



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**  
Centro de Tecnologia e Ciências  
Instituto de Química

Vanessa Neves Chermaut da Costa

**Influência do nível de metais contaminantes no desempenho catalítico do  
catalisador de equilíbrio de FCC**

Rio de Janeiro

2019

Vanessa Neves Chermaut da Costa

**Influência do nível de metais contaminantes no desempenho catalítico do catalisador de equilíbrio de FCC**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup> Cristiane Assumpção Henriques  
Dr. Edisson Morgado Jr

Rio de Janeiro

2019

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

Costa, Vanessa Neves Chermaut da.

Influência do nível de metais contaminantes no desempenho catalítico do catalisador de equilíbrio FCC. / Vanessa Neves Chermaut da Costa. - 2019.

104 f.

Orientador: Cristiane Assumpção Henriques.

Orientador: Edison Morgado Jr.

Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1 Craqueamento catalítico - Teses. 2 Níquel – Teses. 3. Vanádio – Teses. 4. Densidade – Teses. I. Henriques, Cristiane Assumpção. II. Morgado Jr, Edison. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Vanessa Neves Chermaut da Costa

Assinatura

11/07/2019

Data

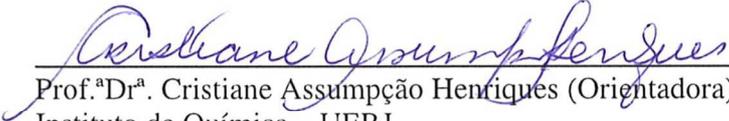
Vanessa Neves Chermaut da Costa

**Influência do nível de metais contaminantes no desempenho catalítico do catalisador de equilíbrio de FCC**

Dissertação apresentada, como requisito para obtenção do título de mestre, ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovado em 27 de fevereiro de 2019.

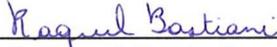
Banca Examinadora:

  
Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup>. Cristiane Assumpção Henriques (Orientadora)  
Instituto de Química – UERJ

  
Dr. Edisson Morgado Jr (Orientador)  
CENPES – Petrobrás S.A.

  
Prof.<sup>a</sup>Dr.<sup>a</sup>. Lucia Regina Raddi de Araújo  
Instituto de Química – UERJ

  
Prof. Dr. Eledir Vítor Sobrinho  
Instituto de Química – UFRN

  
Dr.<sup>a</sup>. Raquel Bastiani  
CENPES – Petrobrás S.A.

Rio de Janeiro  
2019

## **DEDICATÓRIA**

Dedico este trabalho aos meus pais Irene Clara e Alcides (em memória), por terem sempre me apoiado e incentivado. Ao meu irmão Daniel pela cumplicidade e ao meu marido Yuri pelo companheirismo, cuidado e apoio.

## AGRADECIMENTOS

À minha mãe Irene Clara por ser meu maior apoio, minha rede de segurança, e por ser um exemplo de mãe que prepara os filhos para ganhar o mundo sempre nos incentivando na busca pelo conhecimento e pela conquista de nossa independência.

Ao meu irmão Daniel, pelo seu ombro sempre disponível e pela cumplicidade em todas as ocasiões.

Ao meu marido Yuri Chamusca pelo companheirismo, incentivo e suporte na vida e durante todo esse processo. Seu apoio foi fundamental para que eu chegasse até aqui.

Todo meu agradecimento à equipe de Otimização/GETEC, atuais e antigos, em especial Eliane Pereira, Carlos Cholodauskas, Roberto Carvalho, Sidney Martins e Alcir Camargo pelo aprendizado diário e por contribuírem para me tornar a pessoa e a profissional que sou hoje.

Pelo afeto e acolhimento do Time BR e por terem me aturado nesta reta final. Em especial à minha coordenadora, Rosane Bastos pela amizade, compreensão e suporte.

À Tainá Valente pelos maravilhosos *insights* e mensagens de “tá acabando!” e à José Marcos Ferreira pelas sugestões que só engrandeceram este trabalho.

Ao Laboratório da FCC S.A. em nome de Luiz Roberto Pietroluongo pela ampla disponibilidade dos equipamentos, Rodrigo Freitas e Aline Braga pela presteza na realização dos testes e caracterizações e à Aline Oliveira pela amizade e disponibilidade em responder à todas as minhas dúvidas.

À Thalmó Azevedo pela disponibilidade em me auxiliar na realização dos experimentos no laboratório do TFCC/CENPES.

Agradeço à Shirley Rocha pelo carinho e por ter sido uma das responsáveis por tornar possível a realização deste mestrado.

À FCC S.A. pela confiança e por propiciar os recursos necessários à realização deste trabalho.

Aos meus orientadores Prof<sup>a</sup> Dra. Cristiane Henriques e Dr. Edisson Morgado Jr. por terem me tutelado, acolhido e guiado por todo esse processo despertando em mim o espírito investigativo.

Finalmente aos meus amigos e a todos àqueles que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho.

“O pesquisador, ao desenvolver para o leitor o assunto, deixa de ser por um momento investigador, para se tornar filósofo de seu trabalho. Abandona as técnicas de pesquisa com que já se habituara, para usar os recursos da lógica da demonstração.”

*Délcio Vieira Salomon*

## RESUMO

COSTA, V.N.C. *Influência do nível de metais contaminantes no desempenho catalítico do catalisador de equilíbrio de FCC*, 2018. 104f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos mais rentáveis processos de refino ao contribuir de maneira eficaz no ajuste da produção ao transformar correntes de menor valor agregado em frações como nafta e GLP. Este processo consiste na quebra de hidrocarbonetos de alto peso molecular, presentes nos gasóleos e resíduos, por ação de um catalisador microesférico a base de zeólita Y, em altas temperaturas. Tal reação ocorre em segundos e o catalisador sofre deposição de coque, o qual é removido por combustão na etapa de regeneração térmica sob fluxo de ar, gerando o catalisador de equilíbrio de FCC (e-cat). O e-cat circula no processo de forma cíclica e seu repetido contato com a atmosfera hidrotérmica do regenerador, associado a metais contaminantes, leva à sua progressiva desativação de modo irreversível. Para recuperar a atividade do e-cat e compensar perdas no processo, o inventário circulante é alimentado periodicamente com catalisador fresco, o que provoca variação na idade das partículas que compõem este inventário. O objetivo do trabalho foi avaliar a influência do nível de concentração de níquel e vanádio em e-cats comerciais sobre seu desempenho catalítico quando testados em laboratório usando carga real das refinarias. As amostras foram caracterizadas quanto à composição química e através de métodos estatísticos foram classificadas em três grupos que se distinguem pelo nível de contaminação por metais. Foram selecionadas amostras representativas de toda a faixa de variação de metais contaminantes de cada um dos grupos. Além da medição de suas propriedades texturais, as amostras foram submetidas a avaliações catalíticas em unidade conhecida como *Advanced Catalytic Evaluation* (ACE), com a mesma carga de gasóleo e mesmas condições de craqueamento. A fim de investigar o efeito do envelhecimento das partículas no desempenho do catalisador, uma amostra de e-cat foi fracionada através do método de separação por diferença de densidade. As frações obtidas também foram avaliadas em termos de suas propriedades texturais e desempenho catalítico em unidade ACE. A partir dos resultados obtidos foi possível observar, para os diferentes níveis e faixas de contaminação, o impacto no desempenho catalítico, principalmente na conversão e na geração de coque e hidrogênio, não só da variação dos metais, foco desse trabalho, como também de outras variáveis como efeito da matriz e a interação entre metais.

Palavras-chave: FCC. E-cat. Avaliação catalítica. Níquel. Vanádio. Separação por Densidade.

## ABSTRACT

COSTA, V.N.C. *Influence of contaminating metals level on the catalytic performance of FCC equilibrium catalyst*. 2019. 104 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

The fluid catalytic cracking (FCC) is one of the most profitable refining processes, since it contributes effectively to the production adjustment by transforming lower value-added chains into fractions such as naphtha and LPG. This process consists in the cracking of high molecular weight hydrocarbons, present in gas oils and residues, by the action of zeolite Y based microspherical catalyst at high temperatures. It takes seconds for this reaction to occur and the catalyst undergoes deposition of coke, which is removed by combustion in the thermal regeneration stage under air flow, generating the FCC equilibrium catalyst (e-cat). In this process, the e-cat moves cyclically and its repeated contact with the regenerator's hydrothermal atmosphere associated with contaminating metals, leads to its progressive deactivation in an irreversible way. To recover the e-cat activity and compensate losses in the process, the circulating inventory is fed periodically with fresh catalyst, which causes age variation of the particles that compose this inventory. The objective of this work was to evaluate the influence of nickel and vanadium concentration level of commercial e-cats on their catalytic performance when tested using real refinery feed. The samples were characterized in terms of their chemical composition and through statistical methods, were classified into three groups that are distinguished by the level of contamination by metals. It was selected representative samples of the entire range of contaminants for each group. Besides measurements of its textural properties, the samples were submitted to catalytic evaluations at Advanced Catalytic Evaluation (ACE) unit, with the same gas oil feed and the same cracking conditions. In order to investigate the effect of particle aging on catalyst performance, an e-cat sample was fractionated using the density difference separation method. The obtained fractions were also evaluated in terms of their textural properties and catalytic performance in ACE unit. From the results obtained, it was possible to observe, for different levels and ranges of metal contamination, the impact on the catalytic performance, mainly in conversion and in the coke and hydrogen yields, not only of the metals variation, focus of this work, but also of other variables as matrix effect and the interaction between metals.

