



Universidade Federal do Rio de Janeiro
CCMN – Instituto de Química
Monografia de Projeto Final de Curso (IQWX01)

**PROCESSAMENTO DE CATALISADORES GASTOS DE UNIDADE DE
HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA (*ULTRA-DEEP HDS*)**

TATIANA MARQUES PESSANHA

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

2013

Tatiana Marques Pessanha

**PROCESSAMENTO DE CATALISADORES GASTOS DE UNIDADE DE
HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA (*ULTRA-DEEP HDS*)**

Projeto final de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como requisito parcial à obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

Orientador: Prof. Dr. Júlio Carlos Afonso

Rio de Janeiro, RJ – Brasil

2013

**PROCESSAMENTO DE CATALISADORES GASTOS DE UNIDADE DE
HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA (ULTRA-DEEPHDS)**

TATIANA MARQUES PESSANHA

Projeto final curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários à obtenção do diploma de Químico com Atribuições Tecnológicas.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Julio Carlos Afonso(Presidente/Orientador)
DQA/IQ/UFRJ

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro
DQI/IQ/UFRJ

Mestre Cristiano Nunes da Silva
IQ/UFRJ

Dedico este trabalho a toda minha família e amigos, em especial aos meus pais, Creuza e Pedro Aurélio (*in memoriam*), minha irmã, Tamires e ao meu sobrinho, Guilherme.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me iluminar e me abençoar sempre, por me dar forças em todos os momentos de dificuldades.

Ao meu querido pai Pedro Aurélio Rangel Pessanha (*in memoriam*) e minha amada mãe Creuza Marques da Silva, que sempre me apoiou e me incentivou nos estudos, ao meu padrasto Luiz Antônio Brum de Amorim por toda ajuda e incentivo em todas as minhas decisões.

A querida irmã Tamires Marques Pessanha que sempre me aconselhou, com sua maturidade, mesmo sendo a caçula, compartilhando os momentos. Ao meu sobrinho Guilherme Pessanha de Sousa, pelos momentos de alegria, risadas e descontração. E, aos meus familiares que de alguma forma me estimularam e me ajudaram.

Ao Emerson Schwingel Ribeiro por todo apoio e carinho durante a minha graduação.

A minha amiga Evelyn Frères da Motta de Souza, pela paciência, carinho e companheirismo durante toda a minha graduação e que a nossa amizade se estenda por toda a vida.

A minha amiga Thaís Prata Terra de Rezende, pela sua palavra amiga, carinho, generosidade, que sempre dispensou a mim.

As minhas amigas Ana Paula Carvalho e Rachel Andrade por todo carinho.

As minhas amigas Fernanda Rodrigues Araújo de Sousa, Bruna Ramos Carvalho de Medeiros, Mariana Leite de Góes, Nicolle Gonzalez Barbieri Ciancio e Carolina FilgueirasLarcherBertocchi por estarem comigo há mais de uma década.

As minhas amigas Yolanda da Silva Penha Pessanha e Jaciene de Jesus Cardoso por me ajudarem num momento tão especial da minha vida.

A todos os professores que contribuíram para minha formação profissional durante a graduação. Especialmente os professores do IQ-UFRJ.

Ao meu orientador Prof. Dr. Julio Carlos Afonso, pela oportunidade e toda confiança depositada. Por toda a orientação prestada no desenvolvimento do presente trabalho.

Quero agradecer a todos os meus amigos pela amizade e os momentos convvidos, em especial aos amigos: Adriana Clacidio, Clara Teixeira de Oliveira, Ana Clara FavillaBauerfeldt, Alline Viana Barbosa, Erika ChendoTegon, Haryadylla da Cunha Sindra, Valquyria Caetano Dias pelo apoio incondicional e o carinho nos momentos mais estressantes, a Daniela Ferreira Machado, Diego Seixas Gomes de Almeida, Erick Pereira Libório (*in memorian*), Rayane Gaspar Brandão e Thais Machado de Souza, por me ajudarem durante a graduação com a elucidação das minhas dúvidas e materiais concedidos. Aos amigos Reinaldo Rodrigues da Costa, Tiago Leite Rittmeyer, Thiago Wolff, Rafael Franklin Medeiros pelos momentos de descontração e risadas, ao Diogo Gomes de Abreu, por me acompanhar desde o início da graduação. Agradeço, também, aos amigos de laboratório, pelo trabalho em grupo, conselhos e momentos de descontração durante esta jornada.

À Dona Sônia e a Luciana, funcionárias da secretaria por resolverem todos os problemas burocráticos referentes ao IQ/UFRJ, durante minha graduação.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) pela bolsa concedida e pelos recursos que viabilizaram a realização e conclusão deste trabalho. A Coordenadora do PRH-01, Prof. Dra. Jussara Lopes de Miranda e a Prof. Dra. Maria Cristina Labuto pelos ensinamentos e conselhos.

RESUMO

PROJETO DE CURSO – IQWX01

TÍTULO: PROCESSAMENTO DE CATALISADORES GASTOS DE UNIDADE DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA (*ULTRA-DEEPHDS*)

ALUNO: Tatiana Marques Pessanha

ORIENTADOR: Prof. Dr. Júlio Carlos Afonso, DQA - Instituto de Química - UFRJ

A crescente preocupação em aumentar o rigor das legislações com respeito às emissões de poluentes e, principalmente, o teor de enxofre em derivados de petróleo, como o diesel, levou a um aumento da severidade das condições operacionais de hidrotreatamento (HDT), processo onde frações de petróleo são tratadas para remoção de componentes indesejáveis (compostos de N, S, O e metais), está levando a um grande encurtamento da vida útil das gerações atuais de catalisadores de HDT.

Este trabalho tem como objetivo avaliar o perfil do coque e de metais depositados sobre a superfície de quatro gerações de catalisadores de HDT ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), utilizados nos períodos 1979-1986, 1993-1998, 2003-2008 e 2008-2011, no processamento de frações diesel na mesma unidade de HDT de uma refinaria nacional. Para tal foram obtidos dados de composição química (fluorescência de raios X por dispersão de energia - EDFRX), análise elementar (razão H/C), área superficial específica (S_{BET}) e volume médio de poros (BJH), calcinação a 500°C (perda de voláteis) e difratometria de raios X (DRX).

Os resultados indicam que, a quantidade de elementos depositados conjuntamente com o coque aumentou, significativamente, nas gerações de catalisadores mais recentes, reflexo da inserção de aditivos nas fases de exploração e refino (Si) e do tratamento de cargas cada vez mais pesadas contendo Fe, V, Ca, As, Ni e Cu. Através da razão atômica H/C verificou-se que o coque tende a ser mais pobre em hidrogênio. A área superficial específica (S_{BET}) e o volume médio de poros diminuem à medida que o catalisador é de utilização mais recente, indicando a o aumento na deposição de novos elementos e coque no catalisador. A perda de voláteis foi reduzida nas amostras descarregadas da unidade de HDT em 2011, possivelmente devido à oxidação catalítica do SO_2 a espécies sulfato e à oxidação de elementos depositados na superfície (As, V, Fe). Apesar da maior dificuldade de calcinação, todas as amostras calcinadas apresentam baixa cristalinidade.

