,4E-03	1,1E-01	-2,0E-01	1,0E+00	-4,2E-01
k	-4,4E-01	-4,1E-01	-5,3E-01	-3,7E-01	-4,2E-01	1,0E+00

Modelo 3: $T_{normHDA} = a.T + b.t_{form} + c.t_{mat} + d.LHSV + e.H2/Hc + f$

Tabela B.9 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
a	17,3	2,6	12,2	22,4
b	3,6	2,4	-1,2	8,3
c	-2,9	2,6	-7,9	2,2
d	9,1	2,6	4,0	14,2
e	1,79	2,64	-3,38	6,95
k	359	3	353	364

Tabela B.10 - Comparação entre resultados experimentais x predições do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	371	373	-2
2	366	365	1
3	383	382	1
4	372	371	1
5	376	375	1
6	375	375	0
7	372	371	1
8	370	372	-2
9	372	374	-3
10	379	378	0
11	369	369	0
12	373	373	0
13	373	373	1

Tabela B.11 - Matriz de covariância dos parâmetros

	a	b	c	d	e	f
a	6,8E+00	-2,5E-01	-3,4E-03	1,5E-01	-4,0E-02	-3,3E+00
b	-2,5E-01	5,9E+00	2,4E-01	-9,8E-02	-4,1E-02	-2,9E+00
c	-3,4E-03	2,4E-01	6,7E+00	2,1E-01	7,8E-01	-4,0E+00
d	1,5E-01	-9,8E-02	2,1E-01	6,7E+00	-1,4E+00	-2,8E+00
e	-4,0E-02	-4,1E-02	7,8E-01	-1,4E+00	6,9E+00	-3,3E+00
f	-3,3E+00	-2,9E+00	-4,0E+00	-2,8E+00	-3,3E+00	8,5E+00

Tabela B.12 - Matriz de correlação dos parâmetros

	a	b	c	d	e	f
a	1,0E+00	-3,9E-02	-5,0E-04	2,3E-02	-5,8E-03	-4,4E-01
b	-3,9E-02	1,0E+00	3,9E-02	-1,6E-02	-6,4E-03	-4,1E-01
c	-5,0E-04	3,9E-02	1,0E+00	3,2E-02	1,1E-01	-5,3E-01
d	2,3E-02	-1,6E-02	3,2E-02	1,0E+00	-2,0E-01	-3,7E-01
e	-5,8E-03	-6,4E-03	1,1E-01	-2,0E-01	1,0E+00	-4,2E-01
f	-4,4E-01	-4,1E-01	-5,3E-01	-3,7E-01	-4,2E-01	1,0E+00

Modelo 4: $T_{desatexp} = a.T + b.t_{form} + c.t_{mat} + d.LHSV + e.H_2/H_c + f$

Tabela B.13 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
a	17,1	3,0	11,2	23,0
b	-2,6	2,8	-8,2	2,9
c	-1,4	4,4	-10,0	7,1
d	2,7	4,7	-6,4	11,9
e	-0,55	3,2	-6,9	5,8
k	367	4	359	374

Tabela B.14 - Comparação entre resultados experimentais x predições do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	375	374	1
2	368	366	2
3	385	383	2
4	375	376	-1
5	372	373	-1
6	375	375	0
8	375	374	1
9	375	374	1
10	375	376	-1
12	372	374	-2
13	372	374	-2

Tabela B.15 - Matriz de covariância dos parâmetros

	a	b	c	d	e	f
a	9,2E+00	-3,4E-01	-5,6E-02	1,3E-01	-4,3E-02	-4,4E+00
b	-3,4E-01	8,1E+00	9,5E-01	-3,2E-01	6,5E-02	-4,2E+00
c	-5,6E-02	9,5E-01	1,9E+01	-2,4E+00	2,9E+00	-9,5E+00
d	1,3E-01	-3,2E-01	-2,4E+00	2,2E+01	-5,0E+00	-8,1E+00
e	-4,3E-02	6,5E-02	2,9E+00	-5,0E+00	1,0E+01	-4,0E+00
k	-4,4E+00	-4,2E+00	-9,5E+00	-8,1E+00	-4,0E+00	1,6E+01

Tabela B.16 - Matriz de correlação dos parâmetros

	a	b	c	d	e	k
a	1,0E+00	-3,9E-02	-4,2E-03	9,4E-03	-4,5E-03	-3,7E-01
b	-3,9E-02	1,0E+00	7,7E-02	-2,4E-02	7,1E-03	-3,8E-01
c	-4,2E-03	7,7E-02	1,0E+00	-1,2E-01	2,1E-01	-5,5E-01
d	9,4E-03	-2,4E-02	-1,2E-01	1,0E+00	-3,3E-01	-4,4E-01
e	-4,5E-03	7,1E-03	2,1E-01	-3,3E-01	1,0E+00	-3,1E-01
k	-3,7E-01	-3,8E-01	-5,5E-01	-4,4E-01	-3,1E-01	1,0E+00

Modelo 5: $T_{normHDA} = a.T + d.LHSV + f$

Tabela B.17 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
a	17,5	2,8	12,1	22,9
d	9,7	2,7	4,4	14,9
k	359,6	2,0	355,7	363,6

Tabela B.18 - Comparação entre resultados experimentais x predições do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	371	373	-2
2	366	365	1
3	383	382	1
4	372	373	-1
5	376	373	3
6	375	373	2
7	372	373	0
8	370	373	-4
9	372	374	-2
10	379	378	1
11	369	369	0
12	373	373	0
13	373	373	1

Tabela B.19 - Matriz de covariância dos parâmetros

	a	d	k
a	7,6E+00	1,6E-01	-3,9E+00
d	1,6E-01	7,2E+00	-3,7E+00
k	-3,9E+00	-3,7E+00	4,1E+00

Tabela B.20 - Matriz de correlação dos parâmetros

	a	d	k
a	1,0E+00	2,1E-02	-7,0E-01
d	2,1E-02	1,0E+00	-6,8E-01
k	-7,0E-01	-6,8E-01	1,0E+00

Modelo 6: $T_{desatexp} = a \cdot T + f$

Tabela B.21 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
a	17	2,5	12	22
k	366	1,4	363	369

Tabela B.22 - Comparação entre resultados experimentais x predições do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	375	374	1
2	368	366	2
3	385	383	2
4	375	374	1
5	372	374	-2
6	375	374	1
8	375	374	1
9	375	374	1
10	375	374	1
12	372	374	-2
13	372	374	-2

Tabela B.23 - Matriz de covariância dos parâmetros

	a	k
a	6,3E+00	3,2E+00
k	-3,2E+00	1,9E+00

Tabela B.24 - Matriz de correlação dos parâmetros

	a	k
a	1,0E+00	-9,2E-01
k	-9,2E-01	1,0E+00

Modelo 7: $T_{desatexp} = a.T + b.T^2 + c$

Tabela B.25 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
a	7	5	-3,2	17,0
b	10	5	0,8	19,3
c	368	2	365	371

Tabela B.26 - Comparação entre resultados experimentais x predições do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	375	374	1
2	368	368	0
3	385	385	0
4	375	374	1
5	372	374	-2
6	375	374	1
8	375	374	1
9	375	374	1
10	375	374	1
12	372	374	-2
13	372	374	-2

Tabela B.27 - Matriz de covariância dos parâmetros

	a	b	c
a	26,6	-22,1	-6,8
b	-22,1	22,1	4,5
c	-6,8	4,5	2,3

Tabela B.28 - Matriz de correlação dos parâmetros

	a	b	c
a	1,0	-0,9	-0,9
b	-0,9	1,0	0,6
c	-0,9	0,6	1,0

Modelo 8: $T_{normHDN} = b \cdot T^2 + c$

Tabela B.29 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
b	17	3	10	23
c	368	1	366	370

Tabela B.30 - Comparação entre resultados experimentais x predições do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	371	372	-1
2	369	368	1
3	385	385	0
4	370	372	-2
5	369	372	-3
6	374	372	2
7	376	372	4
8	375	372	3
9	369	372	-3
10	376	372	4
11	371	372	-2
12	372	372	0
13	370	372	-2

Tabela B.31 - Matriz de covariância dos parâmetros

	b	c
b	1,2E+01	-3,5E+00
c	-3,5E+00	1,6E+00

Tabela B.32 - Matriz de correlação dos parâmetros

	b	c
b	1,00	-0,80
c	-0,80	1,00

Modelo 9: $T_{normHDA} = b \cdot \underline{T}^2 + c$

Tabela B.33 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
b	16	4	8	23
c	369	1	366	371

Tabela B.34 - Comparação entre resultados experimentais x predições do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	371	373	-1
2	366	369	-3
3	383	384	-1
4	372	373	-1
5	376	373	3
6	375	373	3
7	372	373	0
8	370	373	-3
9	372	373	-1
10	379	373	6
11	369	373	-4
12	373	373	1
13	373	373	1

Tabela B.35 - Matriz de covariância dos parâmetros

	b	c
b	13,7	-4,0
c	-4,0	1,8

Tabela B.36 - Matriz de correlação dos parâmetros

	b	c
b	1,00	-0,80
c	-0,80	1,00

Modelo 10: $T_{desatexp} = b \cdot T^2 + c$

Tabela B.37 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
b	16	2	12	20
c	370	1	368	371

Tabela B.38 - Comparação entre resultados experimentais x previsões do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	375	374	1
2	368	370	-2
3	385	386	-1
4	375	374	1
5	372	374	-2
6	375	374	1
8	375	374	1
9	375	374	1
10	375	374	1
12	372	374	-2
13	372	374	-2

Tabela B.39 - Matriz de covariância dos parâmetros

	b	c
B	4,1	-1,2
C	-1,2	0,6

Tabela B.40 - Matriz de correlação dos parâmetros

	b	c
B	1,00	-0,78
C	-0,78	1,00

Modelo 11: $T_{normHDA} = b.T^2 + d.LHSV^2 + c$

Tabela B.41 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
B	16	3	11	21
C	9	3	4	14
K	366	1	364	369

Tabela B.42 - Comparação entre resultados experimentais x predições do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	371	372	-1
2	366	368	-2
3	383	384	-1
4	372	372	0
5	376	372	3
6	375	372	3
7	372	372	0
8	370	372	-3
9	372	373	-1
10	379	379	0
11	369	370	-2
12	373	372	1
13	373	372	2

Tabela B.43 - Matriz de covariância dos parâmetros

	b	d	c
B	7,2	0,3	-2,1
D	0,3	6,9	-2,0
C	-2,1	-2,0	1,5

Tabela B.44 - Matriz de correlação dos parâmetros

	b	c	k
B	1,00	0,04	-0,65
C	0,04	1,00	-0,63
K	-0,65	-0,63	1,00

$$\text{Modelo 12 } T_{\text{normHDA}} = 16.T^2 + d.LHSV^2 + 368$$

Tabela B.45 - Resultados da Estimação dos Parâmetros

Parâmetro	Valor	DP	Limite Inferior	Limite Superior
C	4,4	1,7	1,0	7,8

Tabela B.46 - Comparação entre resultados experimentais x previsões do modelo

Corrida	Experimental	Predição	Resíduo
1	371	373	-2
2	366	369	-3
3	383	385	-2
4	372	373	-1
5	376	373	3
6	375	373	2
7	372	373	-1
8	370	373	-3
9	372	373	-2
10	379	376	2
11	369	372	-4
12	373	373	0
13	373	373	0

**ANEXO C – INFORMAÇÕES OPERACIONAIS E RESULTADOS
ANALÍTICOS DA SEGUNDA E TERCEIRA FASE DE
EXPERIMENTOS**

Tabela C.1 - Caracterização analítica das amostras de carga

CORRIDAS	18	19	20	21	22
$d_{20/40C}$	0,8866	0,8867	0,887	0,8867	0,8866
Teor de Enxofre Total	4752	4760	5177	5405	4932
Teor de Nitrogênio Total	1552	1510	1877	2022	1924
Índice de Refração	1,4982	1,4982	1,4985	1,4983	1,4982
Saturados (%)	59,4	59,6	59,8	59,4	59,6
Monoaromáticos (%)	14	13,8	14	13,9	14
Diaromáticos (%)	20,3	20,3	20,2	20,4	20,2
Triaromáticos (%)	5,1	5	5,1	5,1	5,2
Poliaromáticos (%)	1,2	1,3	0,9	1,3	1
Aromáticos Totais (%)	40,6	40,4	40,2	40,6	40,4
PIE (°C)	137,2	143,3	144,3	140,4	138,8
T _{2%} (°C)	179,8	182,7	182,7	180,4	180,6
T _{5%} (°C)	204,4	206,7	206,2	204,6	204,9
T _{10%} (°C)	225,4	226,7	226,3	225,8	226,0
T _{20%} (°C)	254,5	256,3	255,5	254,6	254,8
T _{30%} (°C)	281,7	284,0	282,9	281,8	282,0
T _{40%} (°C)	304,1	306,1	304,9	304,5	304,4
T _{50%} (°C)	323,5	325,5	324,6	323,8	323,8
T _{60%} (°C)	343,9	345,8	344,9	344,2	344,2
T _{70%} (°C)	364,9	366,9	366,0	365,3	365,3
T _{80%} (°C)	391,4	392,7	392,2	391,8	391,8
T _{90%} (°C)	427,3	427,9	428,0	427,9	427,6
T _{95%} (°C)	452,5	452,7	453,1	453,3	452,8
T _{98%} (°C)	482,5	482,8	483,1	483,6	482,6
PFE (°C)	521,1	522,8	522,0	523,5	520,8

Tabela C.2 – Condições Experimentais

Corrida	18					19						
Teste	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05	Teste 06	
Temperatura (°C)	340	360	380	390	370	340	360	380	390	370	395	
Pressão (kgf/cm ²)	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	
Relacao H2/Hc (NL/L)	701	704	704	701	704	701	702	704	702	702	704	
WHSV (1/h)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	
LHSV (1/h)	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	
Corrida	20						21					
Teste	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05	Teste 06	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05	Teste 06
Temperatura (°C)	340	360	380	417	419	360	340	360	380	420	420	360
Pressão (kgf/cm ²)	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82	82
Relacao H2/Hc (NL/L)	703	704	700	702	152	703	713	713	703	704	152	708
WHSV (1/h)	1,3	1,3	1,3	1,9	1,9	1,3	1,3	1,3	1,3	1,9	1,9	1,3
LHSV (1/h)	1,2	1,2	1,2	1,8	1,8	1,2	1,3	1,3	1,3	1,9	1,9	1,3
Corrida	22											
Teste	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05	Teste 06						
Temperatura (°C)	340	360	380	418	419	360						
Pressão (kgf/cm ²)	82	82	82	82	82	82						
Relacao H2/Hc (NL/L)	693	663	652	717	165	689						
WHSV (1/h)	1,3	1,4	1,4	1,9	1,9	1,3						
LHSV (1/h)	1,1	1,1	1,2	1,6	1,6	1,1						

Tabela C.3 - Caracterização analítica dos produtos

Corrida	18				
Teste	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05
d _{20/40C}	0,8715	0,8691	0,8664	0,8638	0,8686
Teor de Enxofre Total	249	77,4	11,5	7,67	41,8
Teor de Nitrogênio Total	574	324	102	35,5	206
Índice de Refração	1,4845	1,4829	1,4817	1,4806	
Saturados (%)	62,8	64,6	66,6	67,3	64,8
Monoaromáticos (%)	12,6	16,2	15,3	14,9	16,0
Diaromáticos (%)	17,9	17,3	16	15,7	17,1
Triaromáticos (%)	2,2	1,6	1,7	1,8	1,7
Poliaromáticos (%)	0,4	0,2	0,3	0,3	0,4
Aromáticos Totais (%)	37,2	35,4	33,4	32,7	35,2
PIE (°C)	149,9	147,5	141,9	137,3	144,3
T _{2%} (°C)	179,0	177,2	173,0	166,7	173,8
T _{5%} (°C)	200,9	200,5	197,2	195,0	198,8
T _{10%} (°C)	221,1	220,7	217,8	215,2	218,6
T _{20%} (°C)	250,5	250,3	246,9	242,5	247,5
T _{30%} (°C)	275,0	274,7	272,4	267,8	272,2
T _{40%} (°C)	299,2	298,7	295,9	291,0	296,2
T _{50%} (°C)	318,2	318,4	314,8	310,9	315,6
T _{60%} (°C)	338,4	337,9	334,6	331,0	335,2
T _{70%} (°C)	360,2	360,1	357,3	352,8	357,8
T _{80%} (°C)	386,6	386,2	383,0	378,3	383,8
T _{90%} (°C)	423,2	423,1	419,7	414,2	421,4
T _{95%} (°C)	448,9	448,2	445,1	440,9	447,2
PFE (°C)	516,9	515,6	513,2	510,0	515,5

Tabela C.3 - Caracterização analítica dos produtos (CONT.)

Corrida	19					
Teste	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05	Teste 06
d _{20/40C}	0,8728	0,8702	0,8675	0,8651	0,8694	0,8627
Teor de Enxofre Total	400	115	18,7	6,67	55,6	6,61
Teor de Nitrogênio Total	789	428	192	82,6	322	62,2
Índice de Refração						
Saturados (%)	62	63,4	65,4	65,8	64,5	65,8
Monoaromáticos (%)	16,4	16	15,5	15,5	16,1	15,5
Diaromáticos (%)	18,3	18,4	17	16,2	17,1	16,3
Triaromáticos (%)	2,7	1,9	1,8	2,1	2	2,1
Poliaromáticos (%)	0,6	0,3	0,3	0,4	0,3	0,3
Aromáticos Totais (%)	38	36,6	34,6	34,2	35,5	34,2
PIE (°C)	150,3	150,9	144,7	136,9	145,7	153,1
T _{2%} (°C)	179,6	180,9	175,9	166,3	175,8	181,0
T _{5%} (°C)	202,2	203,1	200,2	194,5	200,9	205,9
T _{10%} (°C)	222,4	224,1	220,6	214,8	220,5	226,5
T _{20%} (°C)	252,5	253,9	250,0	241,5	249,9	252,2
T _{30%} (°C)	277,9	278,5	275,1	266,5	274,3	274,3
T _{40%} (°C)	302,1	302,4	298,8	289,8	298,3	294,8
T _{50%} (°C)	320,7	321,5	317,8	309,8	318,0	316,8
T _{60%} (°C)	340,9	341,2	337,1	330,0	337,5	338,5
T _{70%} (°C)	362,8	362,9	359,6	351,7	359,1	360,0
T _{80%} (°C)	389,0	389,0	385,0	377,0	385,1	386,3
T _{90%} (°C)	425,2	425,3	421,4	412,9	422,0	421,7
T _{95%} (°C)	450,2	450,3	446,6	439,8	447,6	448,1
PFE (°C)	517,2	516,9	513,6	508,5	516,2	499,1

Tabela C.3 - Caracterização analítica dos produtos (CONT.)