Key Words: FCC. E-cat. Catalytic Evaluation. Nickel. Vanadium. Density Separation

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Diagrama de blocos simplificado do processo de FCC .....	25
Figura 2 -	Esquema do conjunto conversor de uma UFCC .....	25
Figura 3 -	O caminho do catalisador .....	28
Figura 4 -	Exemplo de esquema de refino simplificado de uma refinaria .....	30
Figura 5 -	Componentes básicos de um catalisador de FCC .....	35
Figura 6 -	Ação do níquel depositado sobre a superfície do catalisador de FCC .....	46
Figura 7 -	Dendograma obtido a partir da aplicação do Método de Ward .....	56
Figura 8 -	Média do teor de níquel e vanádio para cada grupo .....	56
Figura 9 -	Estrutura montada para o fracionamento por densidade .....	61
Figura 10 -	Unidade ACE .....	64
Figura 11 -	Variação da área específica (AE) em função do teor de metais (Ni+V) .....	69
Figura 12 -	Variação do volume de microporos (MiPV) em função do teor de metais (Ni+V) .....	70
Figura 13 -	Conversão versus CTO: Refinaria com baixo teor de metais (RefBM) .....	72
Figura 14 -	Conversão versus CTO: Refinaria com médio teor de metais sem calcinar (RefMM) .....	73
Figura 15 -	Conversão versus CTO: Refinaria com alto teor de metais (RefAM) .....	73
Figura 16 -	Conversão versus CTO: Refinaria com alto teor de metais após calcinação (RefMM - Calcinação) .....	74
Figura 17 -	Variação da conversão em função teor de metais (Ni+V) por refinaria (CTO = 5) .....	75
Figura 18 -	Rendimento de coque em função da conversão .....	77
Figura 19 -	Rendimento de coque em função do teor de metais (conversão =65%p) .....	78
Figura 20 -	Rendimento de hidrogênio em função da conversão .....	79

Figura 21 -	Rendimento de H <sub>2</sub> em função do teor de metais (conversão = 65%p) .....	80
Figura 22 -	Rendimento de GLP em função da conversão .....	81
Figura 23 -	Rendimento de gasolina em função da conversão .....	82
Figura 24 -	Rendimento de fundos em função da conversão .....	83
Figura 25 -	Distribuição de Ni e V nas frações do e-cat original .....	85
Figura 26 -	Difratogramas de raios X das frações mais densa (F3) e menos densa (F1) .....	86
Figura 27 -	Propriedades texturais do e-cat original (vermelho) e suas frações em função do teor de metais contaminantes .....	88
Figura 28 -	Variação da conversão em função do teor de metais .....	89
Figura 29 -	Fator de Coque do e-cat original (vermelho) e suas frações em função do teor de metais contaminantes .....	90
Figura 30 -	H <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> do e-cat original (triângulo vermelho) e suas frações em função do teor de metais contaminantes .....	91
Figura 31 -	Variação do rendimento em gasolina e propeno em função do teor de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....	93

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Mecanismo de desativação do catalisador de FCC .....	41
Tabela 2 -	Atuação e efeito dos metais na desativação do catalisador de FCC	44
Tabela 3 -	Nível de contaminação por metais de cada grupo .....	57
Tabela 4 -	Resultados do teste de hipótese t-student .....	58
Tabela 5 -	Fórmula e densidade dos reagentes usados no fracionamento de e-cats .....	61
Tabela 6 -	Caracterização da carga utilizada .....	64
Tabela 7 -	Composição química das amostras selecionadas por grupos .....	66
Tabela 8 -	Caracterização textural das amostras selecionadas por grupos .....	68
Tabela 9 -	Balanço de massa na separação das três frações da amostra de e-cat original .....	84
Tabela 10 -	Composição química das frações separadas por densidade .....	84
Tabela 11 -	Caracterização textural das frações e da amostra original .....	87

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	19
1.1	<b>O refino do petróleo</b> .....	19
1.2	<b>Processos de refino</b> .....	19
1.3	<b>O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)</b> .....	20
1.3.1	<u>Histórico</u> .....	20
1.3.2	Funcionamento - O caminho do catalisador .....	24
1.3.3	<b>Tipos de regeneração</b> .....	28
1.3.4	<b>Cargas típicas para FCC</b> .....	29
1.3.5	<b>Principais objetivos e produtos</b> .....	31
1.4	<b>Catalisadores de FCC</b> .....	32
1.4.1	<u>Componentes</u> .....	33
1.4.2	<b>Propriedades</b> .....	35
1.4.2.1	Atividade .....	35
1.4.2.2	Seletividade .....	36
1.4.2.3	Estabilidade .....	37
1.4.2.4	Acessibilidade .....	37
1.4.2.5	Resistência ao atrito .....	37
1.4.2.6	Área específica .....	38
1.5	<b>Reações de craqueamento</b> .....	38
1.5.1	<b>Influência dos hidrocarbonetos</b> .....	39
1.5.2	<u>Formação de coque</u> .....	39
1.6	<b>Catalisador de equilíbrio (e-cat)</b> .....	40
1.6.1	<u>Desativação reversível</u> .....	41
1.6.1.1	Coque – envenenamento e deposição .....	41
1.6.1.2	Compostos nitrogenados e sulfurados – envenenamento .....	42
1.6.2	<u>Desativação irreversível</u> .....	43

1.6.2.1	Desaluminização esaluminização hidrotérmica – Envelhecimento ...	43
1.6.2.2	Metais contaminantes – Envenenamento e deposição .....	43
1.6.2.2.1	Sódio .....	44
1.6.2.2.2	Ferro .....	45
1.6.2.2.3	Níquel .....	46
1.6.2.2.4	Vanádio .....	47
1.7	<b>Estudos envolvendo o efeito de metais contaminantes no desempenho do e-cat</b> .....	48
1.8	<b>Contribuição do presente trabalho</b> .....	50
2	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	52
2.1	<b>Planejamento dos experimentos</b> .....	52
2.1.1	<u>Preparação do banco de dados para análise de Cluster</u> .....	53
2.1.2	<u>Seleção das amostras a serem utilizadas no estudo – análise de Cluster</u> .....	54
2.1.2.1	Etapa I - Seleção de indivíduos ou de uma amostra de indivíduos a serem agrupados .....	54
2.1.2.2	Etapa II – Definição do conjunto de variáveis a partir das quais é obtida a informação necessária ao agrupamento dos indivíduos .....	54
2.1.2.3	Etapa III – Seleção de uma medida de semelhança ou de distância em cada par de casos .....	55
2.1.2.4	Etapa IV – Definição do algoritmo/critério de avaliação .....	55
2.1.2.5	Etapa V – Avaliação dos resultados encontrados .....	57
2.1.3	<u>Seleção das amostras para fracionamento de e-cat</u> .....	58
2.2	<b>Técnicas de caracterização físico-química dos catalisadores</b> ....	59
2.2.1	<u>Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)</u> .....	59
2.2.2	<u>Caracterização textural por fisissorção de nitrogênio</u> .....	59
2.2.3	<u>Difratometria de raios X (DRX)</u> .....	60
2.3	<b>Separação de frações de e-cat por densidade</b> .....	60
2.4	<b>Avaliação do desempenho catalítico</b> .....	62
2.4.1	<u>Unidade ACE</u> .....	62

2.4.2	<u>Carga utilizada</u> .....	64
2.4.3	<u>Condições de reação</u> .....	65
2.4.4	<u>Preparação das amostras</u> .....	65
3	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	66
3.1	<b>Amostras classificadas por grupos em termos de contaminação por níquel e vanádio</b> .....	66
3.1.1	<u>Composição química</u> .....	66
3.1.2	<u>Impacto da variação do teor de metais nas propriedades texturais</u> .....	67
3.1.3	<u>Impacto da variação do teor de metais na conversão</u> .....	72
3.1.4	<u>Impacto da variação do teor de metais nos rendimentos de coque e hidrogênio</u> .....	76
3.1.5	Impacto da variação do teor de metais nos rendimentos dos demais produtos .....	80
3.2	<b>Amostras obtidas através do método de separação por densidade</b> .....	83
3.2.1	<u>Separação por densidade</u> .....	83
3.2.2	<u>Composição química</u> .....	84
3.2.3	<u>Propriedades texturais: impacto do envelhecimento das frações</u> ....	87
3.2.4	<u>Impacto do envelhecimento das frações na conversão</u> .....	89
3.2.5	<u>Impacto do envelhecimento no rendimento de coque e de hidrogênio</u> .....	90
3.2.6	<u>Efeito da presença de ZSM-5</u> .....	92
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	94
	<b>SUGESTÕES</b> .....	96
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	97
	<b>APÊNDICE A</b> - Resultados completos de conversão e rendimentos de todos os produtos obtidos após diversas corridas na unidade ACE .....	102
	<b>APÊNDICE B</b> – Resultados extrapolados para conversão @iso-CTO (5) .....	103
	<b>APÊNDICE C</b> – Resultados extrapolados para rendimentos @iso-conversão (65%p) .....	104

## INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos principais processos de refino, sendo responsável pela conversão de correntes contendo hidrocarbonetos de alto peso molecular em produtos de maior valor agregado como o GLP e a nafta craqueada, principal constituinte do *pool* de gasolina, aumentando de maneira expressiva os lucros de uma refinaria.

A obtenção dos produtos de interesse é atingida com utilização de catalisadores operando a altas temperaturas e pressões que variam de acordo com o processo em questão. O catalisador de utilizado no processo de craqueamento catalítico é composto por microesferas porosas, com tamanho de partícula em torno de 80  $\mu\text{m}$ , contendo zeólita Y, responsável pela maior parte dos sítios ativos onde ocorrem as principais reações de craqueamento, dispersa sobre uma matriz formada por caulinita, sílica e alumina que, além de conferir as propriedades físicas necessárias a esse tipo de catalisador, também possui função catalítica atuando tanto no pré-craqueamento das moléculas de maior peso molecular como também na passivação de metais contaminantes (SOUZA *et al*, 2018).

A unidade de FCC é composta por dois vasos principais (o *riser* e o regenerador), que são interconectados permitindo a transferência do catalisador gasto do *riser* para o regenerador e o catalisador regenerado de volta ao *riser* de maneira cíclica. A carga processada por essa unidade é composta por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, além de contaminantes como compostos orgânicos nitrogenados, sulfurados e metais (níquel, vanádio, ferro, sódio, potássio e cálcio).

O funcionamento de uma UFCC envolve a injeção da carga pré-aquecida e dispersa com vapor na base do *riser* onde entra em contato com o catalisador que retona do regenerador a altas temperaturas. Deste modo, a carga é vaporizada e suas moléculas entram em contato com os sítios ativos da zeólita e da matriz. As reações de craqueamento ocorrem em poucos segundos e juntamente com os produtos ocorre também a formação de coque, que se deposita na superfície do catalisador provocando queda drástica de sua atividade.