ÍNDICE

1) INTRODUÇÃO	1
1.1) PETRÓLEO: PRINCIPAL MATRIZ ENERGÉTICA	1
1.2) O REFINO DO PETRÓLEO	2
1.3) HIDRORREFINO E HIDROTRATAMENTO	3
1.4) PROCESSOS DE HIDROTRATAMENTO	5
1.5) CATALISADORES DE HIDROTRATAMENTO	7
1.6) CATALISADORES GASTOS E DESATIVAÇÃO DOS CATALISADORES.....	8
1.7) CONTAMINAÇÃO DO CATALISADOR	10
2) OBJETIVO	12
3) MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1) DESCRIÇÃO DOS CATALISADORES DESATIVADOS.....	13
3.2) OXIDAÇÃO PRÉVIA	13
3.3) CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DESATIVADOS.....	14
3.3.1) ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA	14
3.3.2) DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	14
3.3.3) ÁREA ESPECÍFICA (S_{BET}) E VOLUME MÉDIO DE POROS (BJH).....	15
3.3.4) ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO E HIDROGÊNIO.....	16
3.4) OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUEIMA DO COQUE.....	16
3.5) ABERTURA DOS CATALISADORES OXIDADOS	17
4) RESULTADOS E DISCUSSÃO	19
4.1) PERDA DE VOLÁTEIS	19
4.2) ESPECTROMETRIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X POR DISPERSÃO DE ENERGIA	20
4.3) ÁREA ESPECÍFICA (S_{BET}) E VOLUME MÉDIO DE POROS (BJH).....	21
4.4) DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	22
4.5) ANÁLISE ELEMENTAR DE CARBONO E HIDROGÊNIO.....	23
4.6) OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DE QUEIMA DO COQUE	23
4.7) COMPORTAMENTO DA ABERTURA SÚLFURICA	24
5) CONCLUSÕES	25
6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	27

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Contribuição de Combustíveis Renováveis e Não Renováveis na Matriz Brasileira	1
Figura 2: Consumo Final em 2011 de energia por Fonte	2
Figura 3: Exemplo Típico de Reação de Hidrodessulfurização (HDS)	4
Figura 4: Equipamento de EDFRX da Shimadzu (Modelo: EDX 800 HS)	14
Figura 5: Difratorômetro de Raios X da Rigaku, Modelo Ultima IV	15
Figura 6: Analisador de Área Superficial e Volume Médio de Poros	16
Figura 7: Aspecto dos Catalisadores: NiMo desativado (A); NiMo oxidado (B)	17
Figura 8: Difratorograma do Catalisador Desativado 2003-2008	22
Figura 9: Difratorograma do Catalisador Desativado 2008-2011	22

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Tempo de Vida Útil na Refinaria	13
Tabela 2: Porcentagem da Perda de Voláteis (CO ₂ , H ₂ O, NO _x , SO _x)	19
Tabela 3: Análise por EDFRX dos Catalisadores Desativados	20
Tabela 4: Resultados da Área Superficial (S _{BET}) e do Volume Médio de Poros	21
Tabela 5: Razão Atômica Hidrogênio/Carbono	23
Tabela 6: Porcentagem da Perda de Voláteis (CO ₂ , H ₂ O, NO _x , SO _x)	23
Tabela 7: Porcentagem de Resíduos Insolúveis	24

1) Introdução

1.1) Petróleo: Principal Matriz Energética

A importância do petróleo em nossa sociedade, da maneira como está organizada, é extensa e fundamental. Além, dos seus derivados serem uma das principais fontes de energia, eles são em muitos processos, a matéria-prima para a manufatura de inúmeros bens de consumo, tendo, deste modo, um papel relevante na sociedade [1].

Apesar do grande incentivo existente pela substituição de fontes de energia não renováveis pelos renováveis, o petróleo, que é de origem fóssil e, portanto, não renovável, ainda ocupa uma importante posição na composição da matriz energética brasileira (Figura 1), representando 38,6 % da produção de energia primária.



Figura 1. Contribuição de Combustíveis Renováveis e Não Renováveis na Matriz Brasileira [2].

Devido à preferência pelo transporte rodoviário no Brasil, um país com grandes dimensões continentais, e o fato histórico do Primeiro Choque de Petróleo, em 1973, quando os preços do petróleo no mercado internacional quadruplicaram em poucos meses e o repasse desse aumento foi apenas para a gasolina, subsidiando, o consumo do diesel e conseqüentemente a preferência por veículos movidos por este combustível. O óleo diesel é o derivado do petróleo com maior participação no

consumo de combustíveis (Figura 2), representando 19,1% do consumo total de energia [2].

Pode-se ressaltar que o consumo do diesel segue uma trajetória ascendente desde o início da década de 70, com a expansão do agronegócio juntamente com o deslocamento de polos de produção e comerciais para o interior do Brasil.

O óleo diesel comercial é formado tanto por frações de destilação direta do petróleo bruto, como nafta pesada, querosene e diesel propriamente dito, como por outras frações de gasóleos de craqueamento e coqueamento retardado, que devem ser submetidos à pré-tratamento para esta utilização [3].

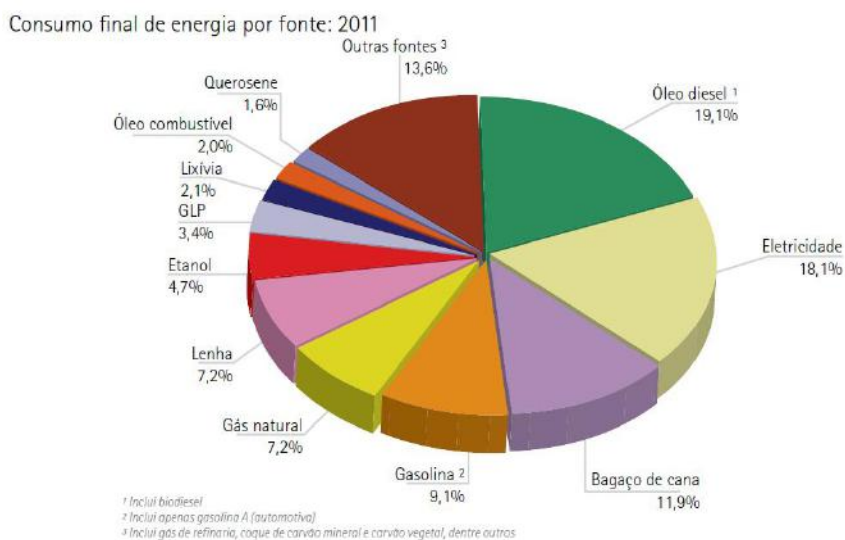


Figura 2. Consumo Final em 2011 de energia por fonte.