Corrida	20					
Teste	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05	Teste 06
$d_{20/40C}$	0,8705	0,8674	0,8622	0,8601	0,8665	0,8696
Teor de Enxofre Total	166	31,1	4,52	5,03	12,5	86,2
Teor de Nitrogênio Total	424	131	17,2	17	139	347
Índice de Refração	1,4836	1,4817	1,4793	1,4826	1,4877	1,4835
Saturados (%)	63,7	66,1	68,9	61,6	58,9	64,8
Monoaromáticos (%)	16,5	15,3	14,4	15,9	16,7	16,2
Diaromáticos (%)	17,7	16,8	14,5	18,9	19,9	17,6
Triaromáticos (%)	1,8	1,5	1,6	3,1	3,8	1,4
Poliaromáticos (%)	0,3	0,3	0,5	0,6	0,7	0
Aromáticos Totais (%)	36,3	33,9	31,1	38,4	41,1	35,2
PIE (°C)	150,8	144,4	137,4	116,1	118,4	146,3
T _{2%} (°C)	179,7	174,2	166,9	142,7	144,1	176,9
T _{5%} (°C)	201,2	198,8	194,1	173,6	174,0	200,5
T _{10%} (°C)	221,4	218,4	213,8	200,3	201,5	220,6
T _{20%} (°C)	250,6	247,8	241,3	228,4	231,0	250,0
T _{30%} (°C)	274,8	272,6	266,6	251,6	255,2	274,4
T _{40%} (°C)	299,0	296,6	289,6	273,1	278,9	298,4
T _{50%} (°C)	318,4	316,2	309,8	295,1	301,8	317,7
T _{60%} (°C)	338,4	336,0	330,4	312,7	320,4	337,5
T _{70%} (°C)	360,2	358,4	352,3	332,5	342,5	359,3
T _{80%} (°C)	386,8	384,7	377,9	356,1	368,6	386,0
T _{90%} (°C)	423,7	422,1	413,9	386,5	404,4	423,2
T _{95%} (°C)	449,5	447,8	440,9	411,8	433,1	449,4
PFE (°C)	518,1	517,0	509,7	466,6	508,6	518,6

Tabela C.3 - Caracterização analítica dos produtos (CONT.)

Corrida	21					
Teste	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05	Teste 06
d _{20/40C}	0,8682	0,8641	0,8585	0,859	0,8647	0,8694
Teor de Enxofre Total	59,2	12,0	3,52	3,99	58,3	40
Teor de Nitrogênio Total	222	33,8	3,57	22,8	137	312
Índice de Refração	1,4822	1,4797	1,4779	1,4816	1,4867	1,4832
Saturados (%)	65,7	69	71,1	63,2	60,5	65,6
Monoaromáticos (%)	15,6	14,7	14	15,5	16,6	16,2
Diaromáticos (%)	17	14,4	13,6	18,8	19,2	17
Triaromáticos (%)	1,4	1,3	1,2	2,4	3,2	1,1
Poliaromáticos (%)	0,3	0,6	0,1	0,2	0,5	0
Aromáticos Totais (%)	34,3	31	28,9	36,8	39,5	34,4
PIE (°C)	148,3	142,7	133,2	116	115,4	147
T _{2%} (°C)	177,5	173,3	161,4	140,6	140,1	176,4
T _{5%} (°C)	200,2	196,7	189,0	168,4	167,9	199,9
T _{10%} (°C)	219,9	216,8	209,0	197,0	196,9	219,8
T _{20%} (°C)	249,6	245,6	236,6	225,1	226,5	249,2
T _{30%} (°C)	273,8	270,8	260,9	247,6	250,5	273,4
T _{40%} (°C)	297,9	294,1	284,2	269,0	273,4	297,6
T _{50%} (°C)	317,6	313,2	304,6	289,5	297,4	317,1
T _{60%} (°C)	337,3	333,2	323,9	307,9	318,0	336,8
T _{70%} (°C)	359,6	356,3	346,0	327,8	339,7	359,0
T _{80%} (°C)	385,9	382,0	370,9	351,1	366,1	385,5
T _{90%} (°C)	422,8	418,7	406,5	381,4	402,2	422,8
T _{95%} (°C)	448,4	444,4	433,2	406,4	430,2	448,8
PFE (°C)	517,4	511,5	503,4	466,8	505,8	517,8

Tabela C.3 - Caracterização analítica dos produtos (CONT.)

Corrida	22					
Teste	Teste 01	Teste 02	Teste 03	Teste 04	Teste 05	Teste 06
d _{20/40C}	0,8704	0,8678	0,8636	0,8596	0,8653	0,8706
Teor de Enxofre Total	174	39,8	7,23	5,14	8,83	102
Teor de Nitrogênio Total	513	216	36,6	41,5	204	527
Índice de Refração	1,4836	1,4819	1,4797	1,4814	1,4862	1,4843
Saturados (%)	63,2	66	68,9	61,8	59	63,7
Monoaromáticos (%)	16,4	15,8	14,7	15,3	16,6	16,4
Diaromáticos (%)	18,2	17	15,7	19,6	20	17,7
Triaromáticos (%)	1,7	1,2	0,7	2,7	3,6	1,9
Poliaromáticos (%)	0,4	0,1	0	0,6	0,7	0,4
Aromáticos Totais (%)	36,8	34	31,1	38,2	41	36,3
PIE (°C)	144,9	142	134,1	105	110	143,6
T _{2%} (°C)	178,1	173,8	167,2	138,0	139,8	176,1
T _{5%} (°C)	200,9	198,9	195,7	171,7	172,0	200,4
T _{10%} (°C)	221,3	219,0	216,0	199,9	200,4	220,4
T _{20%} (°C)	250,9	248,4	243,3	228,5	229,4	249,8
T _{30%} (°C)	275,5	272,9	268,7	251,6	253,8	274,0
T _{40%} (°C)	299,6	296,9	292,0	272,9	276,8	298,2
T _{50%} (°C)	318,8	316,4	311,5	294,9	299,7	317,8
T _{60%} (°C)	338,9	335,8	332,0	312,3	319,1	337,6
T _{70%} (°C)	360,9	358,5	354,1	332,1	340,7	359,4
T _{80%} (°C)	387,4	384,6	380,1	355,5	366,1	386,0
T _{90%} (°C)	423,8	421,8	416,3	386,2	402,0	422,9
T _{95%} (°C)	449,3	447,2	442,8	411,9	430,6	448,8
PFE (°C)	517,4	515,0	513,2	472,6	504,4	516,6

ANEXO D - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DESATIVADOS

Embora a caracterização dos catalisadores não seja o foco principal da abordagem adotada neste trabalho, sua realização pode fornecer informações importantes acerca da natureza e da quantidade do coque depositado na superfície dos catalisadores desativados pelo mecanismo de deposição de coque. SAHOO *et al.* (2004) ressaltam que, apesar do progresso no desenvolvimento de novas técnicas analíticas, ainda há lacunas no conhecimento do mecanismo detalhado de formação de coque em catalisadores de HDT devido, em grande parte, às dificuldades associadas à caracterização deste material orgânico insolúvel.

As amostras de catalisadores desativados em plantas piloto e as amostras de catalisador industrial foram caracterizadas avaliando as propriedades texturais, teor, composição e estabilidade térmica do coque formado. Com o objetivo de avaliar o impacto nas propriedades texturais do catalisador, as amostras foram caracterizadas quanto à superfície específica (BET), volume e diâmetro de poros. O teor de coque foi determinado através de duas metodologias analíticas, sendo o teor de carbono orgânico por combustão (LECO) e por análise elementar (CHN). Análises termogravimétricas (TG), em conjunto com a análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC), foram utilizadas para avaliação da estabilidade térmica do material depositado sobre os catalisadores, para identificar seu perfil de perda de massa e reatividade à queima. A composição do coque formado foi caracterizada por Ressonância magnética Nuclear (RMN) de C^{13} em estado sólido. Em algumas amostras selecionadas, também foi realizada a determinação do metalograma por fluorescência de Raios-X Quantitativa (FRX), para avaliar a eventual ocorrência de alterações nos teores de fase ativa associados às condições operacionais empregadas na metodologia de desativação acelerada.

D.1 - PRÉ-TRATAMENTO

Previamente à caracterização, as amostras de catalisadores passaram por uma etapa de pré-tratamento com o objetivo de remover hidrocarbonetos adsorvidos na superfície, que não serão considerados como coque ao longo deste trabalho. Estes

compostos são usualmente resíduos de produtos hidrotratados ou da corrente utilizada como carga de limpeza na etapa de parada da unidade, ainda adsorvidos na superfície do catalisador, mas que não estão associados à perda de atividade catalítica.

A realização do pré-tratamento antes da caracterização é uma prática consagrada na literatura, estando presente em todos os trabalhos que envolvam a caracterização de coque depositado sobre catalisadores de HDT. No entanto, não há consenso sobre a metodologia experimental a ser adotada para sua realização. Tipicamente os tratamentos descritos consistem em duas etapas, iniciados por uma lavagem ou extração em equipamento Soxhlet com adição de um solvente, seguidos por uma etapa de secagem para evaporação dos resíduos deste solvente. Em relação ao solvente, na literatura encontram-se referências sobre a utilização de compostos aromáticos, notadamente xileno ou tolueno (HAUSER *et al.*, 2005, MAITY *et al.*, 2004, DONG *et al.*, 1997, ZEUTHEN *et al.*, 1994 e 1991, WIVEL *et al.*, 1991, MUEGGE E MASSOTH, 1991, CALLEJAS *et al.*, 2001, DE JONG *et al.*, 1991), assim como compostos alifáticos, como hexano ou heptano (VRINAT *et al.*, 2005, GAMEZ *et al.*, 2005, CHU *et al.*, 1996), organoclorados, como o diclorometano (SAHOO *et al.*, 2004, CHU *et al.*, 1996, VAN DOORN *et al.*, 1992), ou ainda tetrahidrofurano (HAUSER *et al.*, 2005, MATSUSHITA *et al.*, 2004).

VAN DOORN E MOULIJN (1993) e FURIMSKY (1979) apontam o diclorometano como o solvente mais indicado para utilização na etapa de pré-tratamento com extração em Soxhlet, apresentando desempenho ligeiramente superior ao do hexano e bastante superior ao do benzeno. Consideram-se como medidas de desempenho a maior quantidade de material extraído e o menor subsequente impacto na caracterização do coque remanescente sobre os catalisadores. Ambos ressaltam que o pré-tratamento é responsável por definir quais compostos serão considerados efetivamente como depósitos de coque na superfície do catalisador. FURIMSKY E MASSOTH (1999) consideram a utilização de compostos alifáticos como adequada para a remoção da fração não asfáltica dos compostos depositados sobre o catalisador e recomenda a utilização de compostos aromáticos nos casos em que se deseja remover os compostos asfálticos. VAN DOORN E MOULIJN (1993) apresentam uma definição de coque como sendo o material carbonáceo residual que permanece sobre o catalisador após a extração. O fato do pré-tratamento estar intrinsecamente ligado aos resultados da caracterização do coque, associado à ausência de uma metodologia padronizada, dificulta a comparação direta dos resultados disponíveis na literatura,

podendo acarretar em interpretações equivocadas. Afinal, de acordo com VAN DOORN E MOULIJN (1993), a utilização de diferentes solventes na extração levará a diferentes teores de coque no catalisador.

FURIMSKY (2007) destaca a abordagem alternativa utilizada recentemente por ALI *et al.*(2006) que utilizaram a técnica de extração com solvente acelerada (ASE). Esta técnica, conduzida em temperaturas superiores ao ponto de ebulição do solvente e sob pressão elevada (10MPa), permite realizar a extração em cerca de cinco minutos, apresentando grande redução de tempo, quando comparada ao longo período necessário para a extração em Soxhlet (4-10 horas).

Com base nas metodologias tradicionais descritas na literatura e procurando reduzir o tempo necessário para a etapa de extração, a fim de permitir a caracterização do grande número de amostras geradas, foi adotada uma metodologia experimental alternativa para realização do pré-tratamento das amostras de catalisadores desativados, como descrito a seguir:

- Extração com solvente:

A amostra de catalisador (20g) era transferida para um funil de decantação, onde se adicionavam 200mL de hexano, utilizado como solvente. Após 3 minutos sob agitação vigorosa, procedia-se à remoção do solvente contaminado. Este procedimento era repetido por quatro vezes, para que o solvente se apresentasse limpo ou com a mesma coloração da lavagem anterior.

- Eliminação do solvente:

Após a extração, a amostra de catalisador era transferida para uma cápsula de porcelana e mantida no interior de uma capela, com sistema de exaustão por cerca de 20 horas, para evaporação do excesso de solvente. Posteriormente efetuava-se o tratamento térmico, conduzido a 250°C em mufla sob atmosfera de N₂ por duas horas.

Posteriormente ao tratamento térmico, as amostras de catalisadores desativados foram enviadas para a caracterização analítica. Assim sendo, apenas os hidrocarbonetos que permaneceram adsorvidos na superfície do catalisador após estas etapas do pré-tratamento foram considerados como coque ao longo da análise e discussão dos resultados da caracterização.

D.2 - PROPRIEDADES TEXTURAIAS

Em termos de caracterização de propriedades texturais, foram realizadas análises de superfície específica, volume de poros e diâmetro médio de poros.

As propriedades texturais das amostras foram determinadas por adsorção de N₂ a -196°C em um instrumento TriStar 3000 V 6.05A da Micromeritics. As amostras foram pré-tratadas a 120°C sob vácuo até a pressão de 50mTorr. Isotermas de adsorção-dessorção foram obtidas variando-se a razão de pressão relativa P/Po entre 0,06 e 0,98. A superfície específica foi calculada utilizando-se a clássica equação de BET na faixa de P/Po de 0,06-0,21. A distribuição de volume de poros na faixa de diâmetros de 20 a 600Å foi determinada através do método BJH (BARRETT, JOYNER E HALENDA, 1951) a partir da isoterma de dessorção. Devido ao fenômeno de histerese para isotermas do tipo IV, características dos catalisadores de HDT, o ramo de dessorção da isoterma de nitrogênio é preferencialmente utilizado para o cálculo da distribuição de volume de poros (TEIXEIRA *et al.*, 2001). O diâmetro médio de poro foi calculado como $4V/A$, tanto a partir da isoterma de dessorção BJH quanto da isoterma de adsorção BET, onde V é o volume de poros específico e A é a superfície específica. Os erros analíticos associados à utilização desta metodologia em materiais suportados em alumina são de $\pm 3\%$ para a superfície específica BET, $\pm 4\%$ para o volume de poros e $\pm 7\%$ para o diâmetro de poros.

Foram submetidas à caracterização as amostras de catalisadores desativados em plantas piloto obtidas na primeira fase de experimentos, as amostras de catalisadores desativados industrialmente e uma amostra do catalisador de referência virgem. Os resultados da caracterização de propriedades texturais são apresentados na Tabela D.1 As amostras geradas em plantas piloto estão identificadas pelo número correspondente à corrida experimental de desativação acelerada.

Na Figura D.1 são apresentadas as isotermas de adsorção-dessorção, com seus formatos do tipo IV, obtidas para as amostras de catalisador virgem e para as amostras de catalisadores desativados nas corridas realizadas no ponto central do planejamento de experimentos (1, 12 e 13). Nas Figuras D.2 e D.3, as variações nas áreas superficiais e volume de poros são apresentadas de forma relativa, comparando-se os resultados das amostras desativadas com os resultados do catalisador virgem. A relação entre a superfície específica BET do catalisador desativado e do catalisador virgem foi denominada de superfície específica residual. Analogamente, foi definido o volume de

poros residual. Na Figura D.4 são apresentados apenas os perfis de distribuição de tamanho de poros de algumas amostras selecionadas, para facilitar a comparação dos resultados, com amostras do catalisador virgem, dos catalisadores desativados industrialmente, das corridas 1, 12 e 13 (réplicas no ponto central) e da corrida 3 (que apresentou a maior perda de atividade catalítica).

Tabela D.1 - Resumo dos resultados de caracterização das propriedades texturais.

Amostra	Superfície específica (m ² /g)		Volume de poros (cm ³ /g) Dessorção BJH	Diâmetro médio (Å)	
	Adsorção BET	Dessorção BJH		Adsorção BET	Dessorção BJH
virgem	192	252	0,50	101	80
1	131	150	0,32	93	85
2	117	138	0,30	98	86
3	96	109	0,24	96	88
4	114	128	0,26	88	81
5	---	---	---	---	---
6	---	---	---	---	---
7	126	130	0,26	83	81
8	125	151	0,32	90	85
9	127	134	0,28	99	83
10	120	125	0,28	91	89
11	121	128	0,27	93	85
12	129	144	0,32	95	88
13	134	140	0,29	76	83
18(IND1)	155	171	0,38	---	90
19(IND2)	135	148	0,30	---	81

Os resultados de caracterização das propriedades texturais, conforme esperado, revelam que em todas as amostras submetidas à desativação foi observada uma redução significativa nos valores de superfície específica e de volume total de poros, quando comparados ao catalisador virgem, devido à presença de coque na superfície destes catalisadores. Os resultados indicam que a metodologia de desativação acelerada foi responsável por uma redução entre 30 e 50% da superfície específica dos catalisadores. A observação da Figura D.2 permite verificar que na corrida 3 houve uma redução de 50% na superfície específica BET, enquanto nas demais corridas a redução ficou entre 30 e 40%. Estes resultados indicam que a temperatura da etapa de desativação acelerada foi a principal variável operacional a afetar a superfície específica. Em relação ao volume de poros, foi obtida uma redução entre 40 a 50% comparativamente ao do catalisador virgem. Estes resultados são ligeiramente superiores aos obtidos por

FONSECA *et al.* (1996a e 1996b), que verificaram perdas de 20 a 30% do volume de poros do catalisador após cinco a oito dias de operação. Novamente, a amostra da corrida 3 foi a que apresentou a maior redução, sendo a única superior a 50%. No entanto, a diferença para as demais amostras se revelou inferior à obtida na redução da superfície específica.