A injeção de vapor faz com que a mistura catalisador/produtos vaporizados seja arrastada através do *riser* até seu topo onde catalisador gasto é separado dos produtos por meio de ciclones. Os produtos seguem para serem fracionados nos processos de separação e o catalisador, após passar por etapa de retificação com vapor, segue para o regenerador onde ocorre a queima do coque gerado na etapa de reação recuperando parte da atividade do

catalisador. A queima do coque ocorre por injeção de ar quente gerando os gases de combustão e o catalisador após regeneração retorna para o *riser* fechando o ciclo.

O catalisador que retorna para o processo é conhecido como catalisador de equilíbrio ou e-cat. Seu uso, feito de forma cíclica, e seu repetido contato com a atmosfera hidrotérmica do regenerador, associado aos metais contaminantes, leva à sua progressiva desativação de modo irreversível. Para recuperar a atividade do e-cat e compensar perdas no processo, o inventário circulante é alimentado periodicamente com catalisador fresco. Com isso há grande variação na idade das partículas que compõem o inventário de catalisador de uma UFCC. Parte dele é relativamente jovem tendo maior atividade e menor densidade devido a menor deposição de metais e outra pode estar circulando na unidade por meses.

Com a circulação do e-cat na unidade, a deposição de metais contaminantes como o níquel e o vanádio ocorre de maneira contínua e irreversível. O nível de contaminação do e-cat por esses metais depende também dos teores desses metais na carga processada pela unidade.

Os efeitos dessa deposição sobre o desempenho do catalisador são conhecidos. O níquel, o ferro e o vanádio promovem reações de desidrogenação, levando ao aumento produtos indesejáveis como coque e hidrogênio. Além disso, o vanádio em presença de vapor e das altas temperaturas atingidas durante o processo de regeneração do catalisador leva à destruição da estrutura cristalina da zeólita Y causando queda na atividade catalítica (CERQUEIRA, 2008).

Boa parte dos estudos a respeito dos efeitos do teor de metais contaminantes no desempenho de catalisadores encontrados na literatura ou lidam com apenas a zeólita Y não incorporada aos demais componentes de um catalisador de FCC (ETIM *et al*, 2016a) ou e-cats simulados em laboratório utilizando métodos artificiais de impregnação de metais e de desativação hidrotérmica (TANGSTAD, 2008).

O objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da variação do teor de metais contaminantes, mais especificamente o Ni e V, no desempenho catalítico de amostras comerciais de catalisador de equilíbrio. Diferentemente da maior parte dos estudos disponibilizados na literatura aberta, as amostras estudadas foram amostras reais geradas em refinarias apresentando diferentes níveis de contaminação. Espera-se assim mostrar como diferentes níveis de contaminação do metal influenciam o desempenho do e-cat.

Para isso, foi feita avaliação estatística de banco de dados com resultados de análises químicas e texturais de diferentes amostras de e-cats comerciais. Como resultado dessa avaliação foram definidos três grupos que se distinguem entre si pelo nível de contaminação com níquel e vanádio (baixo, médio e alto). A partir daí foram escolhidas amostras

representativas de cada uma dessas faixas, com teores de metais variando entre os limites superior e inferior de cada uma das faixas, para terem seu desempenho catalítico avaliado em unidade *Advanced Cracking Evaluation* (ACE).

Aliado a esse estudo, de forma a complementar o trabalho e ampliar o conhecimento a respeito do efeito do teor de metais em diferentes níveis de contaminação, foi realizado o fracionamento por densidade de uma amostra de e-cat oriunda de unidade com reposição deficiente de catalisador. As frações obtidas pela separação por densidade também foram submetidas à avaliação de seu desempenho catalítico em unidade ACE.

# 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 O refino do petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e para que se tenha total aproveitamento de seu potencial de utilização é importante um cuidadoso planejamento das operações unitárias requeridas para transformar a matéria prima bruta em produtos de interesse e de maior valor agregado, com o mínimo impacto ambiental.

Uma refinaria está inserida em um contexto técnico e econômico que guiará suas decisões operacionais. A disponibilidade e a qualidade do petróleo, bem como o mercado consumidor e a logística de distribuição, definem o esquema de refino de uma unidade.

A maior parte das refinarias brasileiras tem como objetivo básico a produção de combustíveis. Sendo assim, seu esquema de refino é definido de maneira a maximizar a produção de GLP, gasolina, querosene de aviação, óleo diesel e óleo combustível.

## 1.2 Processos de refino

Os processos de refino que constituem uma refinaria podem ser classificados em função do tipo de transformação aplicada tanto no petróleo como em suas correntes, sendo eles:

- Processos de separação;
- Processos de conversão;
- Processos de tratamento;
- Processos auxiliares.

Os processos de separação empregam processos físicos de separação com o objetivo de fracionar os diversos componentes da carga processada. Estes processos físicos são escolhidos de acordo com as propriedades da corrente que se deseja fracionar. Normalmente as propriedades utilizadas são a diferença entre pontos de ebulição dos componentes da carga ou a diferença de solubilidade desses componentes em um solvente. Exemplos desse tipo de

processo são: destilação, desasfaltação, extração de aromáticos, desparafinação e adsorção de n-parafinas. (BRASIL *et al*, 2012).

Já os processos de conversão promovem reações químicas com o objetivo de obter misturas de hidrocarbonetos de maior valor agregado. As reações são promovidas por meio da ação combinada da temperatura, pressão e meio reacional conveniente que pode envolver ou não a ação de catalisador específico para a reação desejada. As reações ocorrem de forma a transformar uma fração em outra ou então alterar profundamente a constituição molecular de uma fração por meio de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular. (ABADIE, 1997). Os processos de conversão são, geralmente, de elevada rentabilidade por transformarem frações de menor valor em frações de maior valor agregado, sendo chamados de “processos de fundo de barril” uma vez que permitem um maior aproveitamento do petróleo (BRASIL *et al*, 2012). São processos de conversão: craqueamento catalítico, coqueamento retardado, hidrocrackeamento catalítico e reforma catalítica.

Os processos de tratamento visam a ajustar as correntes obtidas de acordo com os requisitos de qualidade eliminando ou reduzindo impurezas presentes em sua constituição. São conhecidos também como processos de acabamento. Entre eles podemos citar: hidrotreamento e o tratamento MEROX.

Alguns outros processos não envolvem a transformação do petróleo ou de suas frações em si, porém são essenciais ao esquema de refino uma vez que fornecem insumos à operação ou tratam rejeitos dos processos citados anteriormente. Neste grupo estão incluídos a geração de hidrogênio, recuperação de enxofre e as utilidades (geração de vapor, tratamento de efluentes, ar comprimido, etc) (BRASIL *et al*, 2012).

### **1.3 O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)**

#### **1.3.1 Histórico**

No final do século XIX a produção de derivados de petróleo se dava em refinarias de baixa complexidade. A gasolina e o GLP eram obtidos através de destilação direta do petróleo,

com isso os rendimentos e a qualidade desses combustíveis eram diretamente dependentes das características do petróleo processado.

Já no princípio do século XX, com o crescimento da indústria automobilística e o desenvolvimento dos motores de combustão interna, houve um aumento da demanda por combustíveis, desta forma a indústria identificou a necessidade de desenvolver novos processos de refino que elevassem a produção, principalmente de gasolina, e que também melhorassem a qualidade dos combustíveis obtidos.

Para isso, além dos processos de separação, se fazia necessário aplicar processos de conversão de forma a transformar as grandes cadeias de hidrocarbonetos em cadeias na faixa da gasolina.

O primeiro processo aplicado para este fim foi o craqueamento térmico que consistia em submeter o resíduo de fundo da torre de destilação atmosférica a elevadas temperaturas e pressões, gerando os gases de craqueamento que eram direcionados para uma torre fracionadora, onde ocorria a separação de cada uma das correntes de produto. Os principais problemas desse processo eram o baixo tempo de campanha devido à realização frequente de paradas para retirada de coque gerado nos internos da unidade, as baixas taxas de conversão e a baixa qualidade da gasolina produzida.

Dados os problemas operacionais apresentados pelo processo de craqueamento térmico e o crescente aumento da demanda por combustíveis, os pesquisadores e refinadores sentiam a necessidade de encontrar alternativas a este processo.

A ação catalítica de argilas sobre frações pesadas de petróleo já havia sido observada. Nesta reação, eram gerados hidrocarbonetos médios e leves em condições mais brandas do que aquelas aplicadas no craqueamento térmico. Ainda era observada a formação de coque, no entanto, o mesmo se depositava na superfície do catalisador tornando mais simples a sua remoção.

Com isso foi desenvolvido o craqueamento em presença de catalisador (craqueamento catalítico) tornando o craqueamento térmico um processo obsoleto a partir de 1943 quando o craqueamento catalítico passou a ser aplicado em escala industrial (ABADIE, 1997).

Com o objetivo de aumentar tanto a capacidade de produção como a qualidade dos produtos obtidos, o processo de craqueamento catalítico passou por evoluções tanto em termos do tipo de catalisador aplicado como no modo de circulação do catalisador e modelos das unidades até chegar aos moldes do que conhecemos hoje.

Na sequência apresenta-se um comparativo entre as principais evoluções deste processo:

### **Leito Fixo**

**Catalisador:** Argila Tratada.

**Processo:** Semi-contínuo.

**Funcionamento:** Sistema constituído por reatores em série, onde a carga entrava no primeiro reator e com o avanço das reações de craqueamento, o coque se depositava na superfície do catalisador desativando o leito. Em intervalos de 10 min a carga passava para o reator seguinte, onde as reações continuam ocorrendo, e o anterior passava por etapa de regeneração.

**Regeneração:** Primeiramente era realizada a retificação do leito com vapor para retirada de resíduos de hidrocarbonetos, logo após era feita a queima de coque com ar e em seguida feita a purga com vapor.

**Principais Problemas:**

- Tempo de regeneração maior que o tempo de reação;
- Dificuldade de remoção de energia na etapa de regeneração;
- Alto custo de construção devido à necessidade da aplicação de materiais especiais que resistissem a altas temperaturas e a atmosferas redutora e oxidante nas etapas de reação e regeneração respectivamente.