1.2)O Refino do Petróleo

O petróleo é basicamente constituído, por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, isoparafínicos, naftênicos e aromáticos. Além dos hidrocarbonetos, o petróleo apresenta outros constituintes em menor percentual, como, compostos orgânicos contendo elementos como nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais, principalmente, níquel e vanádio. A composição exata dessa mistura varia

significativamente em função do seu reservatório de origem. Estes constituintes, em menor percentual, são considerados nocivos aos produtos comercializados, equipamentos e, principalmente, ao meio ambiente, havendo assim a necessidade da remoção, através de processos de tratamentos específicos, como, o hidrotreatamento (HDT). Também, juntamente com o petróleo são encontradas também outras impurezas, como a água, sais e sedimentos, proveniente das etapas de exploração e produção [4].

Neste contexto, as etapas de refino são primordiais na indústria de petróleo, sendo considerado o coração da indústria petrolífera, pois sem a separação em seus diversos componentes, através de destilações e os subsequentes processos de tratamento, o petróleo em si, ia possuir pouco valor prático e comercial. Estima-se que em 90% dos produtos utilizados no cotidiano emprega-se algum processo de tratamento pelo menos uma vez em sua produção [5].

1.3) Hidrorrefino e Hidrotreatamento

O termo hidrorrefino (HDR) engloba uma variedade de processos nos quais frações de petróleo são tratadas com hidrogênio, na presença de um catalisador adequado. Quando o objetivo deste processo é a melhoria da qualidade dos produtos, através da remoção de componentes indesejáveis, o processo é denominado de hidrotreatamento (HDT). O Hidrotreatamento (HDT) envolve uma variedade de processos de hidrogenação catalítica, os quais saturam hidrocarbonetos olefínicos e aromáticos, promovem a remoção de heteroátomos (como enxofre – hidrodessulfurização (HDS), nitrogênio – hidrodesnitrogenação (HDN) e oxigênio – hidrodesoxigenação - HDO), e ainda de metais presentes na matéria-prima a ser processada [6].

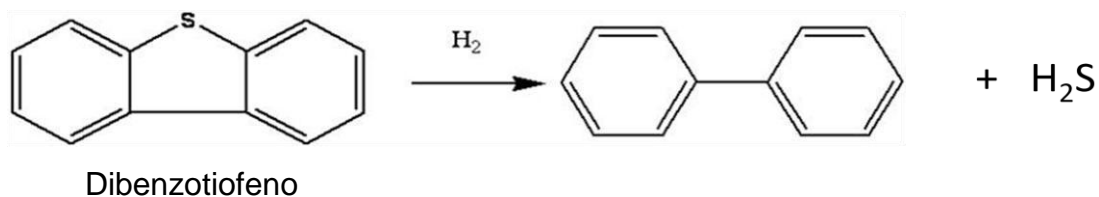


Figura 3.Exemplo Típico de Reação de Hidrodessulfurização (HDS).

O hidrotreatamento aplica-se a qualquer carga, mas no esquema de refino nacional, ele tem uma importância particular devido à grande demanda de diesel e às características dos petróleos nacionais, que geram frações mais pesadas. Contudo, o crescimento do consumo de combustíveis e especificações mais restritivas da qualidade dos produtos requer que as instalações de unidades de hidrotreatamento operem em condições mais severas, isto é, temperaturas e pressões de hidrogênio elevadas.

Outro fator que contribui para um hidrotreatamento com condições mais severas de operação é a crescente preocupação da sociedade e dos órgãos regulamentadores em preservar o meio-ambiente, assim, passaram a adotar medidas de contenção de emissão de poluentes gerados pelas indústrias, e a partir da década de 80, as indústrias petrolíferas começaram a reduzir significativamente a quantidade de enxofre presente nos combustíveis, e outros compostos indesejáveis, com o intuito de reduzir as emissões de CO₂, SO_x, NO_x e material particulado.

Os órgãos regulamentadores têm imputado às indústrias de refino de petróleo especificações cada vez mais restritivas, estabelecendo reduções progressivas nos teores máximos de contaminantes, principalmente de enxofre, nos produtos finais comercializados.

O órgão regulamentador de combustíveis no Brasil é a Agência Nacional de Petróleo (ANP); onde, uma aplicação prática deste órgão, pode ser exemplificada, para o diesel, que através da Resolução ANP Nº 65, de 9.12.2011 - DOU 12.12.2011, as refinarias devem disponibilizar o Diesel S-50 (teor máximo de 50 ppm de enxofre) em

postos selecionados para os veículos leves e pesados movidos a diesel produzidos a partir de 1° de janeiro de 2012. Em 1° de janeiro de 2013, será disponibilizado o Diesel S-10 (teor máximo de 10 ppm de enxofre), e com isso a Petrobras antecipa a substituição de todo Diesel S-50 por Diesel S-10. E por último, a partir de 1° de janeiro de 2014, todo Diesel S-1800 (teor máximo de 1800 ppm de enxofre) para uso rodoviário será substituído por Diesel S-500 (teor máximo de 500 ppm de enxofre) [7].

Portanto, a busca por soluções que apresentem alta eficiência, como uma nova geração de catalisadores, bem como custos compatíveis com a escala de produção e aplicação é uma necessidade urgente dentro do setor petrolífero. Apesar dos avanços tecnológicos que ocorreram, vários equipamentos e processos de refino utilizados por muitas refinarias continuam relativamente primários, sendo necessários para atender as legislações cada vez mais restritivas, processos com condições mais drásticas de operação. Entretanto, o petróleo não deixará de apresentar a importância que possui ao longo dos próximos anos, sendo assim, necessária a integração de políticas ambientais no planejamento, concepção, e, acima de tudo, na operação das refinarias.