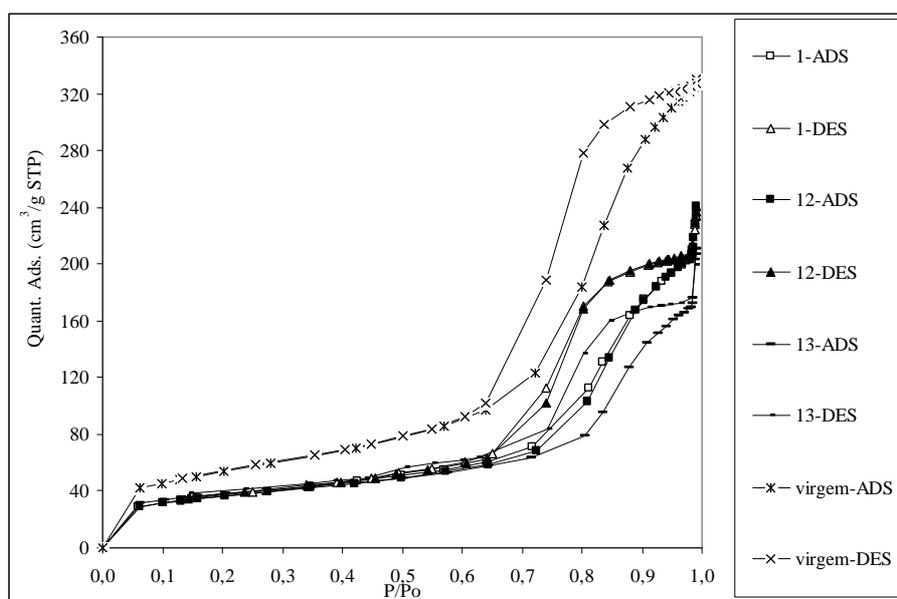


Figura D.1 – Isothermas de adsorção-dessorção obtidas para o catalisador virgem e para as amostras de catalisadores desativados geradas nas corridas 1, 12 e 13.

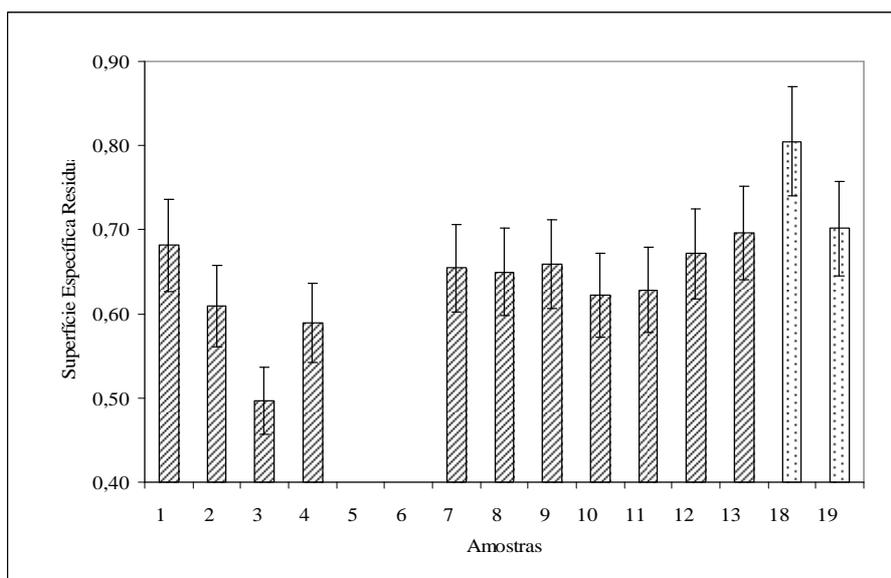


Figura D.2 - Redução relativa na superfície específica BET para os catalisadores desativados.

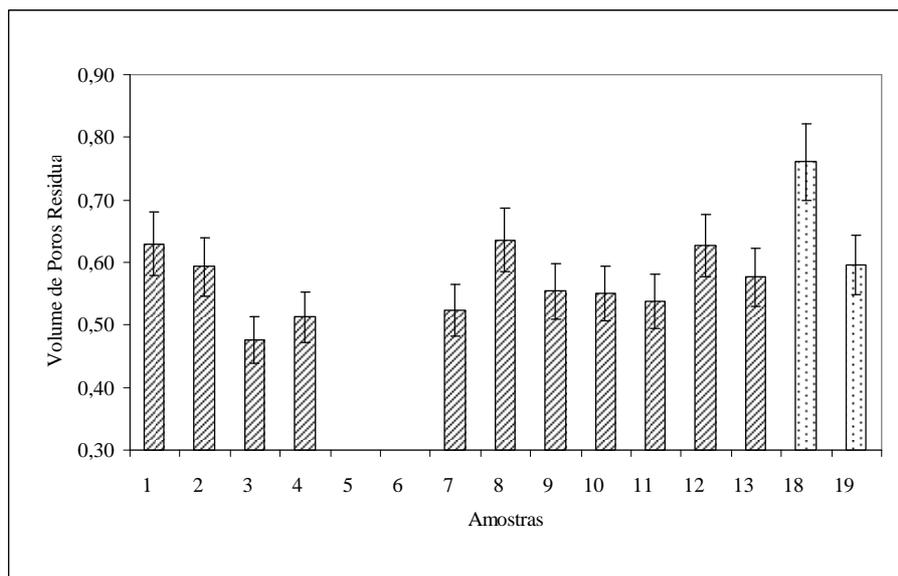


Figura D.3 - Redução relativa no volume de poros para os catalisadores desativados.

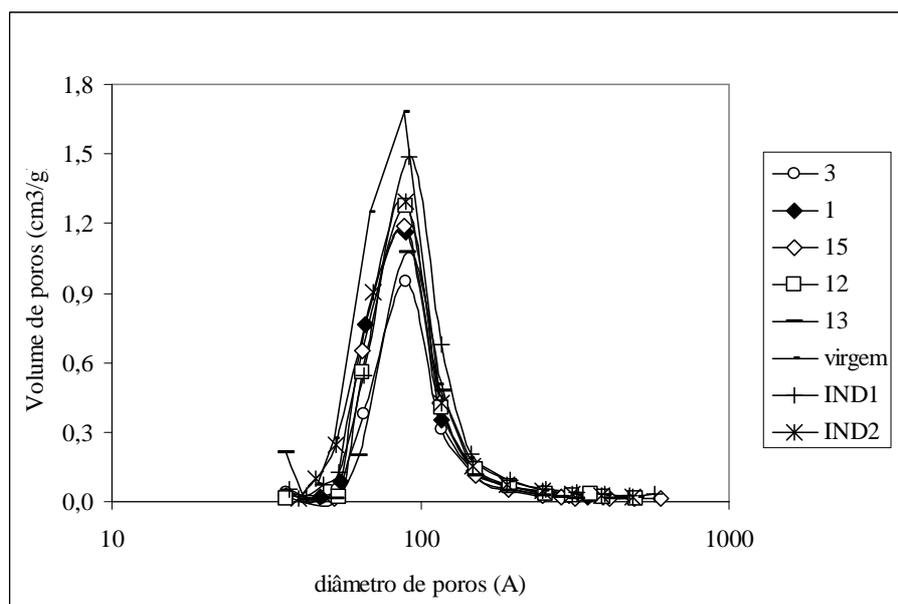


Figura D.4 – Perfis de distribuição de tamanho de poros para amostras selecionadas.

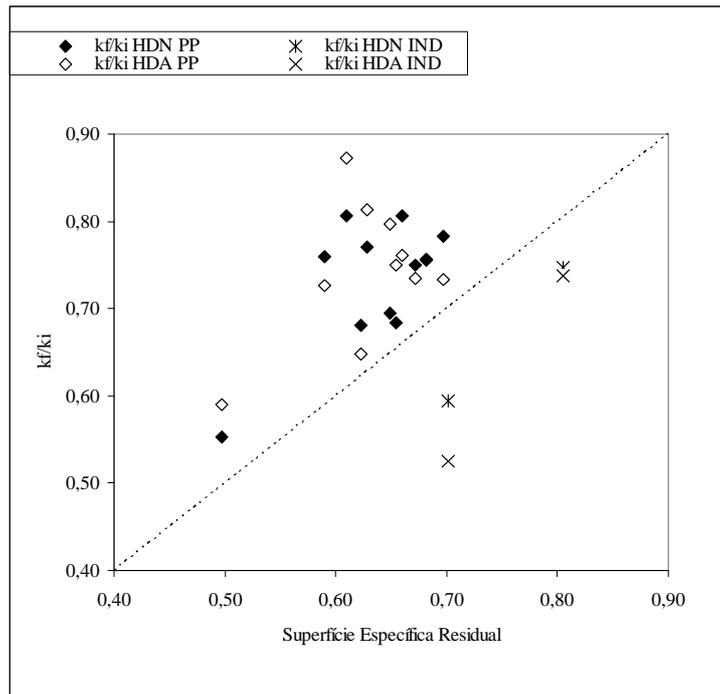
A caracterização das amostras de catalisadores desativados industrialmente indica reduções da superfície específica e do volume de poros ligeiramente inferiores às obtidas em plantas piloto para a amostra IND1, enquanto a amostra IND2 apresentou resultados próximos aos menores valores obtidos na desativação acelerada. Estas variações não apresentam correlação com os níveis de perdas de atividade apresentados

para estas amostras, notadamente para a amostra IND2, que apresentou elevada perda de atividade catalítica.

Os perfis de distribuição de tamanho de poros apresentados na Figura D.4 revelam que não há deslocamento significativo do pico de máximo e que, para os catalisadores desativados, verifica-se uma diminuição na área dos picos, correspondente à redução no volume de poros. Em relação ao diâmetro médio de poro, as informações apresentadas na Tabela D.1 parecem confirmar a não ocorrência de variações significativas na distribuição do tamanho de poros. O diâmetro médio de poro calculado pela adsorção BET apresenta uma tendência de redução, coerente com a deposição de coque no interior dos poros do catalisador. Por sua vez, o cálculo a partir da isoterma de dessorção BJH aponta uma tendência de acréscimo no diâmetro médio, que poderia ser associada ao tamponamento dos poros de menor diâmetro pela deposição de coque, o que não seria esperado para os catalisadores de HDT. No entanto, os valores não podem ser considerados estatisticamente distintos, estando dentro da faixa de erro associada ao resultado ($\pm 7\%$), com exceção dos outliers identificados nas amostras 7 e 13.

Para as amostras desativadas industrialmente, verifica-se que ambas apresentam a mesma distribuição de tamanho de poros das amostras desativadas em plantas piloto, aparentando, como exposto anteriormente, uma menor redução no volume de poros. Em relação ao diâmetro médio de poro, os valores determinados para estas amostras apresentam-se dentro do limite de erro da metodologia, não podendo ser consideradas estatisticamente distintas.

A Figura D.5 foi elaborada com o intuito de avaliar a existência de correlações entre as variações na superfície específica das amostras de catalisadores desativados e suas perdas de atividade para as reações de HDN e HDA. A reação de HDS não foi considerada, porque são mostradas amostras geradas na primeira fase de experimentos em plantas piloto, na qual grande parte dos experimentos foi realizada sem retificação em linha. Para efeito de comparação, também estão representadas as amostras desativadas industrialmente.



Figuras D.5 – Relações entre a redução de superfície específica e a perda de atividade catalítica.

A observação da Figura D.5 indica não ser possível obter uma correlação entre a variação na superfície específica e a perda de atividade catalítica, devido à grande dispersão dos pontos situados na região que compreende perdas de 20 a 30% de atividade e 30 a 40% de superfície específica. No entanto, é possível notar uma sensível diferença de comportamento entre as amostras geradas na corrida 3 e as demais amostras geradas em plantas piloto, o que corrobora o efeito da temperatura de desativação acelerada como principal variável na metodologia de desativação acelerada.

Adicionalmente, pode-se verificar que a metodologia de desativação acelerada leva à deposição de coque, aparentemente, de forma preferencial sobre o suporte, visto que as perdas de atividade são ligeiramente inferiores às reduções nas áreas superficial. No entanto, os resultados das amostras de catalisadores desativados industrialmente apresentam uma tendência contrária, revelando uma perda de atividade superior à redução na superfície específica, especialmente para a amostra IND2. Este comportamento parece ser resultado da ação de outros mecanismos de desativação conjuntamente à deposição de coque, decorrentes de características intrínsecas da operação das unidades industriais, como exposto anteriormente.

D.3 - TEOR DE COQUE

O teor de coque foi determinado através de duas metodologias analíticas: teor de carbono orgânico por combustão total da amostra em analisador LECO (C LECO) e análise elementar (C CHN), conforme apresentadas resumidamente a seguir.

- Teor de carbono orgânico utilizando equipamento LECO CS-230 (C LECO):

Trata-se de um analisador microprocessado, controlado por software próprio, para a determinação quantitativa de carbono orgânico e enxofre em materiais inorgânicos. Utiliza um forno de indução e mede o teor de carbono e enxofre por absorção de infravermelho. A presença de materiais indutivos (mediante a adição de limalha de ferro à amostra de catalisador) associada ao campo magnético de alta frequência do forno, em presença de um ambiente com excesso de oxigênio, garante uma combustão total da amostra e conseqüentemente a geração de CO₂ e SO₂. De forma a garantir que todo carbono esteja sob a forma de CO₂ e não parcialmente como CO, este fluxo passa antes da detecção por um conversor catalítico. Os gases de combustão são carreados pela corrente gasosa, passando inicialmente pela célula de enxofre e posteriormente pela célula de carbono.

- Determinação do teor de carbono por análise elementar (C CHN):

Esta metodologia foi desenvolvida com base no método ASTM D-5291 (1992). O método consiste na combustão da amostra em elevada temperatura e atmosfera de oxigênio, acarretando na conversão do material em CO₂, vapor d'água e N₂. Os gases são levados para uma câmara de mistura e posteriormente para uma coluna cromatográfica aquecida, sendo separados em função do seu tempo de retenção e detectados por um detector de condutividade térmica. As análises foram realizadas no equipamento Perkin Elmer 2400 série II.

Os teores de coque determinados a partir de cada metodologia são apresentados na Tabela D.2. Nesta tabela, deve-se atentar para um ponto específico relacionado às informações das corridas 18 e 19, envolvendo a caracterização das amostras do catalisador de referência desativado industrialmente. As amostras oriundas do descarregamento do reator industrial foram pré-tratadas e enviadas para a caracterização, sendo identificadas como IND1 e IND2. No entanto, as amostras

desativadas industrialmente foram utilizadas nos carregamentos dos reatores das corridas 18 e 19 na mesma condição em que foram retiradas da unidade industrial; ou seja, sem a realização do pré-tratamento, a fim de reproduzir o estado em que estas se encontravam ao término da campanha industrial. Estas amostras são identificadas na Tabela D.2 com a notação “sem tratar”.

Tabela D.2.- Teores de coque e análise elementar dos catalisadores desativados

amostra	C LECO (%m)	S LECO (%m)	C CHN (%m)	H CHN (%m)	N CHN (%m)
1	4,9	1,6	4,4	2,2	<0,3
2	3,5	1,8	3,3	2,4	<0,3
3	5,5	1,8	5,6	1,7	<0,3
4	4,2	1,6	3,8	2,4	<0,3
5	4,7	1,4	4,5	2,7	<0,3
6	3,6	1,5	3,5	2,6	<0,3
7	3,9	1,5	3,8	2,7	<0,3
8	4,1	1,5	3,7	2,2	<0,3
9	4,4	2,7	4,7	1,7	<0,3
10	4,2	1,4	4,4	2,4	<0,3
11	4,5	1,5	4,1	2,4	<0,3
12	4,6	2,0	4,5	2,5	<0,3
13	4,6	2,4	4,4	2,2	<0,3
18 (IND1)	3,2	1,9	3,3	1,5	< 0,3
18 (sem tratar)	13,3	---	12,6	2,3	< 0,3
19 (IND2)	2,7	2,3	3,0	1,3	< 0,3
19 (sem tratar)	12,0	---	11,0	1,7	< 0,3
20	6,2	2,9	6,2	1,8	< 0,3
21	6,3	2,8	6,5	2,3	< 0,3
22	5,8	2,6	6,0	2,4	< 0,3

Os resultados apresentados na Tabela D.2 indicam teores de coque entre 2,7 e 6,5%, coerentes com os valores reportados na literatura para catalisadores de HDT de destilados médios, que variam entre 5-10% em função das condições operacionais (SAHOO *et al.*, 2004, WIVEL *et al.*, 1991). A partir destes resultados podem ser traçadas comparações entre as metodologias analíticas utilizadas para caracterização do teor de coque depositado na superfície dos catalisadores desativados (considerando-se apenas as amostras submetidas ao pré-tratamento). Na Figura D.6.verifica-se que há uma excelente correlação linear entre os teores de carbono determinados pela metodologia utilizando LECO e análise elementar. Nesta correlação, as amostras obtidas em plantas piloto e na escala industrial podem ser consideradas de forma conjunta, sem interferir na qualidade do ajuste do modelo.