### **Leito Móvel - TCC (Thermofor Catalytic Cracking) – Transporte Mecânico**

**Catalisador:** Esferas de sílica-alumina sintética com diâmetro em torno de 3 mm.

**Processo:** Contínuo.

**Funcionamento:** O silo de catalisador fresco era posicionado acima do reator para onde o catalisador quente descia por gravidade enchendo-o completamente. A carga era injetada no fundo do reator e os gases de craqueamento eram recolhidos pelo topo através de uma câmara plena. Após a etapa de reação o catalisador era submetido à retificação e descia por gravidade até a base de uma transportadora que conduzia as partículas de catalisador ao topo do regenerador. Após regeneração, as partículas desciam até a base de uma segunda transportadora que conduzia o catalisador regenerado até o topo do reator, fechando o ciclo.

**Regeneração:** O catalisador é regenerado em um vaso diferente de onde ocorrem as reações. A queima do coque era feita com ar quente injetado na base do regenerador e os gases de combustão eram recolhidos no topo deste vaso.

**Principais Problemas:**

- Construção de estruturas muito elevadas para realizar o transporte entre regenerador e reator;

- Atrito causado pelo transporte das partículas a altas temperaturas causava grande desgaste no sistema de transporte sendo necessário realizar paradas frequentes para manutenção;
- Ineficiência na retirada de calor durante a regeneração;
- Baixa circulação de catalisador.

### **Leito Móvel - TCC (Thermofor Catalytic Cracking) – “Air Flow”**

**Catalisador:** Esferas de sílica-alumina sintética.

**Processo:** Contínuo.

**Funcionamento:** Mesmo funcionamento básico do tipo anterior com a diferença que neste caso o transporte do catalisador do regenerador para o reator passou a ser feito pneumaticamente utilizando o ar do soprador utilizado na queima do coque. Com isso foi solucionado o problema de circulação. Além disso, o reator foi colocado imediatamente acima do regenerador a fim de facilitar o fluxo por gravidade, foram instalados resfriadores na saída de catalisador regenerado melhorando a remoção de calor e foi adicionada injeção de vapor de retificação na saída de catalisador regenerado a fim de evitar o arraste de ar para o reator.

**Regeneração:** Idêntica ao de transporte mecânico.

**Principais Problemas:**

- Ainda havia algum arraste de ar para o reator;
- Limitações de processo;
- Altos custos operacionais e dificuldades de manutenção.

### **Leito Móvel - TCC (Thermofor Catalytic Cracking) – “Houdriflow”**

**Catalisador:** Esferas de sílica-alumina sintética.

**Processo:** Contínuo.

**Funcionamento:** Neste caso o transporte do catalisador do regenerador para o reator era feito pneumaticamente utilizando os gases de combustão gerados durante a queima do coque, com isso foi eliminado o arraste de ar para o reator.

**Regeneração:** Idêntica ao de transporte mecânico.

**Principais Problemas:**

- Limitações de processo;
- Altos custos operacionais e dificuldades de manutenção.

O processo atual de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) foi desenvolvido em paralelo ao de leito móvel, no entanto a partir de 1954 o craqueamento em leito móvel foi considerado obsoleto com a aplicação em escala industrial do craqueamento em leito fluidizado.

### 1.3.2 Funcionamento – O caminho do catalisador

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um processo de conversão que se configura como sendo um dos mais importantes processos de refino, contribuindo de maneira eficaz no ajuste da produção ao transformar frações mais pesadas do petróleo, de menor valor agregado, em frações como nafta e GLP aumentando sobremaneira a rentabilidade de uma refinaria.

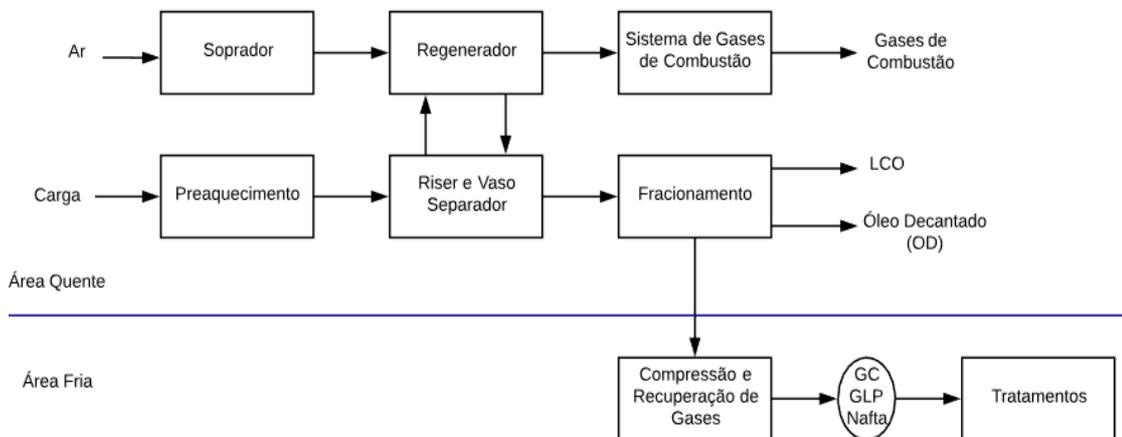
Este processo consiste basicamente na quebra de hidrocarbonetos de alto peso molecular, presentes nos gasóleos e resíduos provenientes da destilação, por ação de um catalisador zeolítico microesférico a base de sílica-alumina, em altas temperaturas.

Uma unidade de craqueamento catalítico (UFCC) é dividida em duas seções: a área quente, que comporta o conversor, onde ocorrem as etapas de reação, regeneração e fracionamento, e a área fria, onde ocorrem a recuperação de gases e os tratamentos das correntes obtidas a partir do fracionamento dos gases de craqueamento (Figura 1).

Aqui serão tratados com mais detalhes o chamado “Conjunto Conversor” que comporta os processos de conversão (*Riser* e Vaso Separador) e regeneração (Regenerador), por ser mais relevante para o trabalho desenvolvido nesta dissertação.

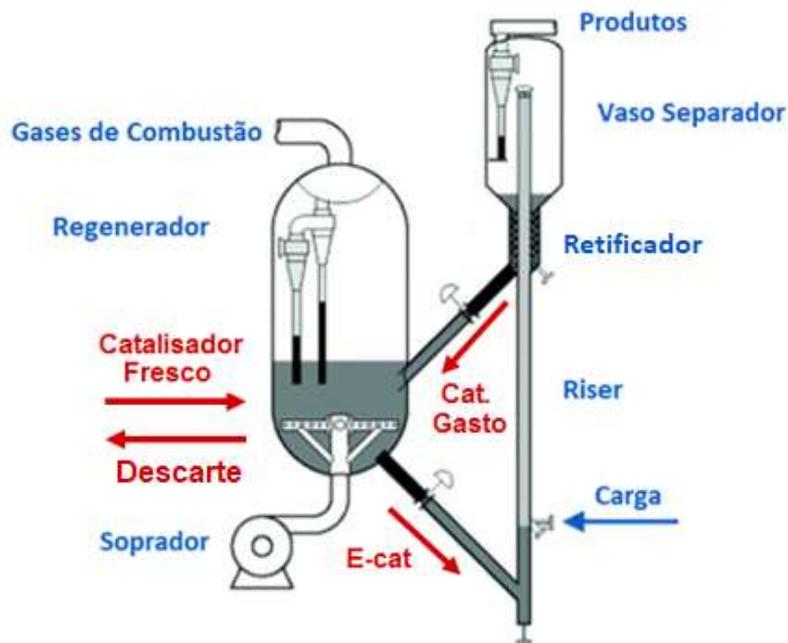
Existem diversos modelos de conversores que diferem entre si pelo arranjo do *riser*, regenerador e vaso separador. Essas diferenças ocorrem principalmente em função do projeto da unidade. A Figura 2 mostra o esquema típico do conjunto conversor de uma UFCC.

Figura 1 – Diagrama de blocos simplificado do processo de FCC.



Fonte: BRASIL *et al*, 2012, p. 138

Figura 2 – Esquema do conjunto conversor de uma UFCC.



Fonte: VOGT, 2015, p.7344

A carga, antes de ser alimentada ao conversor, dependendo da necessidade, pode ser submetida ao preaquecimento passando por uma bateria de fornos e trocadores de calor. Ela entra um pouco acima da base do *riser* e é pulverizada com vapor por meio de dispersores. Quando entra em contato com o catalisador vindo do regenerador a altas temperaturas (650 – 732 °C), a carga é vaporizada. Neste ponto também é feita a injeção de vapor para auxiliar no arraste da mistura catalisador/carga da base do *riser* ao topo.

O *riser* é um reator vertical com alta razão altura/diâmetro (10 a 50) (SOUZA *et al*, 2011). É através dele que a mistura catalisador, carga vaporizada e vapor são arrastados enquanto todas as reações de craqueamento ocorrem com as moléculas vaporizadas penetrando nos poros do catalisador onde reagem nos sítios ativos. Neste processo o coque gerado se deposita na superfície do catalisador reduzindo sua atividade.

A velocidade de escoamento ao longo do *riser* é elevada, fazendo com que o tempo efetivo de reação seja em torno de 2 a 4 s, sendo suficiente para que todas as reações de craqueamento ocorram (BRASIL *et al*, 2012). A temperatura de reação varia em torno de 490°C e 555 °C, dependendo dos objetivos de produção da unidade, tipos de carga e de catalisador.

O *riser* termina no interior do vaso separador que possui uma bateria de ciclones em seu topo para separação das partículas de catalisador gasto dos gases de craqueamento (produtos) que são recolhidos na câmara plena após os ciclones e seguem para o fracionamento.

O catalisador gasto se acumula no fundo do vaso separador, passando pelo retificador, onde há a injeção de vapor para retirada de hidrocarbonetos que se acumulam no interior dos poros do catalisador e entre as partículas. Esta injeção de vapor além de promover a recuperação dos gases de craqueamento auxilia na manutenção da fluidização do sistema.

Em seguida, o catalisador gasto segue para a etapa de regeneração onde ocorrerá a queima do coque depositado em sua superfície, recuperando boa parte de sua atividade e gerando os gases de combustão. O catalisador regenerado é conhecido como catalisador de equilíbrio de FCC (e-cat).

O catalisador gasto é transportado para o regenerador por meio de uma tubulação conhecida como *standpipe* de catalisador gasto. O *standpipe* possui uma válvula que controla a admissão de catalisador para o regenerador pelo seu nível.