1.4) Processos de Hidrotratamento

No refino do petróleo, os processos de tratamentos aplicam-se com o intuito de alterar algumas propriedades, como a remoção de compostos indesejáveis, devido à presença de contaminantes no petróleo cru e nos derivados. Estes processos são de extrema importância, pois têm como função enquadrar os derivados produzidos dentro das especificações técnicas e ambientais exigidas pela legislação e agregam valor comercial a esses derivados. Dentre os processos de hidrotratamento podemos destacar os seguintes [9]:

a) Hidrodessulfurização (HDS): dentre os processos de hidrotratamento a hidrodessulfurização está entre os de maior relevância para se atingir os níveis de enxofre estabelecidos pela nova legislação. Em uma unidade de

hidrodessulfurização industrial (HDS), ocorre a reação em um reator de leito fixo a altas temperaturas, que variam de 300 a 400 °C e pressões elevadas variando de 30-130 atmosferas de pressão absoluta, na presença de um catalisador. Este processo tem como objetivo a remoção de mercaptanas, sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos. Os compostos sulfurados presentes no petróleo são indesejáveis, pois durante o refino, provocam a corrosão de tanques de armazenamento e tubulações, contaminam os catalisadores utilizados nos processos subsequentes, afetam os aspectos de cor e cheiro dos produtos.

Dentre os compostos sulfurados mencionados, as mercaptanas são os mais fáceis de serem removidos, seguidos pelos sulfetos, dissulfetos, tiofenos, benzotiofenos e por último os dibenzotiofenos.

O processo convencional de hidrodessulfurização é capaz de remover grande parte dos compostos sulfurados. Porém as principais moléculas que necessitam ser removidas para se obter os níveis de enxofre estabelecidos para o óleo diesel em concentrações abaixo de 50ppm são os chamados dialquildibenzotiofenos. A posição dos grupamentos alquila nas moléculas derivadas de dibenzotiofenos apresentam um papel importante no grau de restrição da reatividade dessas moléculas [10, 11,12].

Pesquisas significativas foram realizadas para melhorar este processo convencional, como as condições de temperatura e pressão, e introduzir o uso de catalisadores novos e mais ativos, visto que o processo de hidrodessulfurização é uma das operações com maior importância. Esse desenvolvimento nos procedimentos operacionais resultou no processo chamado hidrodessulfurização profunda [13,14].

Uma característica significativa neste processo, é que através da reação de hidrogenação, o enxofre é convertido a gás sulfídrico, que é base, através de algumas reações, como por exemplo, o processo Klaus, da produção de enxofre nas denominadas URE (Unidades Recuperadoras de Enxofre), contribuindo para o abastecimento do mercado de enxofre do país.

b) Hidrodesnitrogenação (HDN): Remoção de piridinas, quinoleínas, isoquinoleínas, pirróis, indóis e carbazóis. Os compostos nitrogenados são termicamente estáveis, por isso, no refino, tendem a influenciar na capacidade do óleo em reter água, tornando mais instáveis os produtos desejados, formando gomas e alterando a sua coloração, além de envenenarem os catalisadores utilizados nos processos. Para o meio ambiente, a presença de compostos nitrogenados nos derivados induz, após a queima dos mesmos, a formação de óxidos de nitrogênio (NO_x).

c) Hidrodesoxigenação (HDO): Remoção de fenóis e ácidos carboxílicos. De maneira geral, durante o refino, os compostos oxigenados tendem a ficar concentrados nas frações pesadas do petróleo e induzir o aumento a acidez dos derivados, alterando também sua coloração e odor, sendo responsável pela formação de gomas e por uma maior corrosividade de tubulações e tanques de armazenamento. Para o meio ambiente os oxigenados são indutores da formação de chuvas ácidas.

d) Hidrodesmetalização (HDM): Remoção de organometálicos. Estes são os maiores responsáveis pela contaminação de catalisadores durante o refino. Apresentam-se sob a forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo, são de fácil remoção e estão mais presentes nas frações pesadas. Dentre os metais presentes nestes compostos destacam-se o ferro, o zinco, o cobre, o chumbo, o mercúrio, o cobalto, o cromo, o níquel, o vanádio. Com relação à preocupação ambiental, encontra-se o risco de dispersão de metais pesados na atmosfera e corpos hídricos.

1.5) Catalisadores de Hidrotratamento

O catalisador é uma substância que acelera uma reação química sem ser consumido no processo [15]. 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 [16].

Os catalisadores tradicionais de hidrotratamento tem a fase ativa basicamente constituída de sulfetos mistos de um metal do grupo VI-B (Mo ou W) e um metal do grupo VIII (Ni ou Co). Entre os principais catalisadores de hidrodessulfurização os mais comuns são CoMo, NiMo e NiW. O suporte mais empregado é a γ -Al₂O₃ e frequentemente são adicionados promotores visando melhorar o desempenho dos catalisadores nos processos como sílica e fósforo. 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.

Geralmente, considera-se que catalisadores à base de CoMo são mais apropriados para reações de hidrodessulfurização, sendo esse considerado até o momento, o principal catalisador para especificação de enxofre em combustíveis. A necessidade de remoção profunda de compostos sulfurados, em particular no óleo diesel, tem requerido o uso de outros catalisadores, dada a dificuldade de conversão de compostos de dibenzotiofenosdi-substituídos, de forma que o catalisador ideal deve possuir, simultaneamente, atividades pronunciadas de hidrogenação e de hidrodessulfurização.

O catalisador de NiMo em comparação com o CoMo possui propriedades mais hidrogenantes. As conversões de dibenzotiofenosdi-substituídos empregando catalisadores NiMo e CoMo foram iguais a 68 % e 49%, respectivamente [10]. Assim, com as especificações mais rigorosas para o teor de enxofre no óleo diesel, é necessário à utilização de catalisadores mais hidrogenantes e NiMo têm atendido as condições e ocupado um lugar de destaque neste processo.

1.6) Catalisadores Gastos e Desativação do Catalisador

Devido ao aumento no rigor das legislações ambientais referentes às emissões de gases tóxicos, a queda da qualidade do petróleo e as especificações estabelecidas

referentes às concentrações de enxofre, como já mencionado, levam-se a um aumento da severidade das condições operacionais dos processos de hidrotreatamento. Como resultado, o emprego da tecnologia atual de catalisadores está levando a um grande encurtamento da vida útil dos mesmos, e cuja regenerabilidade é difícil, e há um limite na quantidade de ciclos regeneração/reutilização, gerando os catalisadores gastos [18].

Na maioria das refinarias, a principal fonte de catalisador gasto é proveniente de unidades de hidrotreatamento, onde os processos envolvem reações de hidrogenação a altas temperaturas e pressões. Este resíduo sólido tem aumentado significativamente devido ao processamento de petróleos pesados contendo consideráveis quantidades de enxofre, nitrogênio e metais, e também a estas condições mais severas de operação, com a finalidade de atingir metas de combustíveis com teores reduzidos de contaminantes.

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 [19]. 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.).

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) [20].