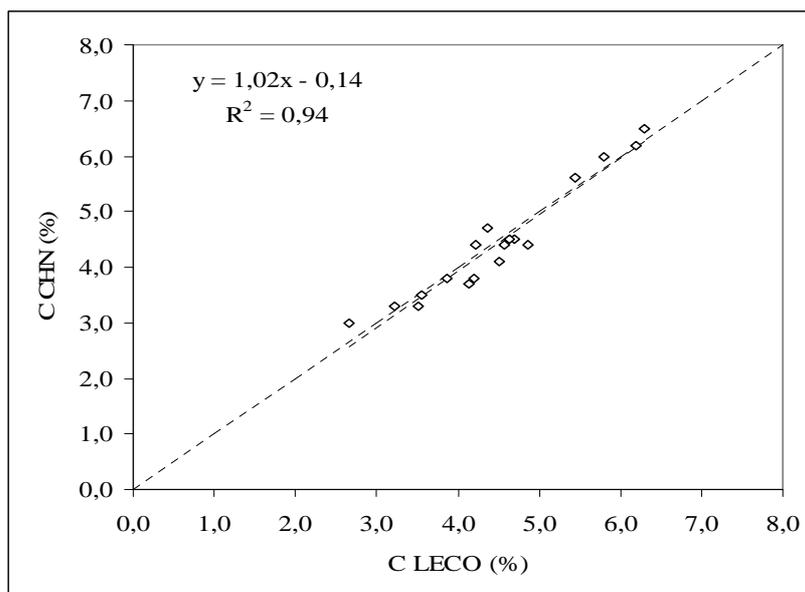


Figura D.6 – Correlação entre os teores de carbono determinados pelas metodologias LECO e CHN.

Em relação aos efeitos das variáveis operacionais sobre os teores de carbono, as informações apresentadas na Tabela D.2 e Figura D.6 permitem observar que as corridas 3, 20, 21 e 22, cujas etapas de desativação acelerada foram conduzidas em 420°C apresentaram teores de coque LECO e CHN acima de 5%, significativamente superiores aos obtidos para as demais amostras. Já a corrida 2, cuja etapa de desativação acelerada foi conduzida a 380°C, apresentou os menores teores de coque LECO e CHN dentre as amostras desativadas em plantas piloto. Desta forma, verifica-se que a temperatura de desativação acelerada apresentou elevada correlação com os teores de coque depositados nos catalisadores desativados em plantas piloto, conforme pode ser observado na Figura D.7.

Assim como verificado anteriormente na análise das propriedades texturais, nota-se que os resultados correspondentes às corridas cuja etapa de desativação acelerada foi conduzida a 420°C formam um grupo segregado dos anteriores. A correspondência entre os resultados de variação na superfície específica e os teores de coque depositados na superfície do catalisador para os experimentos da primeira etapa pode ser verificada na Figura D.8. Observa-se que não foi possível obter uma correlação entre os resultados destas propriedades.

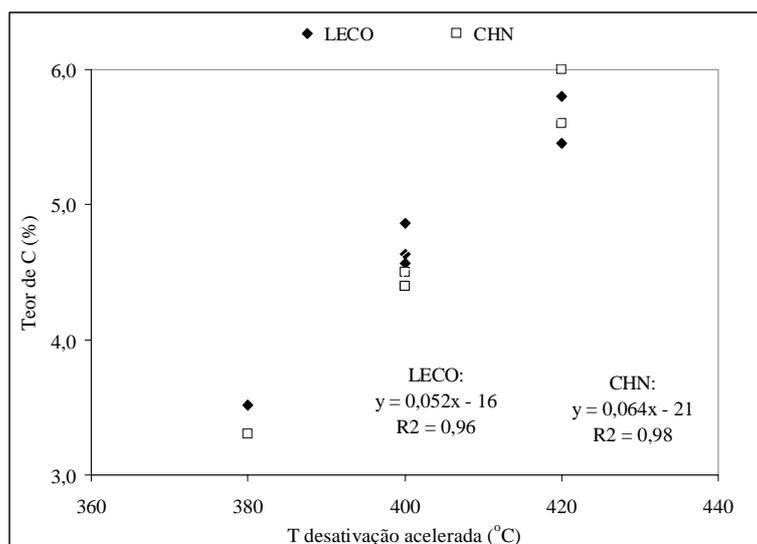


Figura D.7 – Correlação entre o teor de coque depositado na superfície dos catalisadores desativados e a temperatura da etapa de desativação acelerada.

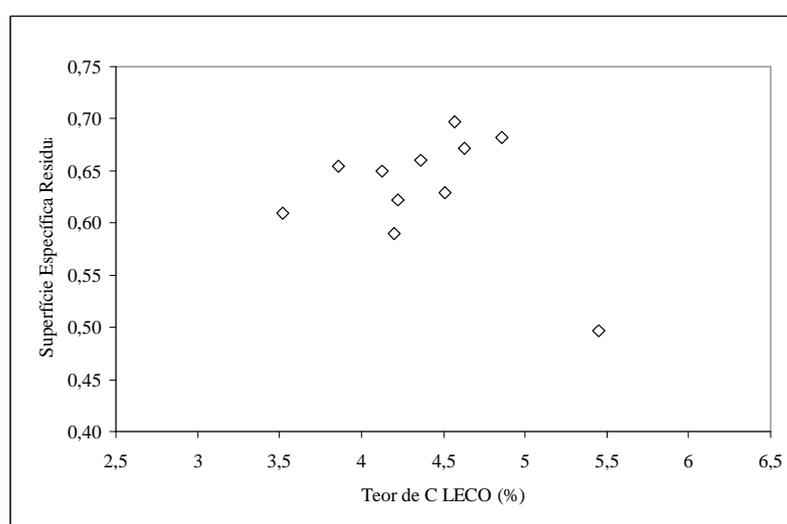


Figura D.8 –Variação na superfície específica x teor de coque depositado sobre a superfície dos catalisadores desativados gerados na primeira fase de experimentos.

Os resultados dos teores de carbono LECO e CHN permitem avaliar também a contribuição do tempo da fase de formação da etapa de desativação acelerada para a efetiva deposição de coque na superfície do catalisador. Conforme apresentado na Figura D.9, verifica-se apenas uma fraca correlação entre a duração da fase de formação e o teor de coque depositado na superfície do catalisador. Os resultados apontam uma elevação sensível do teor de coque ao alterar a duração de 24 para 48 horas; no entanto, esta tendência não se repete com o prolongamento por 72 horas. Desta forma, verifica-se que o tempo ideal para duração desta etapa parece ser de 48 horas.

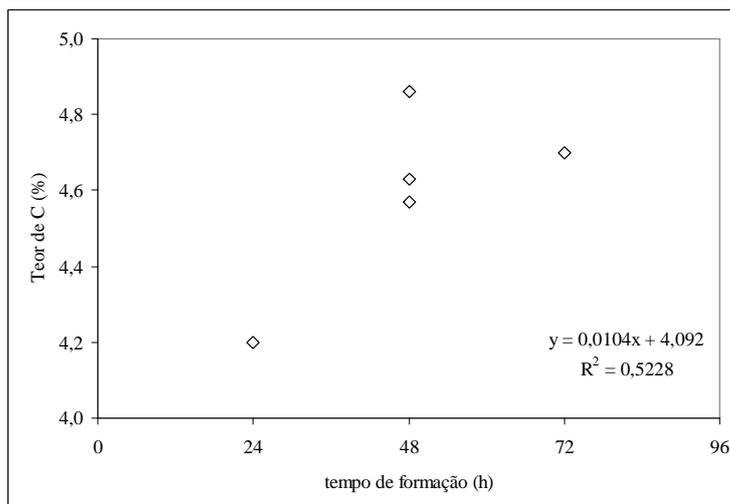


Figura D.9 – Efeito do tempo da fase de formação da etapa de desativação acelerada no teor de coque depositado na superfície dos catalisadores

Em relação às amostras de catalisadores desativados industrialmente é possível observar que o pré-tratamento foi responsável por reduzir substancialmente o teor de coque. A comparação dos resultados indica a diminuição de teores originalmente superiores a 12% (amostras sem tratar) para cerca de 3% de carbono orgânico (o qual se convencionou denominar de coque ao longo do trabalho).

A comparação dos resultados apresentados na Tabela D.2 revela que o teor de coque da amostra IND1 foi semelhante aos menores teores obtidos através da aplicação da metodologia de desativação acelerada. Este resultado é coerente com o comportamento em termos de perda de atividade catalítica observado anteriormente para esta amostra industrial. Já a amostra IND2 apresentou os menores teores de coque dentre todas as amostras caracterizadas, com o valor determinado pela análise elementar podendo ser considerado igual apenas aos obtidos na corrida 2 e na amostra IND1. Este resultado não apresenta correlação com as informações obtidas anteriormente de perda de atividade catalítica, pois a amostra IND2 apresentou uma elevada perda de atividade catalítica (da ordem de 50%), similar às maiores perdas obtidas pela desativação acelerada. Esta observação reforça os comentários tecidos ao longo da análise e discussão dos resultados da segunda fase de experimentos, quando se destacou que no decorrer de uma campanha industrial, em função do posicionamento relativo no interior do reator e do histórico operacional da unidade industrial, a atividade pode ser impactada por outros fatores além do teor de coque depositado sobre o catalisador.

Na tentativa de correlacionar os teores de carbono à perda de atividade catalítica para as reações de HDN e HDA foram elaboradas as Figuras D.10 e D.11. Nestas figuras são apresentadas as correlações entre os teores de coque obtidos para as amostras desativadas em escala piloto (catalisador de referência e catalisadores comerciais) e as perdas de atividade catalítica (representadas pela relação entre as constantes cinéticas aparentes final e inicial). A reação de HDS foi excluída da análise por causa do elevado número de pontos obtidos em corridas realizadas sem a retificação em linha. Os pontos correspondentes às amostras desativadas industrialmente são apresentados apenas para comparação visual dos resultados, não tendo sido considerados na correlação. Adicionalmente, foi incluído na correlação o resultado obtido para uma amostra do catalisador de referência caracterizada após a etapa de atividade catalítica inicial (1,8% m; $k_f/k_i=1,0$).

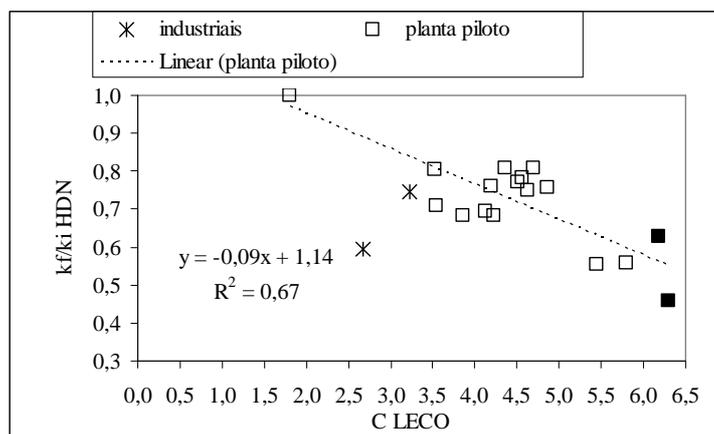


Figura D.10 – Correlação entre o teor de coque e a perda de atividade para reação de HDN

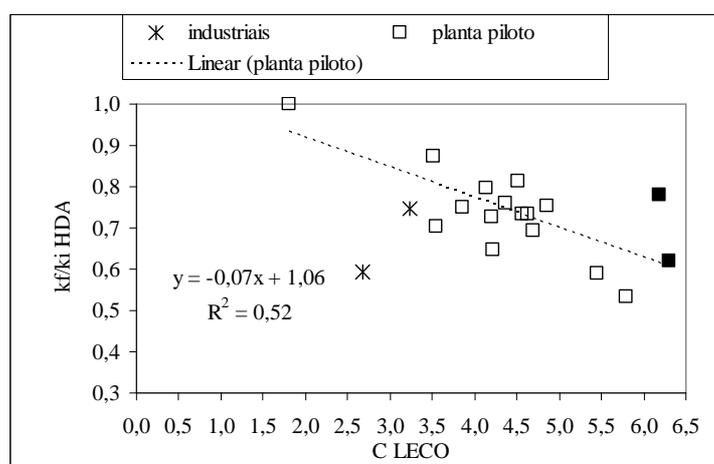


Figura D.11 – Correlação entre o teor de coque e a perda de atividade para reação de HDA.

A observação das Figuras D.10 e D.11 indicam a existência de uma correlação entre as perdas de atividade e os teores de coque depositados sobre a superfície do

catalisador. Para a reação de HDA, a inclusão dos resultados das amostras de catalisadores comerciais causa uma diminuição na qualidade do ajuste (pois apresentaram quedas de atividades mais baixas que o catalisador de referência, apesar dos teores de coque superiores). Cabe notar que considerando apenas os resultados para o catalisador de referência, a qualidade do ajuste seria similar à obtida para a reação de HDN (dado pela reta $y = -0,10x + 1,18$ e coeficiente de correlação $R^2 = 0,71$). A partir do valor correspondente ao teor de coque obtido para a amostra que não foi submetida à desativação, observa-se uma perda de cerca de 10% da atividade catalítica para cada 1% de coque depositado adicionalmente sobre a superfície do catalisador. A dispersão dos resultados, devido aos erros analíticos, erros experimentais e a concentração dos pontos em uma região de baixos teores de coque podem contribuir para não se obter um elevado coeficiente de correlação.

Uma análise simplificada para a reação de HDS, considerando apenas as corridas em que houve retificação em linha para o catalisador de referência (9,12,13 e 22), apresenta panorama similar ao obtido para as reações de HDN e HDA, conforme pode ser verificado na Figura D.12. Neste caso, a menor dispersão deste subconjunto de pontos, favorece a obtenção de um coeficiente de correlação alto. Adicionalmente pode ser observado que a inclusão dos resultados dos catalisadores comerciais não afeta a qualidade do ajuste. Para a reação de HDS observa-se um comportamento semelhante ao observado para as reações de HDN e HDA, com perda de cerca de 10% da atividade inicial para cada 1% de coque depositado sobre a superfície do catalisador em adição ao teor de coque obtido para a amostra que não foi submetida à desativação acelerada.

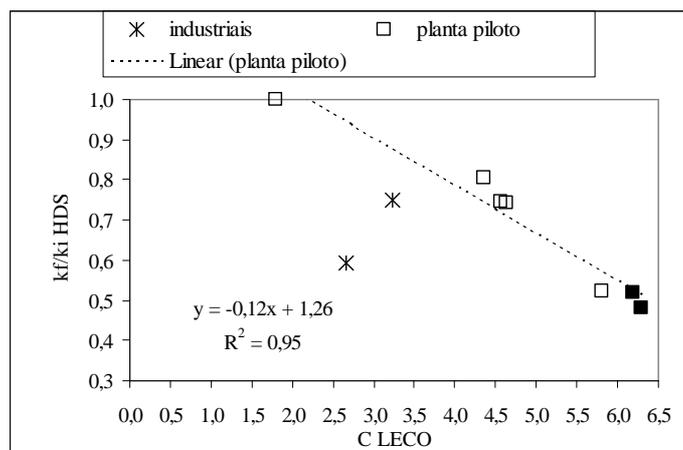


Figura D.12 – Correlação entre o teor de coque e a perda de atividade para reação de HDS.

Considerando-se as amostras desativadas industrialmente, a partir das Figuras D.10 a D.12, pode ser observado que a amostra IND1, após o pré-tratamento, apresentou comportamento similar ao das amostras desativadas em plantas piloto. No entanto, a amostra IND2, apesar do reduzido teor de coque, apresentou perdas de atividade elevadas na avaliação em planta piloto, antes de passar pelo pré-tratamento. Novamente, estas observações reforçam a distinção entre a caracterização das amostras desativadas industrialmente. Adicionalmente, o comportamento da perda de atividade em função do teor de coque indica que, para a amostra IND1, de modo semelhante ao das amostras geradas em plantas piloto, aparentemente apenas a desativação por deposição de coque contribuiu de forma significativa para sua desativação. No entanto, para a amostra IND2, a elevada perda de atividade catalítica indica que outros fatores, além do teor de coque depositado sobre sua superfície após o pré-tratamento, contribuíram para a perda de atividade. Estes fatores podem estar associados à composição do coque, à parcela de material depositado originalmente e que foi removida com a realização do pré-tratamento ou ainda à manifestação de outros mecanismos de desativação ao longo da campanha industrial, que eventualmente possam ter afetado às partículas de catalisador posicionadas na região do leito industrial de onde esta amostra foi retirada.

Analisando-se o comportamento das amostras de catalisadores comerciais, a observação das Figuras D.10 a D.12 permitem identificar que, embora as amostras dos catalisadores comerciais possuam teores de coque iguais, o catalisador COMB apresentou perdas de atividade significativamente superiores ao catalisador COMA.

Estes comportamentos distintos pode ser resultado do desenvolvimento tecnológico associado à formulação destes catalisadores que permite que os sítios catalíticos responsáveis pelas reações de hidrogenação mantenham-se ativos, mesmo na presença de coque depositado na superfície do catalisador. Na literatura encontram-se modelos que descrevem este tipo de comportamento, a partir da hipótese de que a elevada atividade de hidrogenação faria com que os sítios ativos ficassem protegidos da formação de coque sobre a sua superfície, o qual seria depositado apenas na superfície do suporte (RICHARDSON *et al.*, 1996).

D.4 - COMPOSIÇÃO DO COQUE

D.4.1 - Análise Elementar (CHN)

Os resultados da análise elementar podem fornecer informações importantes acerca da composição do coque depositado sobre a superfície dos catalisadores a partir da avaliação da relação entre a quantidade de hidrogênio e de carbono (H/C) presentes em cada amostra. Estudos na literatura apontam valores típicos da relação H/C entre 0,3 e 1,0 para o coque depositado sobre a superfície de catalisadores (BARTHOLOMEW, 2001, GUALDA E KASZTELAN, 1996, FONSECA *et al.*, 1996). Quanto menor a relação H/C, maior o número de insaturações presentes na estrutura do coque, conseqüente da ocorrência de reações de desidrogenação dos depósitos de carbono, formando moléculas condensadas e um coque “envelhecido”(GUALDA E KASZTELAN, 1996, FONSECA *et al.*, 1996a e 1996b). Na Tabela D.3 são apresentadas as relações H/C determinadas a partir dos resultados da análise elementar CHN reportados anteriormente na Tabela D.2. As relações são apresentadas inicialmente em função das massas de cada elemento e depois em função do número de átomos.