Um soprador injeta ar no fundo do regenerador por meio de uma tubulação que o distribui de maneira a garantir a eficiência de regeneração. O contato entre catalisador, ar e gases de combustão permite a manutenção da fluidização do leito.

No topo do regenerador há uma bateria de ciclones que promove a separação das partículas de catalisador dos gases de combustão. Os gases de combustão seguem para sistemas de adequação de sua qualidade e recuperação de energia, de acordo com as legislações vigentes, para serem liberados para a atmosfera. O e-cat se acumula no fundo do regenerador e é transportado para o *riser* por meio do *standpipe* de catalisador regenerado. No *standpipe* há uma válvula que controla o envio de catalisador pelo *riser* de acordo com a temperatura de

reação, sendo assim a circulação de catalisador na unidade depende desta temperatura e consequentemente dos objetivos de produção da unidade.

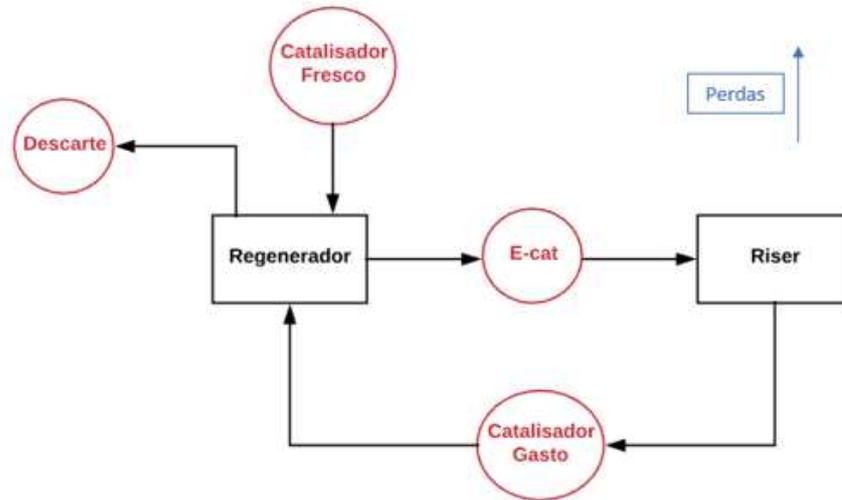
A função da etapa de regeneração, no processo de FCC, não se resume somente a queimar o coque para recuperar a atividade do sistema catalítico, ela também é responsável por prover a energia necessária para as reações de craqueamento ocorrerem sendo, portanto, um processo termicamente balanceado.

A queima do coque é uma reação altamente exotérmica, liberando uma grande quantidade de energia. Esta energia é transportada pelo catalisador regenerado até o *riser* e será utilizada para promover as reações de craqueamento que são endotérmicas. Assim, enquanto nos antigos processos de craqueamento a geração de coque se configurava como um efeito colateral indesejado, no FCC ele se tornou um efeito necessário.

Apesar de haver a etapa de regeneração do catalisador, a sua atividade não é completamente recuperada devido a outros fatores de desativação que são irreversíveis. Assim, para manter a atividade do sistema catalítico circulante, é necessário fazer a injeção de catalisador fresco e a retirada de parte do catalisador de equilíbrio. Essas duas manobras são realizadas no regenerador. A reposição de catalisador fresco é necessária também para repor a quantidade de finos de catalisador que é perdida pelos ciclones. Mais adiante será abordado com maiores detalhes o que é e como se dá a formação do e-cat.

A Figura 3 mostra o diagrama do caminho do catalisador dentro do sistema conversor:

Figura 3 – O caminho do catalisador.



Fonte: O autor, 2018

### 1.3.3 Tipos de regeneração

A principal função da regeneração é recuperar a atividade catalítica do inventário realizando a remoção do coque depositado na superfície do catalisador por meio de sua queima. Como a queima do coque é uma reação onde ocorre grande liberação de calor ela se torna a principal fonte de energia tanto para a seção de reação como para a seção de regeneração.

É fundamental que na regeneração ocorra uma boa difusão do ar no catalisador, de modo que o teor de carbono no catalisador seja reduzido ao mínimo.

As reações básicas que envolvem a queima do coque durante o processo de regeneração são as que seguem:



Os processos de regeneração são classificados de acordo com o avanço de queima podendo ser de combustão parcial ou combustão total.

No processo de combustão parcial o volume de ar alimentado para a combustão do coque é insuficiente para a queima completa assim parte do CO não é convertida em CO<sub>2</sub>. Este

tipo de regenerador é utilizado nos conversores mais antigos onde ainda não haviam sido desenvolvidos catalisadores tão ativos e resistentes quanto os atuais. Nestes casos o teor de carbono no catalisador regenerado varia em torno de 0,2%p, dependendo do excesso de ar, temperatura na fase densa (base do leito de catalisador no regenerador) e tempo de residência. Já no processo de combustão total, a vazão de ar é mais alta, o tipo de material aplicado para construção do regenerador suporta temperaturas mais altas e o CO é queimado integralmente à CO<sub>2</sub>. O teor de carbono no catalisador regenerado é menor de 0,05%p. (SILVA E CONCEIÇÃO, 2001).

#### 1.3.4 Cargas típicas para FCC

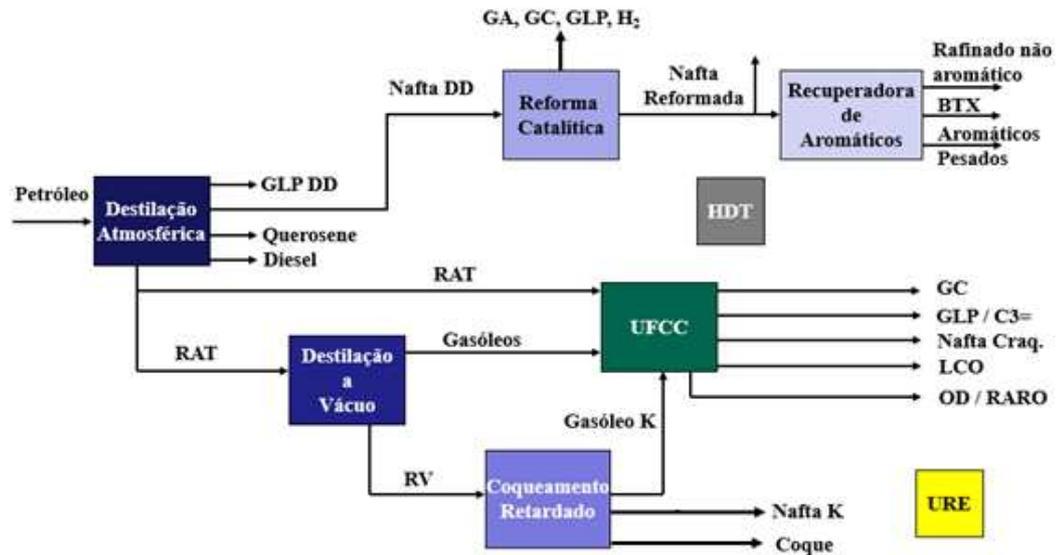
A carga enviada para uma unidade de craqueamento catalítico constitui-se numa das mais relevantes variáveis deste processo. Suas características influenciarão de maneira decisiva na conversão e por consequência na quantidade e qualidade dos produtos obtidos (ABADIE, 1997).

A qualidade da carga de uma UFCC é influenciada pelas características do petróleo processado pela refinaria e pelos processos aos quais ele foi submetido até ser enviado para a unidade de craqueamento catalítico.

A carga da UFCC é composta basicamente por hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos em diversas formas e arranjos, além de contaminantes como compostos orgânicos nitrogenados, sulfurados e metais (níquel, vanádio, ferro, sódio, potássio e cálcio).

Na Figura 4 é apresentado o posicionamento de uma UFCC em um possível esquema simplificado de uma refinaria e a sua interação com os demais processos, mostrando suas principais cargas e produtos.

Figura 4 – Exemplo de esquema de refino simplificado de uma refinaria.



Fonte: BASTOS *et al*, 2011, slide 5

Devido à sua robustez e flexibilidade, uma UFCC é capaz de receber correntes oriundas de diversos processos, dentre elas podemos destacar:

- GOP (Gasóleo Pesado da Destilação à Vácuo): carga mais comumente recebida por uma UFCC sendo constituída por moléculas com mais de 25 átomos de carbono e com faixa de destilação maior que a do diesel. Devido às longas cadeias presentes nesta corrente ela é facilmente craqueada pela ação das condições de operação da UFCC se configurando como a carga ideal para esta unidade (BRASIL *et al*, 2012);
- GOPK (Gasóleo Pesado do Coqueamento Retardado): é a fração líquida mais pesada da unidade de coqueamento retardado e que possui maior teor de aromáticos e nitrogênio básico, sendo por isso mais refratária que o GOP;
- RAT (Resíduo Atmosférico): oriunda do fundo da torre de destilação atmosférica, se configura como uma carga mais pesada e com maior teor de contaminantes que o GOP. As unidades que processam esse tipo de carga são chamadas de unidade de resíduo (URFCCs) e necessitam trabalhar com o sistema catalítico definido de tal forma que evite a produção excessiva de coque e gás combustível.

As propriedades da carga que mais influenciam o craqueamento são o resíduo de carbono (tendência de formação de coque), faixa de destilação, teor de metais contaminantes e composição em termos dos hidrocarbonetos presentes (BRASIL *et al*, 2012).

### 1.3.5 Principais objetivos e produtos

Como dito anteriormente, o propósito de uma UFCC é maximizar a rentabilidade de uma refinaria convertendo correntes de menor valor agregado em produtos de interesse. A flexibilidade em suas variáveis operacionais e no tipo de catalisador aplicado possibilita o direcionamento da produção de maneira a atender às demandas do mercado e suas variações.