Os catalisadores gastos contribuem com uma porcentagem consideravelmente elevada do passivo ambiental de uma refinaria, mas os inúmeros riscos associados a esse material o classificam como um dos mais perigosos resíduos que a refinaria pode gerar (Classe I), podendo ocorrer à combustão espontânea, liberação de gases tóxicos e a contaminação, devido à presença de compostos cancerígenos e metais tóxicos. Isso tem estimulado investimentos para o desenvolvimento de processos de reciclagem desses catalisadores, para a recuperação dos metais, sendo estes valorizados como fontes secundárias para a recuperação dos elementos presentes. Visto que, estes catalisadores gastos, geralmente, são destinados a processos de reciclagem menos nobre como o coprocessamento.

1.7) Contaminação do Catalisador

Muitos elementos são encontrados depositados nos catalisadores de hidrotratamento no final de seu ciclo. Estes são oriundos, tanto da alimentação da carga, como vanádio, níquel, cálcio, arsênio proveniente de aditivos usados durante operações de refino, como silício e chumbo, ou ainda oriundo das corrosões dos reatores, ferro [21].

Níquel e vanádio estão presentes incluídos em grande compostos moleculares (porfirinas), tendo ponto de ebulição tipicamente em torno de 500°C. Estão presentes em frações pesadas (gasóleo e resíduo de vácuo). Essas moléculas são rapidamente decompostas em sulfetos de níquel e vanádio na superfície do catalisador. A contaminação do catalisador por parte do vanádio, geralmente é de natureza não regenerável por causa de sua baixa atividade em processo de hidrodessulfurização. Dependendo das aplicações do tipo de destilado não é aconselhável reutilizar o catalisador contendo mais que 1 – 3% em massa, de vanádio [21].

O arsênio está presente em vários óleos brutos. Compostos organo-arsênicos são extremamente reativos em condições de hidroprocessamento e desta maneira são rapidamente decompostos e adsorvidos na superfície do catalisador. Em quantidades de 0.2 – 0.4% em massa podem impedir o reuso do catalisador devido a fenômenos de envenenamento.

A sílica é proveniente, essencialmente de agente espumante, adicionado em frações leves de formação de coque. Não é um veneno muito perigoso durante o ciclo e a desativação, mas muito provavelmente terá um forte efeito de desativação após a regeneração [21].

Em destilados de hidrotratamento a contaminação de ferro vem essencialmente da corrosão dos equipamentos. Em geral ele se acha presente em partículas finas, que habitualmente não penetram profundamente dentro dos poros do catalisador, e não há um forte efeito de envenenamento, limitando-se o bloqueio físico da superfície.

Catalisadores contendo uma quantidade de contaminantes acima dos limites admitidos podem ser reutilizados em alguns casos, onde a máxima atividade não é absolutamente necessária ao processo. Os fatores de desativação são informações úteis para avaliar a viabilidade e a atividade a ser obtida para o catalisador regenerado [21].

2) Objetivo

Avaliar o perfil do coque e de elementos depositados sobre a superfície de quatro gerações de catalisadores gastos de hidrotratamento (NiMo/ γ -Al₂O₃), utilizados nos períodos 1979-1986, 1993-1998, 2003-2008 e 2008-2011, no processamento de frações de diesel/gasolina de uma mesma unidade de hidrotratamento de uma refinaria nacional. Este trabalho também tem como objetivo visar a otimização de diversos parâmetros operacionais, para a rota hidrometalúrgica de processamento de catalisadores comerciais desativados (NiMo/ γ -Al₂O₃) em meio de ácido sulfúrico concentrado e água (1:1 vol/vol).

3) Materiais e Métodos

3.1) Descrição dos Catalisadores Desativados

Os catalisadores desativados NiMo/ γ -Al₂O₃ foram empregados em unidades de hidrodessulfurização de frações diesel/gasolina em refinarias nacionais, entre 1979 e 2011. Para os nossos estudos foram utilizados catalisadores desativados referente aos períodos de vida útil na refinaria de 2003-2008 e 2008-2011, sendo mantidos em suas formas originais (extrudados cilíndricos de comprimento 5,0 mm e diâmetro 1,2 mm). Os catalisadores empregados estavam em sua forma sulfetada quando utilizados em unidades de hidrodessulfurização, e não sofreram desgastes mecânicos e aquecimento excessivo no leito catalítico durante suas vidas úteis. A Tabela 1 apresenta os tempos de vida útil na refinaria de cada geração de catalisador.

Tabela 1. Tempo de Vida Útil na Refinaria.

Catalisadores Desativados NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	Vida Útil (anos)
1979-1986	7
1993-1998	5
2003-2008	5
2008-2011	3

3.2) Oxidação Prévia

Os catalisadores desativados foram submetidos a um tratamento prévio de oxidação, onde estes foram macerados, utilizando cápsulas e pistilos de vidro, colocado em cápsula de porcelana e introduzido em uma mufla a temperatura de 500 °C por 5 horas. A finalidade deste pré-tratamento é eliminar o coque presente, como CO/CO₂ e a umidade e parte do enxofre, como SO_x. Através da determinação das massas do catalisador antes e depois do procedimento, pode-se calcular o percentual de voláteis eliminados durante o processo [22,25].

3.3) Caracterização dos Catalisadores Desativados

3.3.1) Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

As análises químicas para verificar o percentual em massa dos elementos presentes nos catalisadores desativados após a etapa de oxidação prévia foram realizadas pela técnica de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDFRX). Esta análise foi realizada com o auxílio de um equipamento EDFRX da Shimadzu Modelo: EDX 800 HS (Figura 4). As amostras foram prensadas usando ácido bórico como substrato, essas análises foram realizadas em colaboração com o Instituto de Engenharia Nuclear (IEN).



Figura 4. Equipamento de EDFRX da Shimadzu (Modelo: EDX 800 HS)

3.3.2) Difractometria de Raios X (DRX)

As análises de difração de raios X dos catalisadores desativados após a etapa de oxidação prévia foram obtidos com a utilização de um aparelho de difração de raios X da Rigaku modelo Ultima IV (Figura 5), utilizando como fonte de radiação a linha de radiação do Cu-K α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), com uma voltagem de aceleração de 40,0 KV e corrente de 40,0 mA, no intervalo de $10 < 2\theta < 70$ com passo de 0,05 e 2 $^\circ$ /min. Estas análises foram realizadas em colaboração com o Instituto de Engenharia Nuclear (IEN).



Figura 5. Difratorômetro de Raios X da Rigaku, Modelo Ultima IV.

Para as análises de Área Específica (S_{BET}), Volume Médio de Poros (BJH) e Análise Elementar CHN, os catalisadores desativados (sem tratamento prévio) foram macerados, utilizando cápsula e pistilo de vidro até obtenção de grânulos finamente divididos. Em seguida, foram realizadas as respectivas análises de caracterização.