Tabela D.3 – Relações entre as quantidades de hidrogênio e carbono presentes no coque depositado sobre a superfície dos catalisadores desativados segundo os resultados da análise elementar.

amostra	Rel H/C (gH/gC)	Rel H/C (nH/nC)	amostra	Rel H/C (gH/gC)	Rel H/C (nH/nC)
1	0,50	6,0	11	0,59	7,0
2	0,73	8,7	12	0,56	6,7
3	0,30	3,6	13	0,50	6,0
4	0,63	7,6	18 (IND1)	0,45	5,5
5	0,60	7,2	18 (sem tratar)	0,18	2,2
6	0,74	8,9	19 (IND2)	0,43	5,2
7	0,71	8,5	19 (sem tratar)	0,15	1,9
8	0,59	7,1	20	0,29	3,5
9	0,36	4,3	21	0,35	4,2
10	0,55	6,5	22	0,40	4,8

A observação dos resultados da Tabela D.3 indica que foram determinados teores muito elevados de hidrogênio, decorrentes da presença de água e de grupos OH, SH e

NH no material depositado sobre a superfície do catalisador. Como é impossível distinguir o hidrogênio ligado aos átomos de carbono dos demais, são calculados valores de relação H/C absurdamente elevados, incompatíveis com a composição real do coque formado (FONSECA *et al.*, 1996b) e a análise de suas informações fica bastante prejudicada.

Desconsiderando os valores absolutos e admitindo que as interferências nos resultados foram aproximadamente semelhantes para todas as amostras, os resultados podem ser analisados quanto aos seus valores relativos, a fim de avaliar, mesmo que de forma limitada, a presença de algumas tendências. Desta forma, pode ser observado que além das corridas 3, 20, 21 e 22, cujas etapas de desativação acelerada foram conduzidas em 420°C, a corrida 9, onde foi empregada uma relação H₂/H_c bastante reduzida, apresentaram relações H/C significativamente inferiores às demais. Estes resultados aparentemente indicam a existência de correlações entre os efeitos da temperatura e da disponibilidade de H₂ sobre a composição do coque, conforme pode ser observado nas Figuras D.13 e D.14. Menores disponibilidades de hidrogênio na atmosfera reacional, assim como maiores temperaturas na etapa de desativação acelerada, aparentemente resultaram em um coque com menor relação H/C (ou seja, mais denso ou mais envelhecido). Em termos da avaliação do efeito da duração da fase de maturação da desativação acelerada (período em que o catalisador foi exposto à menor disponibilidade de hidrogênio), os elevados valores de relação H/C obtidos impediram a observação de algum efeito passível de interpretação fenomenológica.

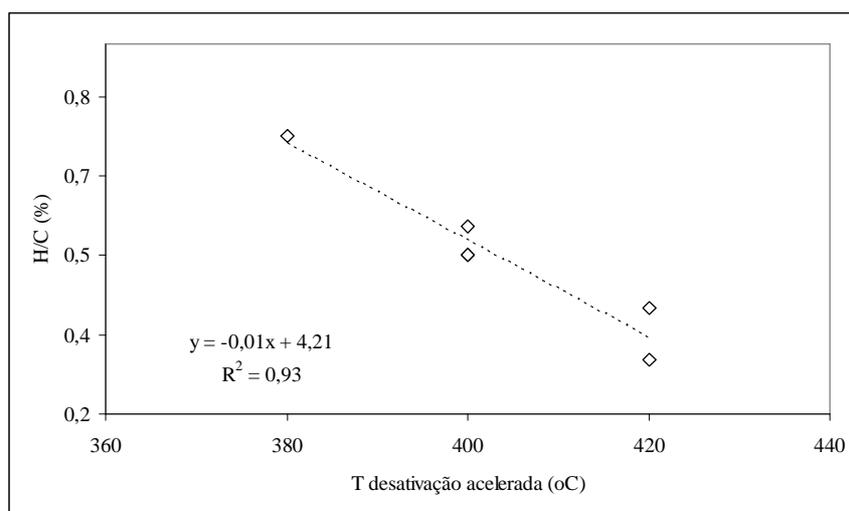


Figura D.13 – Correlação entre a relação H/C do coque e a temperatura da etapa de desativação acelerada.

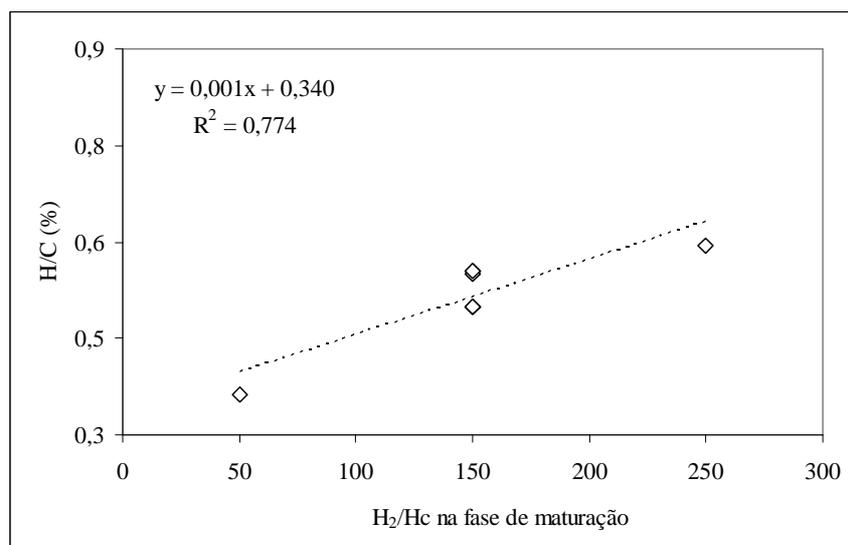


Figura D.14 – Correlação entre a relação H/C do coque e a disponibilidade de hidrogênio na fase de maturação da etapa de desativação acelerada.

D.4.2 - Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de C^{13} em estado sólido

Outra metodologia analítica utilizada para investigar a composição do coque depositado sobre a superfície do catalisador formado foi a técnica de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de C^{13} em estado sólido. Este conjunto de técnicas permite determinar diretamente a distribuição dos tipos de carbono presentes no coque depositado, permitindo identificar a natureza do material como sendo aromática ou alifática e fornecendo valiosas informações quanto à sua composição, estrutura e localização (HAUSER *et al.*, 2005, SAHOO *et al.*, 2004, CALLEJAS *et al.*, 2001, FONSECA *et al.*, 1996a e 1996b, ZEUTHEN *et al.*, 1994, EGIEBOR *et al.*, 1989).

As amostras foram caracterizadas utilizando-se espectrômetro Infinity Plus-400 equipado com sonda CP/MAS apropriada para análises de amostras no estado sólido. Para as análises de ^{13}C foram utilizadas três condições experimentais. A primeira condição empregou a técnica quantitativa de pulso simples com rotação no ângulo mágico (MAS). A segunda condição utilizou a polarização cruzada com rotação no ângulo mágico (CP/MAS), que apesar de não ser uma técnica quantitativa, pode ser utilizada comparativamente quando os materiais analisados são semelhantes (além de fornecer espectros com melhor relação sinal/ruído comparada à MAS). A última

condição utilizou a seqüência de pulsos chamada “Non-Quaternary Supression” (NQS), que mostra somente os carbonos quaternários e metílicos presentes na amostra.

As condições experimentais utilizadas estão descritas a seguir:

- ^{13}C MAS
Núcleo Observado: ^{13}C
Frequência: 75,4MHz
Janela espectral: 50000Hz
Tempo de aquisição: 0,05s
Pulso: $90^\circ(3,75\mu\text{s})$
Intervalo entre pulsos: 100s
Numero de transientes: 1000
Rotor: 7.5mm
Velocidade de rotação no MAS: 5000Hz
Referência: HMB (Hexa metilbenzeno - Pico metilas a 17,3ppm).
Processamento: Line Broadening (lb): 300 Hz

- ^{13}C CP/MAS
Núcleo Observado: ^{13}C
Frequência: 75,4MHz
Janela espectral: 50000Hz
Tempo de aquisição: 0,05s
Pulso: $90^\circ(3,75\mu\text{s})$
Intervalo entre pulsos: 1,5s
Tempo de contato: $1000\mu\text{s}$
Numero de transientes: 10000
Rotor: 7.5mm
Velocidade de rotação no MAS: 5000Hz
Referência: HMB (Hexa metilbenzeno - Pico metilas a 17,3ppm).
Processamento: Line Broadening (lb): 300 Hz

- ^{13}C CP/MAS-NQS:
Núcleo Observado: ^{13}C
Frequência: 75,4MHz
Janela espectral: 50000Hz

Tempo de aquisição: 0,05s
 Pulso: 90°(3,75µs)
 Intervalo entre pulsos: 1,5s
 Sequência: NQS
 Tempo de contato: 1000µs
 Janela do desacoplador: 60µs
 Numero de transientes: 10000
 Rotor: 7.5mm
 Velocidade de rotação no MAS: 5000Hz
 Referência: HMB (Hexametilbenzeno - Pico metilas a 17,3ppm).
 Processamento: Line Broadening (lb): 300 Hz

Os resultados de caracterização da composição do coque depositado em termos de carbonos alifáticos e aromáticos são apresentados na Tabela D.4. Para a fração de carbonos aromáticos, a metodologia adotada permite a discriminação entre carbonos aromáticos quaternários (localizados na junção de anéis aromáticos, associados à existência de compostos condensados) e carbonos aromáticos não substituídos. No entanto, devido a problemas analíticos esta distinção não pode ser realizada. Ressalta-se que, também para esta metodologia, as amostras de catalisadores desativados industrialmente foram caracterizadas antes e após o tratamento.

Tabela D.4 –Caracterização da composição do coque por RMN do C¹³ em estado sólido.

Corrida	Alifáticos (%)	Aromáticos Totais (%)	Corrida	Alifáticos (%)	Aromáticos Totais (%)
1	4,1	95,9	11	0,0	100,0
2	0,0	100,0	12	2,3	97,7
3	8,2	91,8	13	4,3	95,7
4	0,0	100,0	18 (IND1)	7,6	92,4
5	4,1	95,9	18 (sem tratar)	75,7	24,3
6	6,9	93,1	19 (IND2)	4,2	95,8
7	19,7	80,3	19 (sem tratar)	49,0	51,0
8	4,6	95,4	20	3,1	96,9
9	0,0	100,0	21	1,7	98,3
10	0,0	100,0	22	15,6	84,4

Considerando-se as amostras que foram submetidas ao pré-tratamento, os resultados da Tabela D.4 identificam uma natureza altamente aromática para o coque

presente na superfície do catalisador, tanto para o coque formado a partir dos testes de desativação acelerada em plantas piloto, quanto para o coque originado ao longo da campanha industrial. Todos os resultados apontam uma predominância quase que total de hidrocarbonetos aromáticos na composição do coque depositado sobre a superfície do catalisador. Resultados semelhantes foram encontrados por FONSECA *et al.* (1996b), que determinaram teores de carbonos aromáticos superiores a 75% mesmo para os primeiros depósitos de coque formados nos momentos iniciais da deposição. Já ZEUTHEN *et al.* (1994) encontraram teores de carbonos aromáticos entre 50 e 100%, cujas variações na aromaticidade foram associadas principalmente às condições de severidade dos experimentos (condições mais severas geraram um coque com estrutura mais aromática).

Os resultados da Tabela D.4 indicam que, apesar da predominância quase total de hidrocarbonetos aromáticos, a composição da fração aromática apresentou algumas variações significativas, que podem ser associadas aos efeitos das condições operacionais adotadas na metodologia de desativação acelerada.

Pode ser notado que a amostra gerada na corrida 2, na qual a etapa de desativação acelerada foi conduzida em 380°C, apresentou teores de carbono aromático não substituído muito superiores aos demais, indicando presença de um coque menos denso em relação ao formado nas corridas conduzidas em 400 e 420°C. Por outro lado, as amostras das corridas 7 e 9 apresentaram teores de carbonos aromáticos quaternários muito elevados, superiores a 75%, indicando a presença de compostos mais condensados. Estes resultados indicam que o aumento na duração do tempo da fase de maturação (72 horas na corrida 7) e a diminuição da disponibilidade de H₂ (H₂/Hc=50 na corrida 9) aparentemente afetaram a natureza do material depositado na superfície dos catalisadores desativados, gerando um coque mais denso, com uma maior proporção de anéis aromáticos condensados. Estas variações na composição da fração aromática do coque estão coerentes com as citadas anteriormente, observadas por ZEUTHEN *et al.* (1994), segundo os quais, condições mais severas levariam à estruturas mais condensadas do coque.

A caracterização das amostras desativadas industrialmente fornece informações relevantes sobre o efeito da etapa do pré-tratamento e do posicionamento relativo no interior do reator na composição do coque. Inicialmente, a comparação dos resultados das amostras das corridas 18 e 19 apontam claramente que o pré-tratamento é responsável por eliminar quase que em sua totalidade os compostos alifáticos

adsorvidos na superfície do catalisador. Este resultado parece coerente com o fato de se ter optado pela utilização de um solvente alifático na etapa de lavagem do pré-tratamento.

Dentre as amostras que não foram submetidas ao pré-tratamento (e que foram efetivamente utilizadas nos testes de avaliação catalítica em plantas piloto), também podem ser verificadas diferenças em relação à composição do coque, com a amostra IND1(sem tratar) apresentando um teor de compostos alifáticos bastante superior ao da amostra IND2(sem tratar). Adicionalmente, a caracterização da fração aromática do coque presente nestas duas amostras também revela uma diferença notável com a amostra IND2 sendo praticamente formada apenas por carbonos quaternários, enquanto a amostra IND1 apresenta uma repartição paritária entre estes e os carbonos não substituídos. As amostras IND1 e IND2 tratadas também apresentam composições nitidamente distintas para a fração aromática do coque. A amostra IND1 apresenta uma composição claramente predominante de carbonos aromáticos não substituídos, enquanto a amostra IND2 apresenta uma maior quantidade de carbonos quaternários. Estes resultados revelam-se coerentes com a natureza do material depositado nas amostras que não foram submetidas ao pré-tratamento e ratificam os impactos do posicionamento relativo no interior do reator na caracterização do material depositado na superfície dos catalisadores industriais desativados. Considerando que as amostras utilizadas nos testes de avaliação catalítica residual não passaram pelo pré-tratamento e os respectivos resultados de perda de atividade catalítica encontrados (que não apresentavam correlação com os teores de coque das amostras industriais), aparentemente a composição do material depositado na superfície do catalisador parece estar associada à perda de atividade do catalisador industrial de forma mais relevante que o seu teor.

D.5 - ESTABILIDADE TÉRMICA DO COQUE

O conjunto de técnicas de gaseificação em temperaturas programadas é uma das metodologias consagradas na investigação da estabilidade térmica de depósitos carbonáceos na superfície de catalisadores desativados. Sua utilização permite diferenciar as reatividades dos diversos tipos de carbono presentes na superfície dos catalisadores desativados e de alguma forma fornecer informações, com maior ou menor

grau de precisão em função das diversas metodologias disponíveis, quantificar sua presença.

Dentre as diversas técnicas disponíveis, a utilização de oxigênio como agente gaseificante em reações de oxidação sob temperatura programada (TPO) é a mais consagrada para utilização em catalisadores de HDT, por permitir a remoção dos tipos de carbono mais refratários em temperaturas não muito elevadas. Em contrapartida, a utilização de gases menos reativos, como por exemplo, o hidrogênio em reações de redução sob temperatura programada (TPR), pode fornecer melhor resolução na identificação dos diferentes tipos de carbono depositados (VAN DOORN *et al.*, 1992). Dentre as diversas técnicas disponíveis, KOIZUMI *et al.* (2005) destaca a utilização de reações de oxidação sob temperatura programada combinada à espectrometria de massas (TPO/MS) e/ou cromatografia gasosa (TPO-GC) como capazes de determinar de forma precisa o teor de carbono e discriminar pequenas variações em suas propriedades de queima, características potencialmente associadas à perda de atividade para as reações de HDT.

Usualmente os perfis obtidos para as reações de TPO do material depositado sobre a superfície de catalisadores de HDT desativados consistem em dois ou três picos. O primeiro pico, geralmente simétrico e bem definido, localiza-se na região de temperaturas relativamente baixas (250-270°C), corresponde à formação de SO₂ originado dos sulfetos metálicos inorgânicos componentes da fase ativa. Os demais picos, localizados em temperaturas mais elevadas (365-430°C), são frutos da produção principalmente de CO₂, algumas vezes associado à presença de uma parcela menor de SO₂ e ainda de NO_x originados na queima dos materiais orgânicos depositados sobre a superfície do catalisador com diferentes reatividades. O primeiro pico corresponde a compostos precursores de coque, com estruturas similares às dos componentes mais pesados presentes nas cargas, adsorvidos fracamente à superfície do catalisador, com temperaturas de oxidação próximas a 300°C, sendo denominado de “*soft coke*”. O segundo pico corresponde à presença de compostos fortemente adsorvidos à superfície do catalisador, refratários a queima, com temperaturas de oxidação superiores a 400°C, o chamado “*hard coke*”. Algumas vezes estes dois picos associados à presença de coque aparecem sobrepostos nos perfis de TPO, sendo necessária sua deconvolução através de métodos matemáticos para identificar a contribuição relativa de cada um. (KOIZUMI *et al.*, 2005, MATSUSHITA *et al.* 2004, CALLEJAS *et al.*, 2001, VAN DOORN *et al.*, 1992).

As amostras de catalisadores desativados foram caracterizadas por Análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

- Análise termogravimétrica (TG):

É uma técnica quantitativa usada para medir variações de massa de uma amostra em função da temperatura, sob condições de atmosfera e aquecimento controlados. Perdas de massa ao longo de uma região superficial de temperatura podem ser empregadas para inferências da análise composicional da amostra (SAHOO *et al.*, 2004). As análises foram realizadas nos seguintes equipamentos e condições:

- SDTQ 600 da TA Instruments (1º lote)
Cadinho de platina
Faixa de temperatura: ambiente a 700°C
Atmosfera de N₂ com vazão de 100mL/min
Taxa de elevação de temperatura: 20°C/min
- STA 409 PC – Luxx da Netzsch (2º lote)
Cadinho de alumina
Faixa de temperatura: ambiente a 700°C
Atmosfera de N₂ com vazão de 50mL/min
Taxa de elevação de temperatura: 20°C/min

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica na qual a diferença de fluxo de calor entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura, quando o material e a substância são submetidos a um programa de elevação controlada de temperatura. A realização de experimentos em atmosfera oxidante permite a quantificação do calor envolvido na queima do coque depositado na superfície do catalisador. As análises de DSC foram realizadas nos seguintes equipamentos e condições:

- DSC 823 Mettler (1º lote)
Cadinho de alumínio
Faixa de temperatura: ambiente a 600°C
Atmosfera de ar com vazão de 50mL/min
Taxa de elevação de temperatura : 10°C/min
- DSC 1 Star System (2º lote)
Cadinho de alumínio

Faixa de temperatura: ambiente a 600°C

Atmosfera de ar com vazão de 50mL/min

Taxa de elevação de temperatura : 20°C/min

As amostras de catalisadores desativados foram subdivididas em dois lotes para o envio à caracterização. Devido ao intervalo de tempo decorrido entre o envio dos dois lotes para a caracterização, em função do cronograma de realização dos experimentos em plantas piloto, as amostras foram caracterizadas em equipamentos distintos o que dificulta a comparação direta entre os resultados. Desta forma, a análise dos resultados deve ser realizada de forma criteriosa, procurando-se restringir as comparações apenas entre amostras pertencentes ao mesmo lote. O primeiro lote corresponde às amostras geradas nas corridas 1 a 11 e do catalisador virgem, sendo as demais amostras pertencentes ao segundo lote.