Os principais produtos obtidos por uma unidade de craqueamento catalítico são:

- Gás Combustível (GC): é uma fração composta principalmente por hidrogênio, metano, etano, eteno e  $H_2S$  (gás ácido). O gás ácido é removido após passar por tratamento com DEA e a fração tratada é enviada para o anel de gás combustível da refinaria para ser utilizado em seus fornos e caldeiras (BRASIL *et al*, 2012). O  $H_2S$  por sua vez é enviado para a unidade de recuperação de enxofre (URE). A unidade de craqueamento catalítico é a principal geradora de GC e apesar de ser um produto indesejável pelo seu menor valor econômico em comparação às demais correntes e por poder provocar limitações na unidade, principalmente nos compressores de gás seco, ele pode ser vendido para indústrias do entorno caso sua produção seja excessiva e haja essa demanda;
- Gás Liquefeito de Petróleo (GLP): a UFCC é a grande geradora de GLP de uma refinaria. Esta fração é composta basicamente por propano, propeno, butano e butenos. Também possui certa quantidade de  $H_2S$ , sendo necessário passar pelo mesmo tipo de tratamento aplicado ao GC. A principal utilização do GLP é como combustível doméstico (gás de cozinha), mas também pode ser utilizado como matéria-prima para indústria petroquímica, se fracionado, ou ainda para unidade de alquilação sendo convertido em nafta;
- Nafta Craqueada (NC): é uma fração que possui altos teores de olefinas, parafinas ramificadas e aromáticos que conferem a ela um alto número de octano motor. Tem grande tendência à formação de goma sendo necessário passar pela unidade de hidrotreamento de nafta onde passará por estabilização e retirada de enxofre antes de ser incorporada ao pool de gasolina da refinaria. A nafta craqueada representa a maior parcela da gasolina produzida na refinaria alcançando de 70% a 75% do valor total (BRASIL *et al*, 2012);

- Óleo Leve de Reciclo (LCO): possui faixa de destilação compatível com a do óleo diesel e tem alta concentração de aromático bi e trinucleados com ramificação, além de grande quantidade de olefinas e diolefinas de cadeias longas (ABADIE, 1997). Para ser aproveitado como diesel necessita passar pelo processo de hidrotratamento de diesel de maneira a adequar sua qualidade tanto pela remoção de enxofre e nitrogênio como pelo aumento do número de cetano transformando olefinas e aromáticos em cadeias saturadas;
- Óleo Decantado (OD): esta fração, que também é conhecida como óleo clarificado, é o produto líquido mais pesado obtido em uma UFCC. Possui alto teor de aromáticos policondensados e finos de catalisador. O OD pode ser vendido como resíduo aromático (RARO) para indústrias petroquímicas que demandem matérias-primas com alta relação carbono/hidrogênio ou então pode ser incorporado à carga que alimenta a unidade de coqueamento retardado uma vez que sua alta aromaticidade gera coque de alta qualidade e de elevado valor comercial (BRASIL *et al*, 2012). Outra aplicação é ser utilizado como diluente do resíduo de vácuo (corrente de fundo da destilação a vácuo) para produção de óleo combustível. Para qualquer aplicação que essa fração venha a ter é fundamental que o teor de finos de catalisador atenda aos níveis aceitáveis, para isso, são adicionados aditivos a essa fração para acelerarem a decantação dessas partículas.

O principal objetivo da maior parte das UFCCs brasileiras é maximizar a produção de nafta craqueada. No entanto, para algumas, dependendo do mercado local e da sazonalidade, podem direcionar sua produção para GLP ou LCO dependendo da demanda.

#### 1.4 Catalisadores de FCC

O catalisador aplicado no processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado é composto de zeólita tipo Y dispersa sobre uma matriz de caulinita e ligante a base de sílica e/ou alumina, sendo fornecido na forma de um pó finamente dividido com tamanho médio de partícula de aproximadamente 80  $\mu\text{m}$ .

Desempenha três principais funções no processo de craqueamento:

- Promover as reações de craqueamento;

- Agente de transporte do coque, uma vez que a circulação do catalisador na unidade permite que o coque formado na etapa de reação (*riser*) seja levado para a queima no regenerador;
- Agente de transferência de calor. Como a queima do coque é uma reação altamente exotérmica, quando o catalisador regenerado retorna para o *riser* ele leva consigo parte do calor gerado nesta etapa.

Os principais aspectos operacionais do catalisador de FCC são:

- Alta atividade catalítica, reduzindo o tempo de contato com a carga;
- Resistência a contaminantes;
- Capacidade de fluidização, escoamento e separação ciclônica;
- Regeneração eficaz;
- Alta resistência à quebra ou abrasão.

O catalisador de craqueamento catalítico permite que as unidades em que são aplicados sejam projetadas com menores investimentos e maior flexibilidade, obtendo uma maior capacidade de processamento de cargas com uma operação mais econômica.

#### 1.4.1 Componentes

A zeólita Y é considerada o principal componente do catalisador de FCC sendo responsável pela sua atividade e seletividade. Trata-se de um aluminosilicato cristalino cuja estrutura é formada por um arranjo tridimensional de tetraedros de silício e alumínio que se repetem a distâncias regulares formando uma rede de microporos intercomunicáveis. Nesses poros estão localizados os sítios ativos mais fortes e seletivos, onde ocorrem as principais reações de craqueamento.

A matriz não é meramente um composto ligante uma vez que parte dela, além de possuir sítios ativos mais fracos que promovem o pré-craqueamento das moléculas maiores em menores que passam a acessar os microporos das zeólitas, tem também a função de passivar o níquel formando aluminatos.

A microporosidade da estrutura zeolítica limita a acessibilidade das moléculas de hidrocarbonetos aos sítios ativos sendo necessário, portanto, ajustar a porosidade da matriz criando uma rede de meso e macroporos de forma a assegurar a difusão da carga vaporizada

dentro da partícula de catalisador e também promover espaço suficiente para o craqueamento das moléculas maiores (BUSCA *et al*, 2014).

O caulim é adicionado à mistura para garantir as propriedades físicas do catalisador, como a resistência à quebra, enquanto que os agentes aglutinantes, geralmente óxidos coloidais, são adicionados para manter os demais componentes unidos formando a partícula do catalisador (Figura 5).

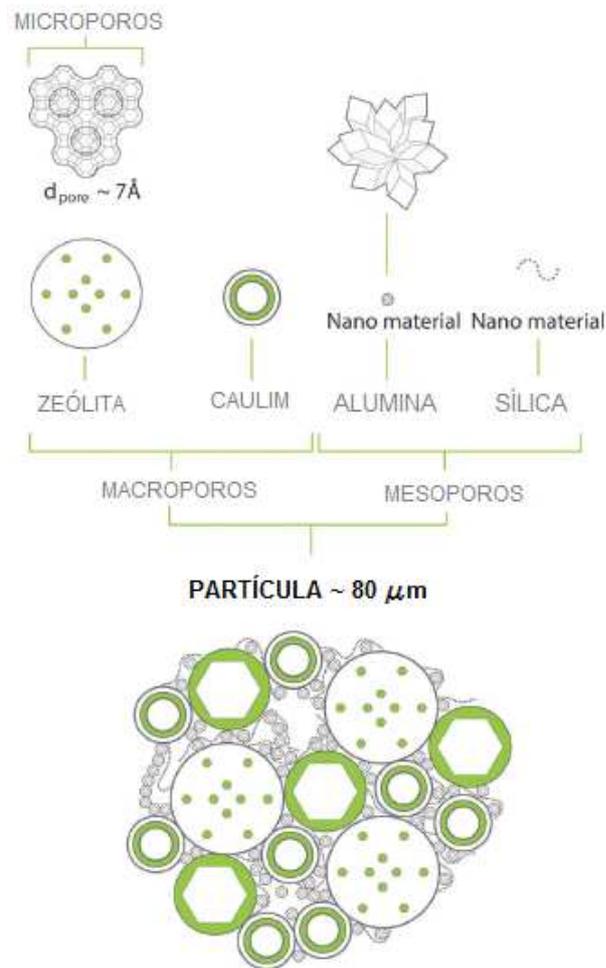
Outros componentes conhecidos como ingredientes funcionais podem ser adicionados para cumprir objetivos específicos no craqueamento. Eles podem atuar como promotores de combustão, capturadores de metais contaminantes e redutores de emissões gasosas.

A zeólita ZSM-5 é um desses ingredientes e quando adicionada promove o aumento da octanagem da nafta e a maximização da produção de olefinas leves. Os poros dessa zeólita são menores que os da zeólita Y sendo mais seletiva à produção dos cortes mais leves (C2 – C5).

A depender da compatibilidade e de interações indesejáveis com o catalisador base, tais ingredientes funcionais podem ser incorporados em partículas separadas isentas de zeólita Y, conhecidas como aditivos, que são misturados fisicamente ao catalisador principal em proporções que normalmente não ultrapassam 20% em massa, conferindo determinadas funções catalíticas complementares. É comum que em aditivos a base de ZSM-5, esta zeólita tenha sua estrutura estabilizada pela adição de fósforo (CERQUEIRA *et al*, 2008), podendo ser um elemento rastreador da presença deste aditivo no e-cat.

Pequenas modificações na composição e estrutura do catalisador podem gerar efeitos significativos em seu desempenho. A proporção de cada um dos componentes de um catalisador depende do projeto do conversor no qual será aplicado e dos objetivos de produção de cada unidade.

Figura 5 – Componentes básicos de um catalisador de FCC.



Fonte: VOGT, 2015, p. 7342

## 1.4.2 Propriedades

As propriedades do catalisador podem fornecer uma boa previsão de seu desempenho em uma unidade de FCC. A seguir são descritas as mais importantes.

### 1.4.2.1 Atividade

É a medida direta da ação catalítica para as reações de craqueamento, ou seja, da capacidade do catalisador em transformar a carga em produtos. Esta propriedade é influenciada

pela composição do catalisador e pela área disponível para reação (área específica), que governam a quantidade e a natureza dos sítios catalíticos.

Sua medição é feita em laboratório submetendo uma carga típica ao craqueamento através de um leito do catalisador a ser testado sob condições padronizadas e calculando o percentual de carga convertida.

O cálculo da conversão é definido considerando que as frações mais pesadas da carga não sofrem craqueamento, assim o percentual em massa da carga convertida é calculado de acordo com a Equação 3:

$$\% \text{ CONV} = 100 - \% \text{ LCO} - \% \text{ FUNDOS} \quad (3)$$

O catalisador fresco possui alta atividade que é gradativamente reduzida, de modo irreversível, quando submetido às condições de operação de uma UFCC tais como altas temperaturas, presença de vapor d'água e de contaminantes. A desativação provocada por esses agentes combinados se dá principalmente por redução da área disponível para reação e por destruição ou neutralização dos sítios ativos.