3.3.3) Área Específica (S_{BET}) e Volume Médio de Poros (BJH)

As áreas superficiais específicas, S_{BET} , dos catalisadores desativados foram determinadas através do método de BET (Brett, Emmett e Teller) multiponto. À medida do volume de poro foi determinado pelo método BJH no equipamento Quantachrome Instruments modelo Nova 1200e (Figura 6) usando nitrogênio (N_2) como gás de purga. As amostras foram previamente degaseificadas sob vácuo, durante 3 horas à temperatura de 200 °C no próprio equipamento, com o objetivo de remover a umidade.



Figura 6. Analisador de Área Superficial e Volume Médio de Poros (IQ/UFRJ).

3.3.4) Análise Elementar de Carbono e Hidrogênio

As análises dos catalisadores desativados foram realizadas num aparelho da marca Perkin Elmer, modelo 2400 CHN Elemental Analyzer. Estas análises foram realizadas em colaboração com o Instituto de Engenharia Nuclear (IEN).

3.4) Parâmetros de Queima do Coque (Rampas de Aquecimento)

Esta etapa foi realizada apenas para o catalisador desativado utilizado no período de 2008-2011. O mesmo foi colocado em cápsula de porcelana e introduzido em uma mufla para a oxidação. Como a amostra não foi moída, neste procedimento, tomou-se o cuidado para que a altura da camada de amostra não tivesse mais que 0,5 cm, garantindo assim, um tratamento uniforme de toda a porção da amostra. Foi seguido o seguinte protocolo:

a) Taxa de Aquecimento: foram testadas três rampas: $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ com intervalo de 2 horas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, iniciadas a temperatura ambiente até $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por um período de 4 horas, exceto para a rampa com intervalo de 2 horas a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, que permaneceu na temperatura final de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 horas. A Figura 5 mostra o aspecto do catalisador gasto antes e depois da oxidação.

b) Temperatura Final: fixada em $450\text{ }^{\circ}\text{C}$

c) Tempo na Temperatura Final: os tempos testados foram de 2 e 4 horas;

Após a oxidação, os catalisadores foram resfriados dentro da própria mufla até a temperatura ambiente, e em seguida, foram transferidos para o dessecador. Através do procedimento já descrito na oxidação prévia, que a partir da determinação das massas das amostras antes e depois do procedimento, pode-se calcular o percentual de voláteis [22,25].

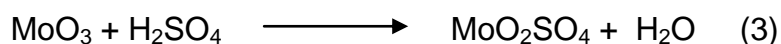
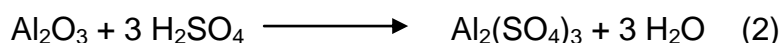
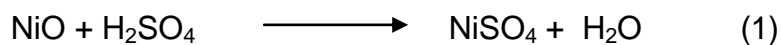


Figura 7. Aspectos dos Catalisadores NiMo gasto (A); NiMo oxidado (B).

3.5) Abertura dos Catalisadores Após as Rampas de Aquecimento

Com base na literatura e trabalhos anteriores realizados pelo grupo, foi utilizada a rota hidrometalúrgica de processamento de catalisadores desativados em meio de ácido sulfúrico concentrado e água (1:1 vol/vol). Esta rota, foi inteiramente desenvolvida no Grupo de Reciclagem e de Resíduos do DQA/IQ/UFRJ, tem o mérito de gerar menos

resíduos finais aquosos, por não haver necessidade de trabalhar na faixa alcalina. O cálculo da quantidade estequiométrica do ácido necessária à abertura do catalisador seguiu as reações:



A proporção catalisador/ácido foi de 1,0 g de catalisador para 10,0 mL de ácido. A concentração da solução de ácido sulfúrico utilizada para a abertura das amostras de catalisadores foi de aproximadamente $9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Como procedimento padrão, adotado para estes tipos de catalisadores [23], os experimentos foram realizados a uma temperatura de aproximadamente $90 \text{ }^\circ\text{C}$, sob agitação constante (200 rpm). A reação foi conduzida ao longo de 2 horas. Posteriormente, foi adicionado um volume de água equivalente ao do ácido usado na abertura, para impedir a cristalização de sais com um número elevado de águas de cristalização, como no caso do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Em seguida, esperou-se o resfriamento da solução para filtração. O resíduo insolúvel em ácido foi lavado com água destilada e seco em estufa a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por um período de 2 horas, sendo resfriado em dessecador e em seguida, pesado em balança analítica. As águas de lavagem foram incorporadas à solução ácida original.

4) Resultados e Discussão

4.1) Perda de Voláteis (Oxidação Prévia)

A porcentagem da perda de voláteis foi determinada através do procedimento já descrito na oxidação prévia, que a partir da determinação das massas das amostras antes e depois do procedimento, pode-se calcular este percentual [22]. Os dados obtidos foram comparados com a porcentagem da perda de voláteis das gerações anteriores, que foram realizadas por outros membros do grupo em trabalhos anteriores. Os resultados na Tabela 2 indicam a perda nas diferentes gerações.

Tabela 2. Porcentagem da Perda de Voláteis (CO₂, H₂O, NO_x, SO_x).

Catalisadores Desativados NiMo/γ-Al₂O₃	Perda de Voláteis % (m/m)
1979-1986	13,5
1993-1998	20,0
2003-2008	31,8
2008-2011	26,6

Conforme observado na Tabela 2, a porcentagem da perda de voláteis para os catalisadores 2003-2008 e 2008-2011 foram maiores que os das duas gerações anteriores. Esperava-se que a porcentagem da perda de voláteis para o catalisador 2008-2011 fosse maior que o da geração anterior, já que as condições no processo de hidrotratamento estão mais severas o que induz um maior depósito de coque. Porém, os dados acima mostram que a geração 2008-2011 apresenta uma perda de voláteis menor do que a da geração anterior o que vai contra a tendência observada nas gerações anteriores, possivelmente devido à oxidação catalítica do SO₂ a espécies sulfato e à oxidação de elementos depositados na superfície (As, V, Fe)

4.2) Espectrometria por Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia

A Tabela 3 mostra as porcentagens em massa (na forma de óxido) dos elementos presentes nos catalisadores desativados para todas as gerações. Foram determinados por EDFRX os elementos que constituem os catalisadores. As análises das gerações anteriores foram realizadas por outros membros do grupo em trabalhos anteriores.

Tabela 3. Análise por EDFRX dos Catalisadores Desativados.