Na Tabela D.5 os resultados da análise termogravimétrica são apresentados, com as perdas de massa obtidas entre 150 e 700°C correspondentes aos catalisadores desativados apresentadas de forma mais detalhada. A amostra da corrida 8 apresentou problemas ao longo da realização do ensaio e, devido à inexistência de quantidade adicional de amostra, seus resultados foram desconsiderados. A determinação do teor de coque (Coque TG) pode ser realizada a partir da quantificação da perda de massa verificada na faixa de temperatura limitada entre 150°C e 700°C para as amostras de catalisadores desativados, sendo descontado o valor obtido para a amostra de catalisador virgem, considerando-se a mesma faixa de temperatura.

As informações apresentadas na Tabela D.5 permitem verificar que foram obtidas, para os catalisadores desativados em plantas piloto, perdas de massa entre 25 e 35%, semelhantes aos reportados por SAHOO *et al.*(2004). Estes valores se revelam bastante superiores aos teores de coque obtidos nas metodologias descritas anteriormente (C LECO e C CHN). Isto ocorre porque a perda de massa reportada na análise termogravimétrica corresponde ao somatório das perdas relativas não só ao carbono, mas também aos outros elementos presentes na composição do material depositado na superfície do catalisador, contendo quantidades razoáveis de hidrogênio e enxofre, conforme pode ser verificado pelos resultados de CHN e LECO, além de quantidades pouco significativas de nitrogênio. Para permitir a identificação de cada uma destas parcelas seria necessária, por exemplo, a realização de análises de oxidação

à temperatura programada acoplada à espectrometria de massas (TPO/MS), a qual não foi realizada (KOIZUMI *et al.*, 2005).

Tabela D.5 Resumo das curvas de perda de massa e teores de coque obtidos na análise termogravimétrica dos catalisadores desativados.

Amostra	150°C (%m)	300°C (%m)	400°C (%m)	500°C (%m)	600°C (%m)	700°C (%m)	Coque TG (%m)
virgem	8,5	11,2	11,7	12,1	12,4	12,5	15,5
1	9,7	14,6	18,1	25,6	27,9	29,2	13,5
2	8,5	13,4	16,4	22,0	24,2	26,0	17,1
3	8,6	13,5	16,2	24,7	28,6	29,7	15,4
4	13,0	19,1	21,8	27,8	30,9	32,3	16,3
5	12,7	18,8	21,9	28,9	31,7	33,0	15,6
6	13,4	19,1	21,7	27,8	31,6	33,0	15,4
7	13,4	19,2	22,2	28,8	31,5	32,8	---
8	---	---	---	---	---	---	16,0
9	9,5	14,8	17,9	25,1	28,4	29,5	15,6
10	8,8	13,8	16,6	24,7	27,3	28,4	15,5
11	10,8	16,2	19,4	26,6	29,0	30,3	17,1
12	10,9	19,2	22,5	28,2	30,1	32,0	13,4
13	10,0	16,2	19,5	24,3	26,0	27,4	12,3
18(IND1)	6,1	11,3	15,0	19,4	20,9	22,4	15,1
19(IND2)	7,6	16,0	19,4	24,2	25,9	27,4	15,8
18 (sem tratar)	1,6	7,4	12,5	17,7	18,6	19,0	13,4
19 (sem tratar)	1,9	9,2	14,4	19,9	20,7	21,0	17,7
20	9,9	18,3	22,3	27,9	29,9	31,5	18,8
21	11,6	19,6	23,5	30,5	32,5	34,4	16,7
22	11,5	19,5	23,7	28,5	30,4	32,2	

Embora os valores absolutos dos teores de coque obtidos por TG sejam bastante distintos dos determinados pelas metodologias LECO e TG, a Figura D.15 indica que também pode ser ajustado um modelo linear para representar a correlação entre seus resultados. Conforme esperado, a qualidade do ajuste obtido na Figura D.15 é inferior ao da Figura D.6. Outra diferença marcante que pode ser notada em relação aos resultados apresentados anteriormente na Figura D.6 diz respeito à comparação entre as amostras desativadas em plantas piloto e industrialmente. Ao contrário do ocorrido na Figura D.6, no ajuste do modelo linear para a correlação entre o teor de carbono LECO e o teor de coque TG, as amostras industriais foram desconsideradas, pois sua inclusão no conjunto de dados influenciaria de forma muito negativa o ajuste linear. Esta observação ressalta mais uma diferença entre a composição das amostras desativadas em ambas escalas.

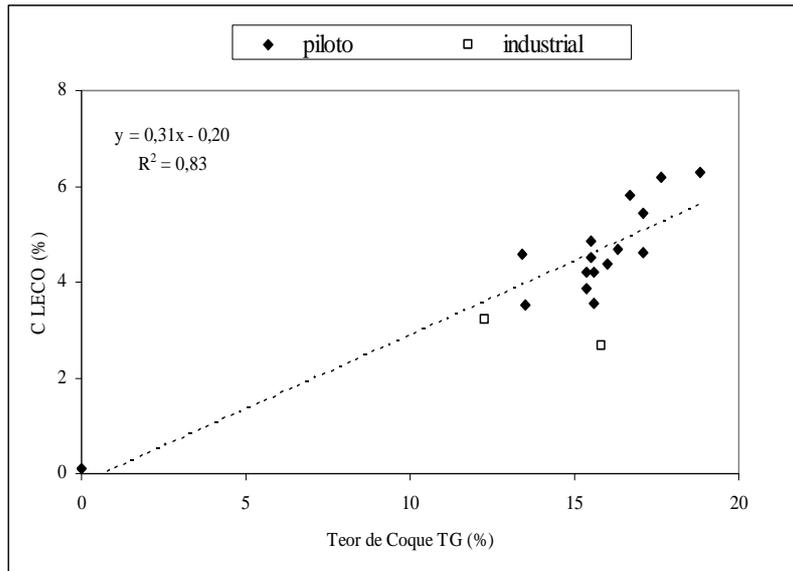


Figura D.15 – Correlação entre os teores de carbono LECO e os teores de coque TG.

Desta forma, verifica-se que a temperatura de desativação acelerada apresentou elevada correlação com os teores de coque depositados nos catalisadores desativados em plantas piloto. Conforme pode ser observado na Figura D.16, esta correlação é válida também para os resultados de Coque TG (neste caso, considerando-se apenas as amostras geradas nas corridas 1, 2 e 3 que foram analisadas no lote).

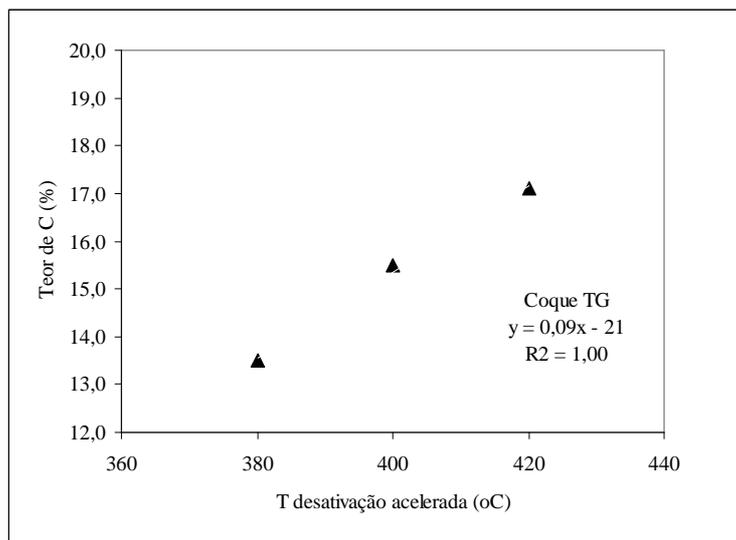


Figura D.16 – Correlação entre o teor de coque TG e a temperatura da etapa de desativação acelerada.

A representação gráfica das curvas de perda de massa dos catalisadores desativados dá origem a Figura D.17 para as amostras do primeiro lote e a Figura D.18 para as amostras do segundo lote (onde foi acrescida a curva do catalisador virgem como referência). Para facilitar a visualização, as correspondentes curvas das derivadas das perdas de massa foram omitidas das Figuras D.17 e D.18.

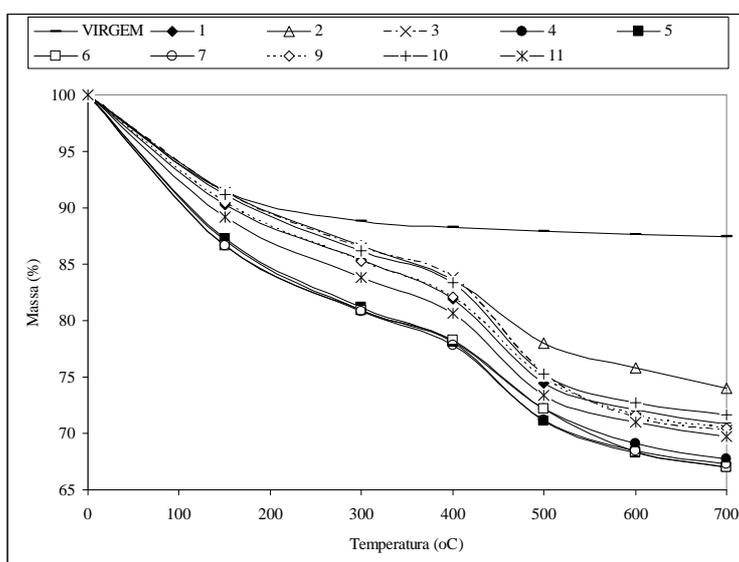


Figura D.17 - Curvas de perda de massa (TG) para amostras do primeiro lote.

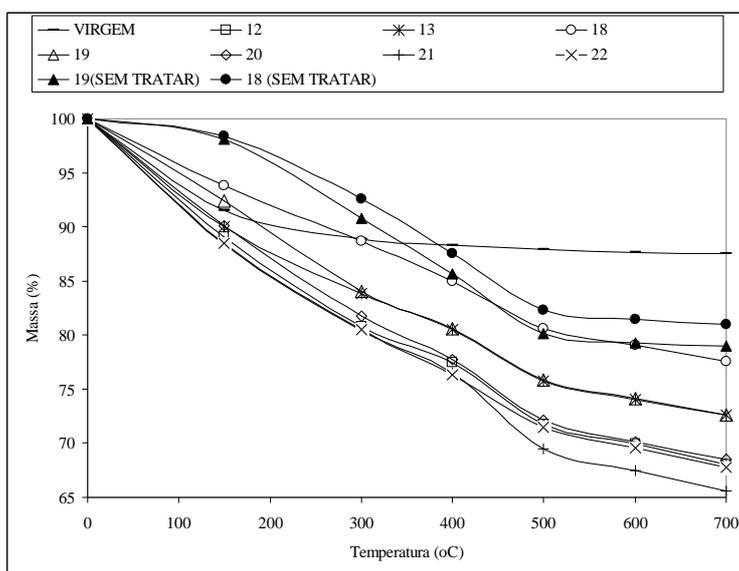


Figura D.18 - Curvas de perda de massa (TG) para amostras do segundo lote.

A observação das Figuras D.17 e D.18 permite os seguintes comentários a seguir.

i) As amostras de catalisadores desativados em plantas piloto apresentam perfis de perda de massa bastante semelhantes e nitidamente distintos do catalisador virgem. SAHOO *et al* (2004) reportam perfis bastante semelhantes para catalisadores utilizados no HDT de gasóleos em plantas piloto após 150 horas de operação.

ii) Para o catalisador virgem (não sulfetado) o comportamento revela uma perda inicial de cerca de 10% para temperaturas inferiores a 150°C. A partir desta temperatura a massa de catalisador não apresenta variações significativas até atingir a temperatura final de 700°C. Provavelmente, esta perda de massa está associada à natureza higroscópica do catalisador, refletindo a presença de água adsorvida no interior dos poros de sua estrutura.

iii) Os catalisadores desativados em plantas piloto também apresentam uma perda de massa inicial análoga à observada para o catalisador virgem, em temperaturas inferiores a 150°C. Para temperaturas superiores, as curvas dos catalisadores desativados aparentemente podem ser subdivididas em três regiões adicionais de perdas de massa associadas a dessorção do coque depositado na superfície do catalisador na forma de CO ou CO₂. A primeira região indica uma perda de massa continuamente crescente até cerca de 400°C. A segunda região compreende as temperaturas entre 400 e 500°C, na qual se verifica um decréscimo abrupto, significativamente superior ao verificado na região anterior. Em seguida, de 500 a 700°C, se observa uma nova região, na qual as perdas são bastante reduzidas e a massa permanece praticamente constante. Embora tenha obtido perfis semelhantes, SAHOO *et al.* (2004) subdividiram a faixa de temperatura de dessorção do coque em apenas duas regiões, sendo a primeira entre 180-330°C, associada à presença de compostos relativamente leves, com estrutura semelhante às moléculas mais pesadas da carga processada (“*soft coke*”) e a segunda entre 330-750°C, associada à presença de compostos com estrutura aromática, altamente condensados (“*hard coke*”).

iv) Para as amostras desativadas industrialmente é possível verificar o efeito da realização do pré-tratamento. Devido a maior presença de material orgânico adsorvido na superfície do catalisador, a perda associada às temperaturas inferiores a 150°C tem sua importância relativa minimizada. Adicionalmente aparentemente não é possível identificar as mesmas subdivisões associadas aos intervalos de temperatura e correspondentes decréscimos de massa identificados para as amostras desativadas em plantas piloto.

v) Para as amostras desativadas industrialmente, após a região da perda potencialmente associada à presença de água, pode ser observado um decréscimo de massa aproximadamente constante até a temperatura de 500°C, a partir da qual a variação de massa se torna praticamente constante. Esta diferença pode ser observada em maior escala nas amostras de catalisador não tratado, o que pode ser decorrente do material orgânico presente nestas amostras que seria posteriormente removido no pré-tratamento. No entanto, também é identificada na amostra IND1 originada no topo do segundo reator, a qual foi submetida ao pré-tratamento. Esta observação parece indicar a presença de um coque com uma reatividade diferente presente na superfície deste catalisador. A amostra IND2 apresenta um perfil de perda de massa mais similar aos das amostras desativadas em plantas piloto.

A análise dos valores apresentados na Tabela D.5 revela perdas totais da ordem de 10% para a amostra de catalisador virgem e 30% para as amostras desativadas em plantas piloto, revelando o impacto da presença não somente do coque depositado na superfície do catalisador, mas também de outros componentes, notadamente o enxofre resultante dos sulfetos originados da ativação do catalisador. A perda de massa dos catalisadores desativados pode ser subdividida de forma relativa pelas regiões identificadas nas Figuras D.17 e D.18 nas seguintes proporções médias: 35% para temperaturas inferiores a 150°C, 31% de 150 a 400°C, 21% na região entre 400 e 500°C e 13% para temperaturas superiores a 500°C.

Considerando-se as amostras desativadas industrialmente, submetidas ao pré-tratamento, são observados os seguintes percentuais médios: 28% para temperaturas inferiores a 150°C, 41% de 150 a 400°C, 19% na região entre 400 e 500°C e 12% para temperaturas superiores a 500°C. Embora a comparação direta dos resultados médios das amostras industriais e de plantas piloto esteja impactada pelo efeito da realização em equipamentos distintos, parece haver uma maior presença de material depositado na superfície do catalisador com temperatura de queima entre 150 e 400°C.

As temperaturas correspondentes aos valores de máximo da derivada da curva de perda de massa, apresentados na Tabela D.6, reforçam as observações relatadas anteriormente acerca das regiões de decréscimo de massa. Os valores apresentados revelam a existência de dois pontos de máximo para a derivada da perda de massa para as amostras de catalisadores desativados, um na região inicial, para temperaturas até 150°C e outro localizado em temperaturas compreendidas entre 400 e 500°C. Para o

catalisador virgem apenas o ponto de máximo correspondente às temperaturas inferiores foi observado.

Tabela D.6 Temperaturas correspondentes aos valores máximos da derivada da curva de perda de massa x temperatura obtidos na análise termogravimétrica.

Amostra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	Amostra	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)
Virgem	94	-	11	95	441
1	92	440	12	128	448
2	94	445	13	115	438
3	95	483	18 (IND1)	109	414
4	96	457	19 (IND2)	121	438
5	95	449	18(sem tratar)	206	412
6	92	484	19 (sem tratar)	214	405
7	94	455	20	139	428
8	95	446	21	137	423
9	95	469	22	127	408
10	94	464			

O conjunto de valores apresentado na Tabela D.6 permite identificar uma diferença nos resultados muito provavelmente decorrente da utilização de equipamentos distintos para a caracterização dos dois lotes de amostra. Para as amostras do segundo lote foram sistematicamente observados valores superiores para a temperatura associada ao primeiro ponto de máximo da derivada. Enquanto as amostras do primeiro lote indicaram temperaturas sempre inferiores a 100°C, valores entre 110 e 140°C foram encontrados para o segundo lote de amostras.