Outro fator que leva à desativação de um catalisador é a deposição de coque em sua superfície. Por mais que haja a queima desse material na etapa de regeneração, parte dele se mantém impregnado ao catalisador bloqueando poros que reduzem a área disponível para reação.

#### 1.4.2.2 Seletividade

Traduz a capacidade do catalisador em direcionar as reações de craqueamento no sentido de obter os produtos finais desejados. Sendo assim, não basta o catalisador ter alta atividade se ele não for seletivo aos produtos de interesse comercial.

A seletividade do catalisador é uma propriedade que depende de vários fatores relacionados à natureza e proporção de seus constituintes. No entanto, ela pode ser alterada pela deposição de contaminantes na superfície do catalisador durante as reações de craqueamento. Dentre os contaminantes que comprometem a seletividade dos catalisadores de FCC é possível destacar o níquel, o vanádio, o ferro e o sódio. Alguns desses elementos têm ação

desidrogenante levando à redução da produção de GLP e gasolina enquanto aumenta a geração de hidrogênio e coque.

#### 1.4.2.3 Estabilidade

É a capacidade que o catalisador possui em manter sua atividade e seletividade ao longo do tempo sob as condições de operação de uma UFCC. Pode ser entendida como a capacidade de reter a estrutura do principal componente: a zeólita. Para manter a estabilidade do inventário catalítico é feita a reposição de catalisador fresco com o fim de compensar os efeitos que causam sua desativação durante seu uso.

#### 1.4.2.4 Acessibilidade

O termo “acessibilidade”, quando aplicado a um catalisador de FCC, é utilizado para descrever a capacidade de transferência de massa dos reagentes através da estrutura porosa e dos produtos que difundem para fora da partícula de catalisador (MORGADO JR. *et al.*, 2002). Os sítios ativos do catalisador são acessíveis quando as moléculas dos hidrocarbonetos conseguem alcançá-los para que as reações de craqueamento possam ocorrer. A deposição de coque e metais causam o bloqueio dos poros do catalisador reduzindo sua acessibilidade.

#### 1.4.2.5 Resistência ao atrito

Determina a dureza do catalisador, ou seja, o quanto as partículas do catalisador suportam as condições de transporte dentro da unidade sem sofrer quebra ou abrasão significativa de modo que provoque o arraste de finos (0 – 20 µm) com os gases de produto e de combustão (poluição atmosférica) e prejudique a circulação de catalisador na unidade.

#### 1.4.2.6 Área específica

Corresponde à área superficial do catalisador. Seu valor é dependente da composição do catalisador virgem podendo variar entre 250 m<sup>2</sup>/g à 400 m<sup>2</sup>/g.

Como dito anteriormente, a ação de altas temperaturas, vapor, sódio e a deposição de coque e metais contaminantes levam à sua redução o que impacta diretamente na atividade e seletividade do catalisador.

Juntamente com a área específica é feita também a medida de área de mesoporos (MSA), que está relacionada com a área da matriz, e do volume de microporos (MiPV), que é relativo ao teor de zeólita Y presente no catalisador.

### 1.5 Reações de craqueamento

As reações de craqueamento são reações endotérmicas que envolvem a ruptura das moléculas de hidrocarbonetos. O mecanismo pelo qual essas reações acontecem envolve a formação de carbocátions nos sítios ativos do catalisador. Os sítios ativos do catalisador podem ser sítios ácidos de Brønsted, onde atuam transferido prótons para as moléculas de hidrocarbonetos, e sítios ácidos de Lewis, atuando como aceptores de pares eletrônicos.

A acidez pode ser encontrada tanto na superfície da matriz (acidez de Brønsted nas interfaces sílica-alumina ou acidez de Lewis na superfície das aluminas) como no interior da estrutura zeolítica. Nas zeólitas, os sítios ácidos de Brønsted são associados aos átomos de alumínio da rede cristalina que tem sua carga negativa compensada por prótons. Já os sítios ácidos de Lewis podem ser formados quando os sítios de alumínio se encontram eletronicamente insaturados ou quando se encontram na forma de espécies extra rede geradas, por exemplo, por tratamento com vapor (RODRIGUES, 2016).

### 1.5.1 Influência dos hidrocarbonetos

A facilidade de formação dos carbocátions, que dão início às reações de craqueamento, se dá em função do tamanho da molécula do hidrocarboneto presente na carga. Quanto maior o tamanho da cadeia, menos estável a ligação entre os carbonos e mais fácil a formação do carbocátion.

Quanto a sua natureza química, é possível elencar os hidrocarbonetos em termos da velocidade reacional de craqueamento da seguinte forma:

Olefínicos > Naftênicos e Isoparafínicos > Parafínicos > Aromáticos

As principais reações de craqueamento envolvem a quebra das cadeias moleculares dos hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos e naftênicos formando parafinas menores e olefinas. Estas moléculas menores podem participar de outras reações sucessivas catalisadas por sítios ácidos como, por exemplo, isomerização, transferência de hidrogênio, desalquilação, desidrogenação, condensação, ciclização, aromatização, bem como a formação de coque.

### 1.5.2 Formação de coque

O coque consiste tipicamente em estrutura aromática polinuclear, formada em quase todos os processos de conversão catalítica de hidrocarbonetos (ABADIE, 1997).

A qualidade e quantidade do coque formado depende da qualidade da carga, da atividade do catalisador e do balanço térmico do conversor. Sua geração é aquela necessária e suficiente para manter o conversor em seu equilíbrio térmico.

O coque produzido no conversor pode ser oriundo de quatro diferentes mecanismos de formação (ABADIE, 1997):

- Coque Catalítico: formado pelo craqueamento de hidrocarbonetos na superfície do catalisador a partir de reações de oligomerização, ciclização e aromatização. Aumenta exponencialmente com a conversão e é dependente do tempo de reação e da severidade operacional;

- Coque Resíduo de Carbono: formado devido à presença de compostos pesados e de alto conteúdo de carbono na carga do FCC, que se transformam em coque por ação térmica. Os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, dada a complexidade de sua estrutura e seu ponto de ebulição muito alto são precursores do coque formado por esse mecanismo.
- Coque Contaminante: formado devido à ação catalítica de metais depositados na superfície do catalisador. São eles níquel, vanádio, ferro e cobre. Eles agem como fortes catalisadores de desidrogenação, causando uma alta formação de coque, ao mesmo tempo em que bloqueiam a transferência de hidrogênio produzindo uma grande quantidade de gás;
- Coque Catalisador/Óleo: os hidrocarbonetos retidos entre os poros e as partículas de catalisador, caso não sejam suficientemente removidos no retificador, serão queimados no regenerador como se fossem coque. Sua formação está diretamente relacionada à eficiência de retificação, taxa de circulação, temperatura e à porosidade ou acessibilidade da partícula.

### 1.6 Catalisador de equilíbrio (e-cat)

As condições operacionais de uma UFCC levam à desativação do catalisador principalmente pela deposição de coque, o qual é removido por combustão na etapa de regeneração térmica sob fluxo de ar, gerando o catalisador de equilíbrio de FCC, também conhecido como e-cat.

O e-cat continua sendo utilizado no processo de forma cíclica e seu repetido contato com a atmosfera hidrotérmica do regenerador, associado à deposição de metais contaminantes provenientes da carga, leva à sua progressiva desativação de modo irreversível. Para recuperar a atividade do e-cat e compensar perdas no processo, o inventário circulante é alimentado periodicamente com catalisador fresco. Com isso há grande variação na idade das partículas que compõem o inventário de catalisador de uma UFCC. Parte dele consiste de partículas relativamente jovens tendo maior atividade e menor densidade devido à menor deposição de metais e outra de partículas menos ativas e mais densas que podem estar circulando na unidade por meses. Sendo assim, o catalisador de equilíbrio não é uma entidade única e sim um conjunto

de partículas de catalisador em diferentes estágios de desativação e, conseqüentemente, diferentes atividades e seletividades (BOOCK, 1997).

As propriedades e características do e-cat têm relação com as do catalisador fresco, mas variam durante o processo de craqueamento e influenciam no perfil de rendimentos.

A desativação do catalisador pode se dar através de mecanismos reversíveis e irreversíveis causados por diferentes agentes. Na Tabela 1 são apresentados os principais mecanismos de desativação, a reversibilidade de cada um deles e seus agentes.

Tabela 1 – Mecanismo de desativação do catalisador de FCC.

<b>Mecanismos de Desativação</b>	<b>Reversível</b>	<b>Irreversível</b>
<b>Envelhecimento</b>		Desaluminização Hidrotérmica
<b>Envenenamento</b>	Coque, N, S	Metais
<b>Deposições na Superfície</b>	Coque	Metais

Fonte: CONNOR, 1994, p. 130

### 1.6.1 Desativação reversível

#### 1.6.1.1 Coque – Envenenamento e deposição

O coque formado durante as reações de craqueamento tem forte influência na desativação do catalisador. Este efeito depende diretamente da natureza do coque, da sua estrutura, morfologia e como se deposita na superfície do catalisador. Quanto maior a área superficial disponível maior será a adsorção de coque e outros contaminantes (O'CONNOR, 1994).

A desativação do catalisador pela ação da formação de coque pode se dar pela adsorção direta sobre os sítios ativos, se depositando de maneira heterogênea dentro dos poros do catalisador, levando à redução do diâmetro do poro e conseqüentemente limitando a difusão das moléculas de hidrocarbonetos em seu interior o que pode levar à redução da atividade do catalisador. Com o avanço da formação de coque, mais moléculas deste contaminante se depositam na entrada dos poros bloqueando-os completamente tornando inacessível um maior

número de sítios ativos. A adsorção sobre os sítios ativos antes do bloqueio completo dos poros pode levar à alteração da seletividade do catalisador.

#### 1.6.1.2 Compostos nitrogenados e sulfurados – envenenamento

Além das moléculas de hidrocarbonetos que predominantemente compõe a carga de FCC (parafinas, aromáticos, naftênicos, etc) também existem compostos que contêm quantidade relevante de heteroátomos sendo os principais o nitrogênio e o enxofre.