	1979-1986 (%)	1993-1998 (%)	2003-2008 (%)	2008-2011 (%)
Al₂O₃	62,0	59,2	50,2	43,2
MoO₃	13,6	14,0	23,1	21,2
SO₃	8,6	7,8	14,0	15,1
SiO₂	0,1	2,5	4,0	9,4
NiO	2,5	2,6	4,9	4,5
P₂O₅	5,0	2,4	3,1	2,6
Fe₂O₃	0,6	1,0	0,3	3,1
CaO	-	-	0,3	0,4
As₂O₃	-	-	0,1	0,2
V₂O₅	-	-	-	0,3
CuO	-	-	-	4,0 x 10⁻²
MnO	-	-	-	3,0 x 10⁻²

Conforme observado na Tabela 3, os catalisadores mais recentes (2003-2008 e 2008-2011) apresentaram novos elementos (destacados na tabela acima), que são decorrentes da deposição no processo de hidrotreamento. Este depósito está relacionado com a mudança nas condições do processo (aumento da temperatura e pressão), qualidade das cargas processadas, cada vez mais pesadas contendo Fe, V, Ca, As, Ni e Cu e na inserção de aditivos nas fases de exploração e refino.

A partir da Tabela 3 é possível constatar que a porcentagem de Molibdênio e Níquel, que são a fase ativa do catalisador aumentou, pois como as condições operacionais estão mais drásticas, aumentou-se a quantidade de sítios ativos, para melhorar a atividade catalítica e diminuir os parâmetros de temperatura e pressão de hidrogênio.

4.3) Área Superficial Específica (S_{BET}) e Volume Médio de Poros (BJH)

Um dos métodos mais comuns de determinação da área superficial específica de um sólido se baseia na determinação da quantidade de um adsorvato necessário para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente, utilizando cálculos do método conhecido como BET (Brunauer, Emmett e Teller) [24]. O volume médio de poros é calculado pelo ramo da adsorção de nitrogênio, utilizando o método BJH (Barret, Joyner e Halenda) [25], que utiliza a equação de Kelvin e assume o esvaziamento progressivo dos poros com o decréscimo da pressão, para calcular o volume médio de poros. Os dados relativos a estas análises estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da Área Superficial (S_{BET}) e do Volume Médio de Poros (V).

Catalisadores Desativados	S_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V ($cm^3 \cdot g^{-1}$)
NiMo/γ-Al₂O₃		
1979-1986	133	0,23
1993-1998	139	0,25
2003-2008	113	0,22
2008-2011	76	0,15

Com a análise da Tabela 4 podemos verificar que ocorre uma diminuição da área superficial específica e do volume médio de poros para o catalisador utilizado no

período de 2008-2011. Este resultado indica que há uma maior deposição de novos elementos e de coque, o que é confirmado por EDFRX.

4.4) Difratomia de Raios X

A difração de raios X pelo método do pó é uma técnica amplamente empregada na caracterização de sólidos. Ela possibilita a identificação das fases cristalinas.

As Figuras 8 e 9 apresentam os difratogramas dos catalisadores desativados e previamente oxidados, utilizados nos períodos de 2003-2008 e 2008-2011. Estes mostram que cada catalisador, se apresenta com baixa cristalinidade, com picos referentes às fases cristalinas da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

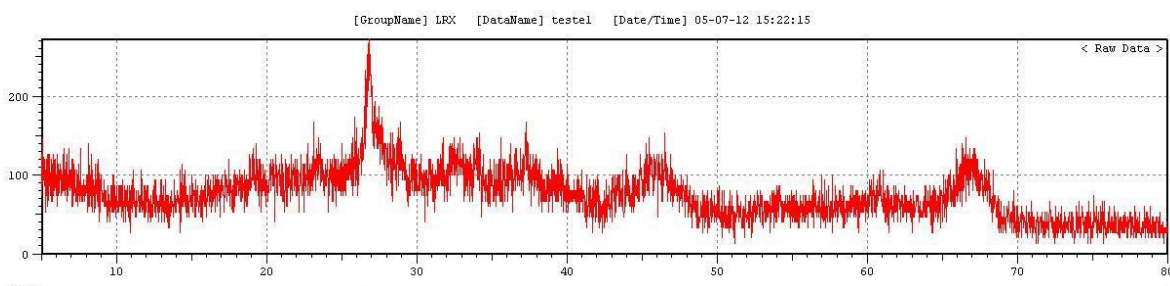


Figura 8. Difratograma do Catalisador Desativado (2003-2008).

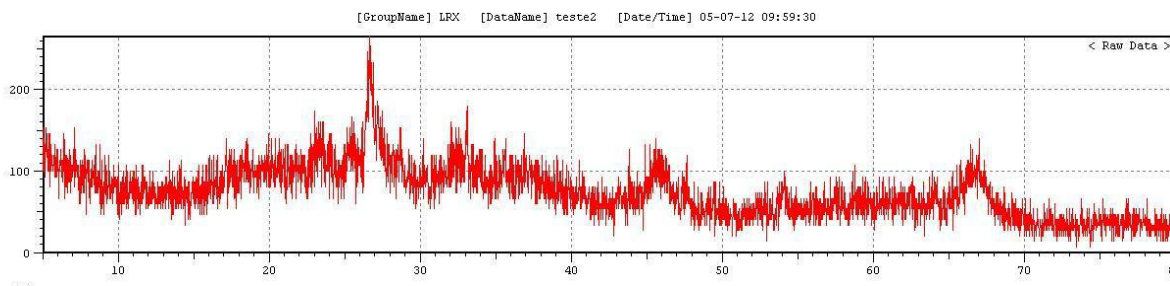


Figura 9. Difratograma do Catalisador Desativado (2008-2011).

4.5) Análise Elementar de Carbono e Hidrogênio

Os catalisadores desativados foram analisados quanto à razão hidrogênio/carbono Tabela 5. Os resultados mostram que houve uma diminuição da razão atômica, principalmente, para o catalisador utilizado no período de 2008-2011, com este resultado pode-se supor que o coque depositado está mais pobre em hidrogênio. Esta hipótese só poderia ser confirmada se fosse obtido o espectro de RMN de ^{13}C das amostras

Tabela 5. Razão Atômica Hidrogênio/Carbono.

Catalisadores Desativados $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Razão H/C
1979-1986	1,61
1993-1998	1,43
2003-2008	1,45
2008-2011	1,17

4.6) Otimização dos Parâmetros de Queima do Coque

Nesta análise busca-se minimizar o consumo energético, ou seja, determinar a menor temperatura e o menor tempo possíveis para que todo o coque seja eliminado, minimizando a formação da fração insolúvel na solução ácida.

Tabela 6. Porcentagem da Perda de Voláteis (CO_2 , H_2O , NO_x , SO_x).

Catalisador Desativado $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2008-2011)	Perda de Voláteis % (m/m)
$5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	18,5
$1,5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	18,2
$1,5\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ com intervalo de 2 h	16,4

De acordo com a Tabela 6, independente da rampa de aquecimento as porcentagens da perda de voláteis são próximas, o que indica que as condições empregadas nesta análise, que foram realizadas para as outras gerações (em estudos anteriores) não foram satisfatórias para o catalisador (2008-2011), sendo este utilizado em condições de hidrodessulfurização profunda.