Os resultados da aplicação da metodologia de Calorimetria Diferencial de Varredura são apresentados na Tabela D.7, onde são reportados os valores das temperaturas correspondentes aos pontos de máximo na curva de fluxo de calor (W/g) em função da temperatura programada (°C), bem como a quantidade de calor liberada por unidade de massa de material depositado sobre a superfície dos catalisadores desativados (J/g) determinadas pelo software do equipamento analítico. As Figuras D.19 e D.20 apresentam as curvas obtidas na caracterização das amostras do primeiro e segundo lote respectivamente. Neste caso, a amostra de catalisador desativado gerado na corrida 3 foi utilizada como referência para comparação entre os resultados analíticos, sendo caracterizada em ambos os lotes.

Tabela D.7 – Resultados de Calorimetria Diferencial de Varredura.

Amostra	Temperatura de máximo (°C)	Quantidade de calor (J/g)
1	436	1458
2	413	---
3 (lote 1)	465	1750
3 (lote 2)	463	1867
4	453	1361
5	430	1587
6	443	1183
7	439	1373
8	456	1124
9	422	1484
10	454	1539
11	438	1349
12	422	1509
13	416	1312
18 (IND1)	311 / 416	1344
18 (sem tratar)	340	2993
19 (IND2)	311 / 410	1402
19 (sem tratar)	351	3256
20	443	1823
21	451	1693
22	457	2388

As informações apresentadas na Tabela D.7 e nas Figuras D.19 e D.20 permitem as seguintes observações.

Aparentemente, ao contrário do verificado na análise termogravimétrica, o impacto da subdivisão das amostras em dois lotes pode ser considerado desprezível na caracterização por calorimetria diferencial de varredura, visto que os dois resultados obtidos para a amostra de catalisador desativado na corrida 3, que serviu como referência de comparação, podem ser considerados iguais.

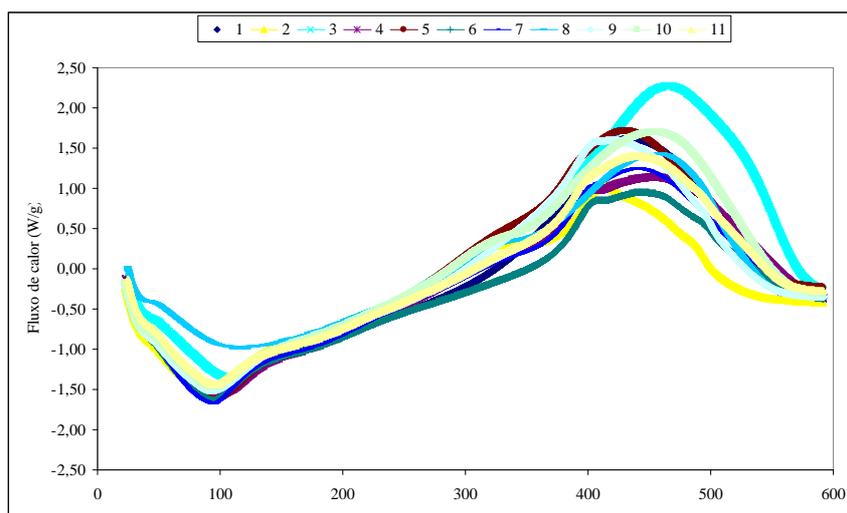


Figura D.19 - Curvas de fluxo de calor obtidas na caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura para o primeiro lote de amostras de catalisadores desativados

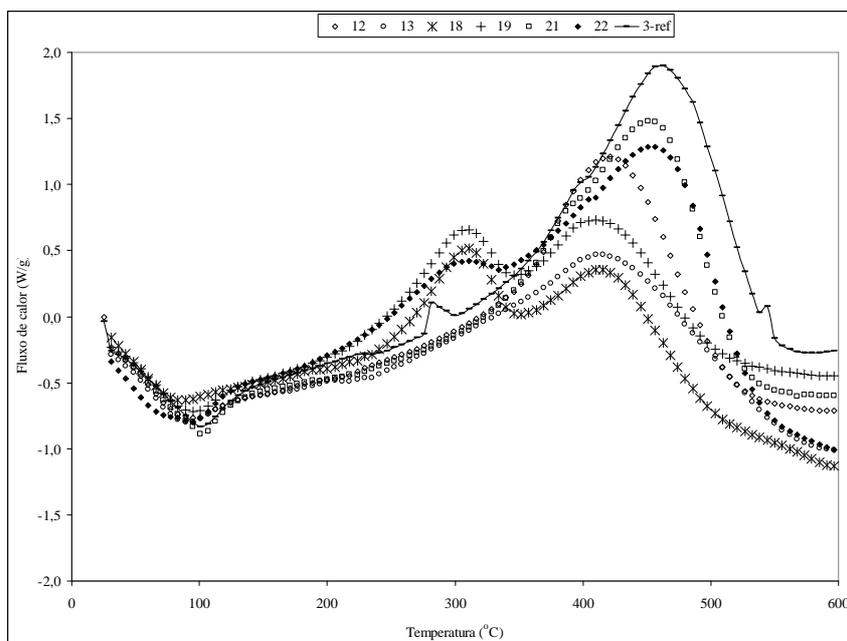


Figura D.20 - Curvas de fluxo de calor obtidas na caracterização por Calorimetria Diferencial de Varredura para o segundo lote de amostras de catalisadores desativados

Considerando-se as amostras submetidas à desativação acelerada, pode ser verificado que foram encontradas temperaturas máximas superiores às demais para as corridas nas quais esta foi conduzida em 420°C, bem como uma maior quantidade de calor liberada, sinalizando a importância do efeito associado a esta variável operacional. A Figura D.21 apresenta um comparativo dos resultados obtidos para os catalisadores das corridas 1, 2 e 3 onde foi avaliado o efeito da temperatura da etapa de desativação

acelerada na primeira fase de experimentos. Nesta figura se observa que à medida que a temperatura da etapa de desativação acelerada é aumentada, verifica-se um maior fluxo de calor e uma temperatura máxima superior, aparentemente associados à presença de um coque mais refratário depositado sobre a superfície do catalisador.

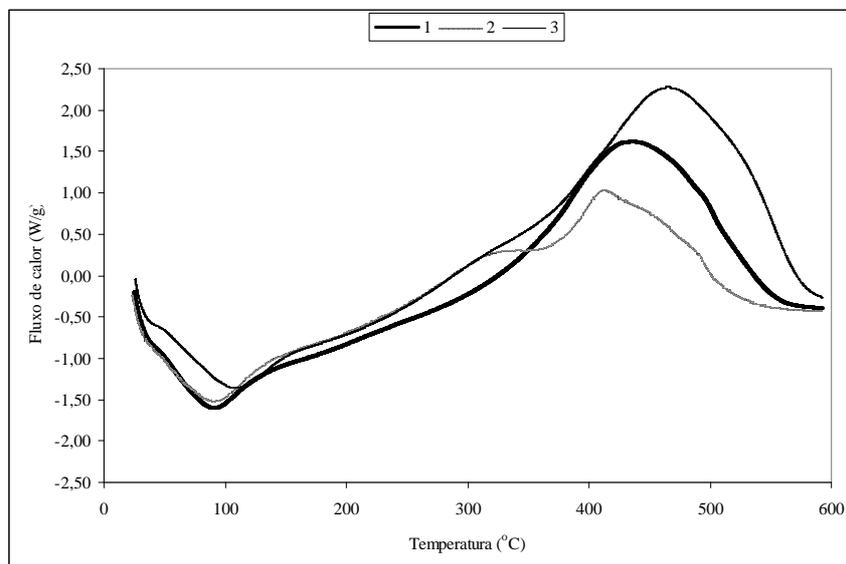


Figura D.21 – Efeito da temperatura da etapa de desativação acelerada no fluxo de calor liberado na caracterização por calorimetria diferencial de varredura

A comparação entre os resultados das amostras desativadas em plantas piloto com as amostras desativadas industrialmente indica a presença de algumas diferenças notáveis. As curvas de calor liberado em função da temperatura para as amostras de catalisadores desativadas industrialmente indicam a nítida presença de dois picos de máximo. Nestas amostras, ao contrário das amostras desativadas em plantas piloto, onde um único pico na região entre 400 e 500°C é notado, há outro pico de máximo na região de temperatura entre 300 e 400°C, com valor próximo a 310°C. Na amostra da corrida 18 o primeiro pico apresenta intensidade superior ao segundo, enquanto na amostra da corrida 19 a situação é invertida. Estes resultados são coerentes com os verificados anteriormente na análise termogravimétrica, que indicou a presença de uma maior quantidade de material depositado na superfície do catalisador na região de temperaturas compreendida entre 300 e 400°C. A análise detalhada das curvas correspondentes às amostras desativadas em plantas piloto revela, em alguns casos pequenas deformações na região de temperatura associada ao primeiro pico de máximo verificado nas amostras industriais, indicando que aparentemente este tipo de material

também pode ser encontrado nestas amostras, porém em quantidade inferior aos compostos que queimam na faixa de temperatura superior a 400°C.

Ainda em relação às amostras industriais, as informações da Tabela D.7 reforçam o impacto da etapa de pré-tratamento, pois os resultados obtidos com as amostras industriais antes de serem submetidas a esta etapa indicam valores de temperatura de máximo bastante distintos dos demais, sendo inferiores aos obtidos em plantas piloto e intermediários em relação aos correspondentes aos dois picos característicos das amostras industriais. Adicionalmente a quantidade de energia liberada na queima do material depositado sobre a superfície destas amostras foi muito superior à das amostras após o pré-tratamento.

D.6 – COMPOSIÇÃO DA FASE ATIVA DO CATALISADOR

Algumas amostras de catalisadores desativados foram selecionadas para uma caracterização da composição da fase ativa através da determinação do metalograma por fluorescência de Raios-X Quantitativa (FRX). Desta forma, pretende-se confirmar a integridade da fase ativa do catalisador, através da manutenção de sua composição química após a realização dos testes de desativação acelerada. A escolha de um número reduzido de amostras para esta caracterização é justificada por meio de referências bibliográficas que indicam que a desativação pelo mecanismo de modificações estruturais, envolvendo perda de fase ativa é minimizada nas condições operacionais nas quais os catalisadores de HDT são usualmente empregados. No que tange às condições mais severas necessárias à desativação acelerada, WEISSMAN E EDWARDS (1996) e TANAKA *et al.* (1998) verificaram que embora estas modificações possam estar presentes, sua magnitude não é suficiente para responder pela perda de atividade catalítica usualmente verificada nestes catalisadores. Cabe ressaltar que no desenvolvimento da metodologia de desativação acelerada proposta neste trabalho houve a preocupação de adotar condições operacionais que, apesar de severas, não fossem suficientes para aumentar a contribuição efetiva dos demais mecanismos de desativação, à exceção da deposição de coque.

As análises foram conduzidas em um equipamento sequencial modelo PW2400 da PANalytical utilizando tubo de raios-X com anodo de Ródio. As curvas de calibração do equipamento foram elaboradas a partir de padrões preparados internamente, a partir

de óxidos comerciais certificados. As amostras e os padrões foram preparados por fusão com mistura de metaborato de lítio e tetraborato de lítio.

Na Tabela D.8 são apresentados os resultados obtidos na determinação do metalograma por fluorescência de Raios-X Quantitativa (FRX). Dentre as corridas de desativação acelerada em plantas piloto foram caracterizados os catalisadores gerados nas corridas 12, 13 e 22. A corrida 22 foi selecionada por sua etapa de desativação acelerada ter sido conduzida em 420°C, condição mais severa de temperatura utilizada e para a qual foram verificadas as maiores perdas de atividade catalítica. As corridas 12 e 13 foram selecionadas por representarem o ponto central da metodologia de desativação acelerada, servindo de indicativo da reprodutibilidade da metodologia. Além destas, foram também selecionadas amostras do catalisador virgem e dos catalisadores desativados industrialmente. A comparação com os resultados referentes ao catalisador virgem permite verificar que, conforme o esperado, a metodologia de desativação acelerada em plantas piloto não gerou alteração significativa nos teores de metais da fase ativa dos catalisadores desativados.

Tabela D.8 - Caracterização do teor de metais da fase ativa dos catalisadores desativados aplicando-se a técnica de Fluorescência de Raios-X (FRX).

Analitos (%m)*	virgem	12	13	22	IND1	IND2
Óxido de Molibdênio VI	21,0	20,0	21,2	19,9	19,6	19,8
Óxido de Níquel II	5,5	5,0	5,2	5,4	5,4	5,3
Óxido de Fósforo V	4,0	4,0	4,0	3,9	4,0	4,2
Óxido de Alumínio III	69,7	70,7	69,6	70,6	71,0	70,5
Óxido de Silício	<0,1	0,3	<0,1	0,3	<0,1	0,3
Óxido de Ferro III	<0,01	0,05	0,02	<0,01	0,11	0,07

* - Os analitos óxido de Nióbio V, óxido de Zircônio IV, óxido de Tungstênio VI, óxido de Cobalto II, óxido de Titânio IV, óxido de Magnésio II e óxido de Sódio foram encontrados em quantidades inferiores aos limites de detecção do método.

D.7 - CONCLUSÕES

D.7.1 - Pré-tratamento

A comparação dos resultados obtidos na caracterização das amostras desativadas industrialmente antes e após a realização do pré-tratamento permitiu verificar alguns impactos relevantes desta etapa em termos de quantidade e composição do material depositado na superfície do catalisador.

Em relação à quantidade de material depositado na superfície do catalisador foi verificado que o pré-tratamento é responsável por reduzir significativamente os teores de originais de carbono orgânico, próximos a 12 pontos percentuais, obtidos ao final da campanha industrial. Após o pré-tratamento foram encontrados teores de cerca de 3 pontos percentuais do que foi efetivamente considerado como coque.

A caracterização da composição do coque por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de C^{13} em estado sólido identificou que o pré-tratamento foi responsável por eliminar em sua quase totalidade os compostos alifáticos adsorvidos na superfície do catalisador.

Quanto à estabilidade térmica do material, os resultados da análise de DSC revelaram que, antes de serem submetidas a esta etapa, as amostras de catalisador desativado industrialmente apresentaram valores de temperaturas de fluxo de calor máximo bastante distintos dos demais, sendo inferiores aos obtidos em plantas piloto e intermediários em relação aos correspondentes aos dois picos característicos das amostras industriais. Assim como a quantidade de energia liberada na queima do material depositado sobre a superfície destas amostras antes do pré-tratamento foi muito superior à das amostras após o pré-tratamento.

Estes resultados reforçam a importância da influência do pré-tratamento nos resultados de caracterização das amostras de catalisadores desativados por deposição de coque. Desta forma, fica claro que para realizar a comparação entre quaisquer resultados disponíveis na literatura é indispensável levar em consideração o tipo de pré-tratamento a que as amostras foram submetidas.

D.7.2 - Propriedades texturais

Os resultados de caracterização das propriedades texturais revelam que em todas as amostras submetidas à desativação, conforme esperado, foi observada uma redução significativa nos valores de superfície específica e de volume total de poros, quando comparados ao catalisador virgem, devido à presença de coque na superfície destes catalisadores. A metodologia de desativação acelerada foi responsável por uma redução entre 30 e 50% da superfície específica dos catalisadores e de 40 a 50% no volume de poros, tendo sido a temperatura da etapa de desativação acelerada a principal responsável por este efeito.

A caracterização das amostras de catalisadores desativados industrialmente indicou para a amostra IND1 uma redução na superfície específica ligeiramente inferior à obtida em plantas piloto. Para a amostra IND2 foi determinada uma redução semelhante às menores observadas nas amostras desativadas em plantas piloto. Em relação ao volume de poros, a redução verificada nas amostras desativadas industrialmente foi significativamente inferior, em torno de 25%. Estas variações não apresentaram correlação com os níveis de perdas de atividade determinados para estas amostras, notadamente para a amostra IND2 que apresentou elevada perda de atividade catalítica. A distribuição de tamanho e o diâmetro médio de poro não apresentaram variações significativas entre o catalisador virgem e os catalisadores desativados industrialmente e em plantas piloto.

Não foi possível obter uma correlação entre a variação na superfície específica e a perda de atividade catalítica, devido à grande dispersão dos pontos situados na região que compreende perdas de 20 a 30% de atividade e 30 a 40% de superfície específica. No entanto, foi possível notar uma sensível diferença de comportamento entre a amostra gerada na corrida 3 e as demais amostras geradas em plantas piloto, o que corrobora o efeito da temperatura de desativação acelerada como principal variável na metodologia de desativação acelerada. Estes resultados sinalizaram que a deposição de coque ocorre aparentemente de forma preferencial sobre o suporte, visto que as perdas de atividade foram ligeiramente inferiores às reduções nas áreas superficiais dos catalisadores desativados. Apenas os resultados correspondentes à amostra IND2 apresentam uma tendência contrária, revelando uma perda de atividade superior à redução na superfície específica, podendo estar associado à ação de outros mecanismos de desativação presentes ao longo da campanha da unidade industrial.

D.7.3 - Teor de coque

Em relação ao teor de coque, foi possível verificar que a temperatura de desativação acelerada apresentou elevada correlação com os teores de coque depositados nos catalisadores desativados em plantas piloto. Para as amostras geradas nas corridas cujas etapas de desativação acelerada foram conduzidas em 420°C, foram obtidos teores de coque acima de 5%, significativamente superiores aos demais. Por outro lado, a amostra oriunda da corrida 2, na qual a etapa de desativação acelerada foi conduzida em 380°C, apresentou o menor teor de coque dentre as amostras desativadas em plantas piloto.

Considerando-se as amostras desativadas industrialmente foi verificado que a amostra IND1, após o pré-tratamento, apresentou comportamento similar às amostras desativadas em plantas piloto. No entanto, a amostra IND2 (após o pré-tratamento) apesar do reduzido teor de coque apresentou perdas de atividade elevadas ao ser avaliada em plantas piloto (antes de passar pelo pré-tratamento). Estas observações reforçam a distinção entre a caracterização das amostras desativadas industrialmente e apontam que para a amostra IND2, outros fatores além do teor de coque depositado sobre sua superfície após o pré-tratamento contribuíram para a perda de atividade. Estes fatores podem estar associados à composição do coque, à parcela de material depositado originalmente e que foi removida com a realização do pré-tratamento ou ainda à manifestação de outros mecanismos de desativação ao longo da campanha industrial que eventualmente possam ter afetado às partículas de catalisador posicionadas na região do leito industrial de onde esta amostra foi retirada.