4.7) Comportamento da Abertura Sulfúrica

A etapa de abertura sulfúrica exibiu uma coloração verde ou azulada, devido possivelmente a maior predominância de níquel ou molibdênio no meio. Após a secagem e a queima do papel de filtro quantitativo, foi possível obter a massa de resíduo insolúvel e calcular a porcentagem deste.

Tabela 7. Porcentagem de Resíduos Insolúveis.

Catalisador Desativado NiMo/γ-Al₂O₃ (2008-2011)	Resíduos Insolúveis % (m/m)
5 °C · min ⁻¹	64,0
1,5 °C · min ⁻¹	83,8
1,5 °C · min ⁻¹ com intervalo de 2 h	90,8

Observamos na Tabela 7 que a porcentagem de insolúveis foi menor para a rampa de 5 °C·min⁻¹, não sendo esperado este resultado, por ser uma rampa com uma maior taxa de aquecimento, a qual deveria apresentar uma maior sinterização do catalisador. Porém, este resultado pode ser explicado devido às condições operacionais de hidrodessulfurização mais drásticas, podendo ocorrer à sinterização já no leito catalítico. E também, como já mencionado essas condições utilizadas como parâmetro de queima do coque não foram satisfatórias para o catalisador (2008-2011).

5) Conclusões

O estudo da porcentagem da perda de voláteis para os catalisadores utilizados nos períodos de 2003-2008 e 2008-2011 mostrou que estes foram maiores que os das gerações anteriores, indicando que há uma maior deposição de coque, inerentes de condições mais drásticas de operação, mas para o catalisador 2008-2011 esta porcentagem foi menor, possivelmente devido à oxidação catalítica do SO₂ a espécies sulfato e à oxidação de elementos depositados na superfície (As, V, Fe).

Análise de EDRFX dos catalisadores desativados mostrou que há uma maior deposição de elementos novos, devido ao aumento da severidade das condições operacionais do processo, inserção de aditivos na fase de exploração e cargas tratadas cada vez mais pesadas. As reações de hidrodessulfurização que ocorrem simultaneamente com os outros tipos de hidrotreatamento estão sendo mais favorecidas no processo de hidrodessulfurização profunda.

Verificou-se que com o decorrer das gerações ocorre uma diminuição da área superficial específica e do seu volume médio de poros, devido à maior deposição de elementos e de coque no catalisador, uma vez que, esses valores foram muito menores para o mais recente.

A análise elementar de carbono e hidrogênio mostrou que a razão atômica H/C diminui ao longo dos períodos, mostrando que o coque depositado está mais pobre em hidrogênio à medida que as condições de hidrotreatamento estão mais severas.

Os parâmetros utilizados para a queima do coque e posterior abertura ácida do catalisador utilizado no período de 2008-2011 não foram satisfatórios, sendo necessários estudos de novos parâmetros para a queima do coque.

A deposição de novos elementos implica em etapas subsequentes a este estudo, que é o fracionamento e recuperação dos metais originais do catalisador, uma vez que, os outros elementos depositados seriam interferentes nessas etapas.

Uma vantagem do procedimento adotado para a abertura do catalisador é que todo o processo de dissolução foi realizado em meio ácido. Isso implica num menor consumo de reagentes e água, conseqüentemente menor geração de resíduos finais salinos.

6) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Mariano, J. B.; Impactos Ambientais do Refino de Petróleo. 1º ed., Rio de Janeiro, Interciência, 2005.
2. https://ben.epe.gov.br/downloads/Resultados_Pre_BEN_2012.pdf
3. Polck, D. G.; “Estudo Cinético da Hidrodessulfurização Profunda de Dibenzotiofeno e 4,6-Dimetildibenzotiofeno”, Dissertação de Mestrado, EQ, UFRJ, Rio de Janeiro (2010).
4. Pacheco, M. E.; “Desenvolvimento de metodologia para desativação acelerada de catalisadores de hidrotreamento em plantas piloto”, Tese de Doutorado, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro (2008).
5. Leliveld, R. G.; Eijsbouts, S. E.; *Catalysis Today* 130 (1) (2008) 183 - 189.
6. *Petroleum refining listing determination proposed rule response to comment document - Part IV*. The US Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, junho 1998 56.
7. www.anp.gov.br.
8. Macaud, M.; Milenkovic, A.; Schulz, E.; Lemaire, M.; Vrinat, M.; *Journal Catalysis* 193 (2000) 255 - 263.
9. Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E.; *Hydrotreating Catalysts – Science and Technology*, Springer: Berlin, 1996.
10. Bej, S. K., Maity, S. K., Turaga, U. T. S.; *Energ. Fuels* 18 (2004) 1227-1237.
11. Bataille, F.; Lemberon, J-L.; Michaud.; Pérot, G.; Vrinat, M.; Lemaire, M.; Schulz, E.; Breyse, M.; Kasztelan, S.; *J. Catal.* 191 (2000) 409-422.
12. Gates, B. C.; Topsoe, H.; *Polyhedron* 16 (18) (1997) 3213-3217.
13. Knudsen, K. G.; Cooper, B. H.; Topsoe, H.; *Appl. Catal. A* 189 (1999) 205-215.
14. Jones, D. S. J.; Pujadó, P. R. *Handbook of Petroleum Processing*. Springer Science, 2ª Ed., The Netherlands, 2008.
15. Schmal, M., Cardoso, D., *Brazilian Catalysis Society*, RJ, Brasil, 2003, 7.
16. Hill, C. G.; *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. USA, John Wiley & Sons Inc., 1977.
17. Gao, Q. *et al.* *Catalysis Today*, 164 (1) (2011) 538-543.

18. Afonso, J. C., Lajter, K., Silva, F. P. T.; Química Nova 18 (1995) 151-156.
19. Guisnet, M.; Cerqueira, H. S.; Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R., Desactivação e Regeneração de Catalisadores, 1º Ed. Lisboa, Fundação CalousteGulbenkian, 2008.
20. Dufresne, P.; Applied Catalysis A: General, 322 (2007) 67 - 75.
- Hill, C. G.; An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. USA, John Wiley & Sons Inc., 1977.
21. Junior, I. M. V.; Paulino, J. F.; Afonso, J. C.; Química Nova 31(2008) 680 - 687.
22. Afonso, J. C., Lajter, K., Góes, R. S.; Química Nova 20 (1997) 349-355.
23. Branauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E.; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. The Bureau of Chemistry and Soils and George Washington University, 1938.
24. Barret, E. P.; Joyner, L. G., e Halenda, P. P.; Journal of the American Chemical Society 73 (1951) 373 - 380.
25. Pereira, A. L. S., Silva, C. N., ; Mantovano, J. L., Afonso, J. C.; Química Nova 34 (2011) 145-150