Para as amostras do catalisador de referência desativadas em plantas piloto os resultados indicam a existência de uma correlação entre as perdas de atividade e os teores de coque depositados sobre a superfície do catalisador para as reações de HDS, HDN e HDA. A dispersão dos resultados, devido aos erros analíticos e experimentais e a concentração dos pontos em uma pequena região de concentrações, contribuem para a dificuldade em se obter um elevado coeficiente de correlação. A partir do valor correspondente ao teor de coque obtido para a amostra que não foi submetida à desativação, observa-se uma perda de cerca de 10% da atividade catalítica para cada 1% de coque depositado adicionalmente sobre a superfície do catalisador.

A comparação entre os resultados obtidos para o catalisador de referência e as demais amostras de catalisadores comerciais permitiu identificar que, embora as

amostras dos catalisadores comerciais possuam teores de coque iguais, o catalisador COMB apresentou perdas de atividade significativamente superiores ao catalisador COMA. A origem destes comportamentos distintos foi associada ao desenvolvimento tecnológico associado à formulação destes catalisadores que, provavelmente, propicia que os sítios catalíticos responsáveis pelas reações de hidrogenação mantenham-se ativos, mesmo na presença de coque depositado na superfície do catalisador, conforme modelo proposto por RICHARDSON *et al.* (1996).

Assim como na análise das propriedades texturais, os resultados correspondentes às corridas cuja etapa de desativação acelerada foi conduzida em 420°C formaram um grupo segregado dos anteriores, tendo sido possível verificar a correspondência entre os resultados de variação na superfície específica e os teores de coque depositados na superfície do catalisador.

D.7.4 - Composição do coque

As informações obtidas na análise elementar foram bastante prejudicadas em função dos valores elevadíssimos observados dificultarem a interpretação dos resultados em termos de composição do coque depositado. Ainda assim, os resultados sinalizaram indícios da existência de correlações entre os efeitos da temperatura e da disponibilidade de H₂ na etapa de desativação acelerada sobre a composição do coque. Menores disponibilidades de hidrogênio na atmosfera reacional, assim como maiores temperaturas na etapa de desativação acelerada aparentemente resultaram em um coque com menor relação H/C, ou seja, mais denso, ou ainda, mais envelhecido.

A caracterização da composição do coque por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de C¹³ em estado sólido identificou uma natureza altamente aromática para o coque formado a partir dos testes de desativação acelerada em plantas piloto, bem como para o originado ao longo da campanha industrial. Todos os resultados apontaram uma predominância quase total de hidrocarbonetos aromáticos na composição do coque depositado sobre a superfície do catalisador.

A composição da fração aromática apresentou algumas variações significativas que foram associadas aos efeitos das condições operacionais adotadas na metodologia de desativação acelerada. Houve grande predomínio (teores acima de 75%) de carbonos aromáticos não substituídos na amostra gerada no limite inferior de temperatura avaliado na etapa de desativação acelerada. Por outro lado, houve grande predomínio de

carbonos quaternários nas amostras geradas nas corridas com aumento na duração do tempo da fase de maturação e diminuição da disponibilidade de H₂.

A caracterização das amostras desativadas industrialmente, antes e após o pré-tratamento, revelou diferenças significativas em relação à composição do coque, ratificando os impactos de seus posicionamentos relativos no interior do reator. Considerando que as amostras utilizadas nos testes de avaliação catalítica residual não passaram pelo pré-tratamento e os respectivos resultados de perda de atividade catalítica encontrados (que não apresentavam correlação com os teores de coque das amostras industriais), a composição do material depositado na superfície do catalisador parece estar associada à perda de atividade do catalisador industrial de forma mais relevante que o seu teor.

D.7.5 - Estabilidade térmica

Os resultados da caracterização por Termogravimetria (TG) revelaram que as amostras de catalisadores desativados em plantas piloto apresentaram perfis de perda de massa bastante semelhantes entre si e nitidamente distintos do verificado para o catalisador virgem. Foram determinadas perdas totais de massa até 700°C da ordem de 10% para a amostra de catalisador virgem e 30% para as amostras submetidas à desativação acelerada, revelando o impacto da presença não somente do coque depositado na superfície do catalisador, mas também de outros componentes, notadamente o enxofre resultante dos sulfetos originados da ativação do catalisador.

Para o catalisador virgem (não sulfetado) foi verificada uma única região de perda de massa, de cerca de 10%, localizada em temperaturas inferiores a 150°C, provavelmente associada à sua natureza higroscópica, refletindo a presença de água adsorvida no interior dos poros de sua estrutura.

Além da perda de massa inicial, análoga à observada para o catalisador virgem, as curvas de perdas de massa dos catalisadores desativados em plantas piloto, aparentemente podem ser subdivididas em três regiões para temperaturas superiores a 150°C. Na primeira região foi observada uma perda de massa continuamente crescente até cerca de 400°C. Na segunda região, entre 400 e 500°C, foi verificado um decréscimo abrupto, significativamente superior ao da região anterior. Finalmente, de 500 a 700°C, houve uma região com perdas reduzidas. A distribuição média da perda de massa em

cada região foi a seguinte: 35% para temperaturas inferiores a 150°C, 31% de 150 a 400°C, 21% na região entre 400 e 500°C e 13% para temperaturas superiores a 500°C.

Para as amostras desativadas industrialmente foram obtidos perfis de perda de massa ligeiramente distintos entre si. Para a amostra IND1, após a região da perda potencialmente associada à presença de água, se observou um decréscimo de massa aparentemente constante até 500°C, a partir da qual a massa se tornou praticamente constante. Este comportamento foi associado à possível presença de um coque com uma reatividade diferente presente na superfície deste catalisador. A amostra IND2 apresentou perfil de perda de massa mais similar aos das amostras desativadas em plantas piloto. Embora a comparação direta dos resultados tenha sido impactada pelo efeito da realização em equipamentos distintos, nas amostras desativadas industrialmente os resultados de perda de massa aparentemente indicaram maior quantidade de material depositado na superfície do catalisador na região de temperatura entre 150 e 400°C.

Os resultados da aplicação da metodologia de Calorimetria Diferencial de Varredura também identificaram o efeito da temperatura da etapa de desativação acelerada na composição do coque depositado no catalisador. Foi observado que o aumento da temperatura da etapa de desativação acelerada acarretou em maiores temperaturas de fluxo máximo e maiores quantidades de calor liberado durante a queima, aparentemente associadas à presença de um coque mais refratário depositado sobre a superfície do catalisador.

Novamente foram observadas diferenças entre os resultados das amostras desativadas em plantas piloto e industrialmente. As curvas de calor liberado na queima em função da temperatura indicam a presença de dois picos de máximo para as amostras de catalisadores desativadas industrialmente, sendo o primeiro próximo a 310°C e o segundo na região entre 400 e 500°C. Já nas amostras desativadas em plantas piloto apenas um único pico é notado, na região correspondente ao segundo pico das amostras industriais. Estes resultados se revelaram coerentes com os obtidos na análise termogravimétrica, a qual sinalizou a presença de uma maior quantidade de material depositado na superfície dos catalisadores desativados industrialmente na região de temperaturas compreendida entre 300 e 400°C.

D.7.6 - Composição da fase ativa

Os resultados obtidos na determinação do metalograma por fluorescência de Raios-X Quantitativa (FRX) indicaram que, conforme o esperado, a metodologia de desativação acelerada em plantas piloto não gerou alteração significativa nos teores de metais da fase ativa dos catalisadores desativados.

D.7.7 - Conclusões gerais

A consolidação dos resultados da caracterização dos catalisadores desativados confirmou, assim como verificado na análise e discussão dos resultados de perda de atividade catalítica, a temperatura da etapa de desativação acelerada como a principal variável operacional da metodologia de desativação acelerada a impactar o catalisador.

O efeito da temperatura da etapa de desativação acelerada apresentou elevada correlação com os teores de coque depositados nos catalisadores desativados em plantas piloto, bem como foi a principal responsável pelas alterações nas propriedades texturais dos catalisadores. Em termos de composição do coque, os resultados de DSC identificaram que o aumento da temperatura da etapa de desativação acelerada gerou maiores temperaturas máximas e quantidades de calor liberado durante a queima, aparentemente associadas à presença de um coque mais refratário depositado sobre a superfície do catalisador.

A consolidação das informações da etapa de caracterização dos catalisadores deixou clara a dificuldade de se estabelecer uma relação de similaridade entre as escalas piloto e industrial com base em seus resultados. Por vezes, foram identificadas diferenças significativas entre as amostras desativadas em plantas piloto e industrialmente, assim como entre as próprias amostras de catalisadores desativadas industrialmente.

De modo geral, a amostra IND1 apresentou resultados mais próximos às amostras desativadas em plantas piloto, em termos de teores de coque, redução na superfície específica BET e perfil de perda de massa na análise termogravimétrica. No entanto, seu resultado de DSC apresentou um perfil de liberação de calor significativamente diferente do tipicamente obtido para as amostras desativadas em plantas piloto.

Por sua vez, a amostra IND2 apresentou resultados bastante distintos dos observados nas amostras geradas em plantas piloto. O comportamento desta amostra ilustra de forma bastante rica a complexidade de estabelecer uma relação de similaridade baseada na comparação da caracterização dos catalisadores desativados. Para esta amostra os resultados indicaram os menores teores de coque dentre todas as amostras consideradas, assim como reduzidas variações nas propriedades texturais. Estes resultados não apresentaram correlação com os elevados níveis de perdas de atividade catalítica determinados para esta amostra. Adicionalmente, a composição do coque depositado em sua superfície, antes e após o pré-tratamento, revelou-se distinta das respectivas composições obtidas para a amostra IND1. Estes resultados pareceram indicar um importante efeito associado à composição do coque na atividade catalítica da amostra IND2.

Estes resultados indicam que, em função do posicionamento relativo das amostras retiradas do interior de um reator industrial, além da ação de outros mecanismos de desativação, a própria desativação por deposição de coque pode se manifestar de forma distinta, em função da atmosfera reacional heterogênea ao longo do reator industrial, a qual é determinada por uma série de fatores decorrentes de características intrínsecas à natureza do projeto e operação das unidades industriais.

As particularidades associadas à caracterização analítica das amostras de catalisadores desativados industrialmente explicitam as conseqüentes limitações na possibilidade de estabelecer uma relação de similaridade entre as escalas piloto e industrial com base em seus resultados. Adicionalmente, com base nos resultados de caracterização das amostras de catalisadores comerciais desativados em plantas piloto torna-se difícil de estabelecer uma metodologia quantitativa de identificar comportamentos distintos em relação à perda de atividade por deposição de coque.

Por outro lado, anteriormente foi verificado que, através da abordagem adotada neste trabalho, focada no impacto da desativação sobre as constantes cinéticas para as reações de HDS, HDN e HDA, foi possível estabelecer, ao menos de forma aproximada uma relação de similaridade entre as perdas de atividade catalítica obtidas nas escalas industrial e piloto. Sua aplicabilidade revelou-se ainda mais vantajosa no que tange à comparação do desempenho de catalisadores comerciais quanto à perda de atividade. A abordagem adotada no desenvolvimento da metodologia de desativação acelerada permitiu uma estimativa preliminar dos tempos de campanha resultantes da potencial utilização de cada catalisador avaliado. Em função do objetivo específico de cada

unidade, a estimativa incorpora não somente os resultados de atividade catalítica inicial, mas também o comportamento relativo em termos de perda de atividade causada pelo mecanismo de deposição de coque.

D.8 - REFERÊNCIAS

- [1] ALI, F.A., HAUSER, A., ABDULLAH, H.A., AL-ADWANI, A., “Accelerated Solvent Extraction of Spent Hydrotreating Catalysts: A Study on Oil and Coke Fractions”. *Energy Fuels*, v. 20, pp. 45-53, 2006.
- [2] ASTM D-5291, “Standard test methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants”. *Annual Book ASTM Standard*, 1992.
- [3] BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P., “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms”. *Journal of the American Chemistry Society*, v. 73, pp. 373, 1951.
- [4] BARTHOLOMEW, C.H., “Mechanisms of Catalyst Deactivation”. *Applied Catalysis A: General*, v. 212, pp. 17-60, 2001.
- [5] 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*, v. 218, n° 1-2, pp. 181-188, 2001.
- [6] CHU, K.S., DONG, D., HANSON, F.V., MASSOTH, F.E., “Comparison of in-situ to ex-situ activities of bitumen-deactivated catalysts”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 4012-4019, 1996.
- [7] DE JONG, K.P., KUIPERS, H.P.C.E., VAN VEEN, J.A.R., “Topology of coke deposits in spent heavy oil processing catalysts. A Quantitative X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study”. In: B. Delmon and F.G. Froment (Eds), *Catalyst Deactivation*, Amsterdam, Elsevier Science Publishers B.V, pp. 289-296, 1991
- [8] DONG, D., JEONG, S., MASSOTH, F.E., “Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalysts by coke”. *Catalysis Today*, v. 37, n° 3, pp. 267-275, 1997.

- [9] EGIEBOR, N.O., GRAY, M.R., CYR, N., “C-NMR characterization of organic residues on spent hydroprocessing, hydrocracking and demetallization catalysts”, *Applied Catalysis*, v. 55, pp. 81-91, 1989.
- [10] FONSECA, A., ZEUTHEN, P., NAGY, J.B., “C NMR Quantitative Analysis of Catalyst Carbon Deposits.” *Fuel*, v. 75, n° 12, pp. 1363-1376, 1996.
- [11] FONSECA, A., ZEUTHEN, P., NAGY, J.B., “Assignment of an Average Chemical Structure to Catalyst Carbon Deposits on the Basis of Quantitative ¹³C NMR Spectra”. *Fuel*, v. 75, n° 12, pp. 1413-1423, 1996.
- [12] FURIMSKY, E., “Catalyst deactivation”. In: Furimsky, E. (ed), *Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds*. Studies in Surface Science and Catalysis, v. 169, chapter 7, Elsevier Science Publishers B.V, 2007.
- [13] FURIMSKY, E., “Determination of coke on catalyst surface”. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, v. 18, n° 3, pp. 206-207, 1979.
- [14] FURIMSKY, E., MASSOTH, F.E., “Deactivation of Hydroprocessing Catalysts”. *Catalysis Today*, v.52, pp.381-495, 1999.
- [15] GAMEZ, S., BACAUD, R., VRINAT, M., “Aging of industrial hydrotreatment catalysts”. *ACS Division of Petroleum Chemistry Preprints*, v. 50, n° 4, pp. 375, 2005.
- [16] GUALDA, G., KASTELAN, S., “Initial Deactivation of Residue Hydrodemetalization Catalysts”. *Journal of Catalysis*, v. 161, n° 1, pp. 319-337, 1996.
- [17] HAUSER, A., STANISLAUS, A., MARAFI, A., AL-ADWANIA, A., “Initial coke deposition on hydrotreating catalysts. Part II. Structure elucidation of initial coke on hydrodematallation catalysts”. *Fuel*, v. 84, pp. 259-269, 2005.
- [18] 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*, v. 106, pp. 211-218, 2005.
- [19] MAITY, S.K., ANCHEYTA, J., ALONSO, F., RANA, M.S., “Preparation, characterization and evaluation of Maya crude hydroprocessing catalysts”. *Catalysis Today*, v. 98, pp. 193, 2004.

- [20] 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*, v. 83, pp. 1031–1038, 2004.
- [21] MUEGGE, B., MASSOTH, F.E., “Comparison of Hydrotreating Catalyst Deactivation by Coking with Vacuum Gasoil vs. Anthracene”. In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 68, *Catalyst Deactivation: Proceedings of the 5th International Symposium*, Bartholomew, C.H., Butt, J. (eds.), Evanston IL, Elsevier Science Publishers B.V, pp. 297-304, 1991.
- [22] RICHARDSON, S.M., NAGAISHI, H., GRAY, M., “Initial Coke Deposition on a NiMo/y-Al₂O₃ Bitumen Hydroprocessing Catalyst”. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 35, pp. 3940-3950, 1996.
- [23] SAHOO, S.K., RAY, S.S., SINGH, I.D., “Structural characterization of coke on spent hydroprocessing catalysts used for processing of vacuum gas oils”. *Applied Catalysis A : General*, v. 278, pp. 83-91, 2004.
- [24] TANAKA, Y., SHIMADA, H., MATSUBAYASHI, N., NISHIJIMA, A., NOMURA, M., “Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts: Comparison to Long-Term Deactivation in a Commercial Plant”. *Catalysis Today*, v.45, pp. 319-325, 1998.
- [25] TEIXEIRA, V.G., COUTINHO, F.M.B., GOMES, A.S., “Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno”. *Química Nova*, v. 24, n° 6, pp. 808-818, 2001.
- [26] VAN DOORN, J., MOULIJN, J.A., “A model of coke on HDT catalysts under reaction conditions”. *Fuel Processing Technology*, v. 35, pp. 275-287, 1993.
- [27] 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*, v. 31, pp. 101-107, 1992.
- [28] VRINAT, M., BACAUD, R., LAURENTI, D., CATTENOT, M., ESCALONA, N., GAMEZ, S., “New trends in the concept of catalytic sites over sulfide catalysts”. *Catalysis Today*, v. 107-108, pp. 570-577, 2005.
- [29] WEISSMAN, J.G., EDWARDS, J.C., “Characterization and Ageing of (Commercial Alumina-Supported NiMo and CoMo) Hydrotreating Catalysts Exposed to Industrial Processing Conditions”. *Applied Catalysis A: General*, v. 142, n° 2, pp. 289-314, 1996.

- [30] WIVEL, C., ZEUTHEN, P., JACOBSEN, A.C., "Initial Coking and Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Real Feeds". In: *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 68, *Catalyst Deactivation: Proceedings of the 5th International Symposium*, Bartholomew, C.H., Butt, J. (eds.), Evanston IL, Elsevier Science Publishers B.V., pp. 257-264, 1991.
- [31] ZEUTHEN, P., BLOM, P., MASSOTH, F.E., "Characterization of nitrogen on aged hydroprocessing catalysts by temperature-programmed oxidation". *Applied Catalysis*, v. 78, pp. 265-276, 1991.