Dentre os hidrocarbonetos nitrogenados, aqueles em que este heteroátomo se apresenta como nitrogênio básico, são responsáveis pela desativação dos catalisadores de FCC devido à adsorção preferencial em seus sítios ativos reduzindo a densidade de sítios disponíveis para as reações de craqueamento (CERQUEIRA, 2008). Entretanto, esta ação é temporária uma vez que, na etapa de regeneração, o nitrogênio básico adsorvido é transformado em seus óxidos que são eliminados juntamente com os gases de combustão.

A presença de hidrocarbonetos sulfurados não é relevante para a desativação do catalisador. Sua presença, no entanto, se constitui em um problema ambiental. Parte do enxofre presente na carga, nas condições de reação de uma UFCC, é transformado em  $H_2S$ , enquanto outra parte permanece depositada no catalisador sob a forma de coque ou então segue como parte de compostos constituintes de derivados como o diesel e a gasolina.

O teor de compostos sulfurados nos derivados de petróleo tem sido alvo de regulamentações ambientais que exigem cada vez valores menores de enxofre na gasolina e no diesel, sendo necessário a aplicação de tratamentos como a hidrodessulfurização (HDS) para abatimento de seu teor.

O enxofre presente no coque depositado sobre a superfície do catalisador, quando segue para a etapa de regeneração, é transformado em seus óxidos compondo parte dos gases de combustão. O teor de compostos sulfurados nas emissões da refinaria também sofre regulamentação por parte dos órgãos ambientais.

## 1.6.2 Desativação irreversível

### 1.6.2.1 Desaluminização hidrotérmica – envelhecimento

Como visto anteriormente, durante o processo de craqueamento catalítico o catalisador é submetido à altas temperaturas em presença de vapor.

Na zeólita, o efeito hidrotérmico leva à desaluminização de sua estrutura resultando na queda do número de sítios ácidos de Brønsted ativos para a reação e redução da cristalinidade e do tamanho da sua célula unitária. Todos esses efeitos levam à diminuição da atividade do inventário.

Uma zeólita Y empregada na formulação dos catalisadores de FCC possui relação Si/Al de rede igual a 5, no entanto, após exposição à severidade das condições de regeneração de uma UFCC, sofre desaluminização e esta relação no catalisador de equilíbrio passa a ser aproximadamente de 20 (CERQUEIRA, 2008).

### 1.6.2.2 Metais contaminantes – envenenamento e deposição

Uma das estratégias para aumentar o lucro de uma refinaria é processar cargas mais pesadas e com maior teor de metais contaminantes. Com isso há deposição desses metais no catalisador de equilíbrio, levando à desativação contínua e irreversível do inventário circulante (SOUZA *et al*, 2018). A deposição de alguns desses metais leva também à alteração da seletividade do catalisador promovendo reações secundárias.

Os principais metais contaminantes são sódio, ferro, níquel e vanádio. Estudos mostram que o ferro e o níquel tendem a permanecer imobilizados ao se depositarem na superfície do catalisador enquanto o vanádio, forma um composto de alta mobilidade que desativa principalmente os sítios ativos presentes na estrutura da zeólita. Tanto o níquel como o vanádio possuem ação desidrogenante, contudo, o níquel é em torno de quatro vezes mais ativo para reações de desidrogenação do que o vanádio (LAPPAS *et al*, 2001).

A Tabela 2 indica sobre qual componente do catalisador atua o metal contaminante e quais os principais efeitos provocados por esta contaminação na desativação e no desempenho do catalisador de FCC.

Tabela 2 – Atuação e efeito dos metais na desativação do catalisador de FCC.

<b>Metal</b>	<b>Atuação</b>	<b>Efeitos no Processo de Desativação</b>	<b>Impacto no Desempenho</b>
<b>Sódio</b>	Zeólita	- Neutralização dos sítios ativos; - Desaluminização; - Instabilidade hidrotérmica; - Sinterização.	- Perda de atividade.
<b>Ferro</b>	Matriz	- Reduz permeabilidade externa; - Rugosidade nas partículas (nodulação); - Envenenamento dos sítios ativos.	- Redução da conversão de fundos; - Circulação deficiente do catalisador; - Aumento da formação de coque e H <sub>2</sub> .
<b>Níquel</b>	Matriz	- Catalisa reações de desidrogenação.	- Aumenta a formação de H <sub>2</sub> e coque;
<b>Vanádio</b>	Zeólita	- Perda de área superficial; - Destruição de sítios ativos; - Desaluminização.	- Perda de atividade; - Aumento da formação de coque e H <sub>2</sub> .

Fonte: O autor, 2019.

#### 1.6.2.2.1 Sódio

O sódio pode se originar da carga processada pela UFCC quando há operação deficiente nas dessalgadoras que pré tratam o óleo recebido pela refinaria, causando arraste de sais na corrente de cru, e mais tarde no gasóleo. Também pode provir da água e do vapor de processo, quando o tratamento ineficiente de água permite que sais estejam presentes nestas correntes. Ele também está presente na própria estrutura do catalisador por conta das matérias primas utilizadas em sua preparação e por isso normalmente é um item de especificação do catalisador virgem.

Um dos efeitos do sódio na desativação dos catalisadores de FCC se dá pela neutralização dos sítios ácidos mais fortes. Outro fenômeno que costumava ser atribuído ao sódio como seu principal efeito era a formação de eutéticos de baixo ponto de fusão que levavam à sinterização da matriz causando o colapso dos mesoporos e o encapsulamento da

zeólita (HIMPSL, [19-?]). Mais tarde, no entanto, constatou-se que o principal efeito do sódio na desativação do catalisador é provocar a instabilidade hidrotérmica da zeólita quando catalisa o fenômeno da hidrólise do alumínio da rede em presença de vapor levando ao colapso da estrutura zeolítica. (XU, LIU e MADON, 2002).

#### 1.6.2.2.2 Ferro

O ferro contaminante pode se originar tanto da própria carga processada na UFCC como também de produtos de corrosão dos equipamentos e tanques de estocagem. É importante ressaltar que parte do ferro total presente no catalisador provém de sua fabricação, correspondendo ao ferro imobilizado na estrutura de caulinita e que não é contaminante e nem nocivo.

O ferro contaminante se acumula na superfície externa da partícula do catalisador diminuindo sua permeabilidade e reduzindo o acesso de moléculas pesadas, o que leva à queda na conversão de fundos. Comumente essa redução na acessibilidade do catalisador é acompanhada da formação de nódulos na sua superfície externa, o que pode prejudicar sensivelmente a circulação na unidade pela queda na densidade aparente (BASTOS e MORGADO JR., 2014). Estes efeitos começam a se manifestar com níveis de contaminação superiores a 0,9 - 1,0 % em massa de ferro no catalisador de equilíbrio, mas em algumas unidades o problema pode se manifestar com menores teores deste contaminante (RODRIGUES, 2016).

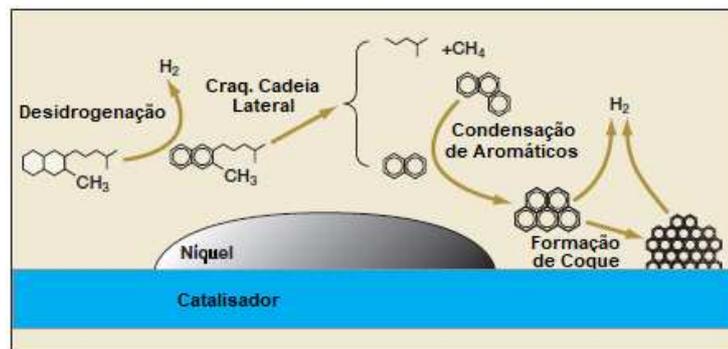
Por ser um metal de transição, o ferro tem ação desidrogenante podendo levar ao aumento da produção de H<sub>2</sub> e coque, porém em muito menor extensão se comparado ao níquel para um mesmo nível de contaminação.

### 1.6.2.2.3 Níquel

O níquel, nas condições de reação do *riser*, apresenta-se em seu estado reduzido ( $\text{Ni}^0$ ) se depositando de maneira irreversível na superfície do catalisador. Este é o estado no qual o níquel se mostra mais ativo para as reações de desidrogenação (BOOCK, 1996).

Ao atuar como agente desidrogenante ele altera a seletividade do catalisador aumentando os rendimentos de produtos indesejáveis. O níquel retira hidrogênio das cadeias de hidrocarbonetos aumentando a produção de gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e conseqüentemente a produção de gás combustível. Neste processo, as moléculas desses hidrocarbonetos se tornam mais propensas a formarem olefinas e aromáticos. Estes compostos, em presença de ambiente desidrogenante tendem a se condensar formando compostos aromáticos polinucleados precursores do coque (Figura 6). Este efeito é intensificado quando a unidade processa cargas residuais (SALGADO, 2018).

Figura 6 – Ação do níquel depositado sobre a superfície do catalisador de FCC.



Fonte: SALGADO, 2018.

Sendo assim, a deposição irreversível do níquel sobre a superfície do catalisador altera a sua seletividade, mas não a atividade do sistema catalítico pois não provoca ação deletéria significativa sobre os sítios catalíticos.

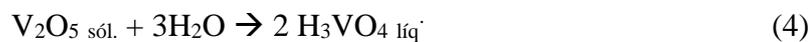
O efeito desidrogenante do níquel pode ser controlado aumentando a taxa de reposição de catalisador ou então injetando antimônio na carga. Este metal forma uma liga com o níquel limitando sua ação desidrogenante (PETTI *et al*, 1997).

É possível também aplicar catalisadores mais tolerantes ao níquel. A utilização adicional de aluminas com propriedades específicas para passivar o níquel na matriz do catalisador, limita seu efeito deletério capturando o metal de maneira irreversível ao formar o aluminato de níquel.

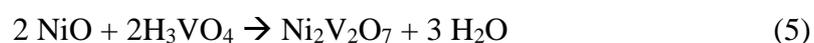
#### 1.6.2.2.4 Vanádio

De todos os contaminantes metálicos citados até o momento, o vanádio é o mais deletério uma vez que, além de atuar, embora de maneira mais fraca que o níquel, como agente desidrogenante, quando presente em altos teores forma um composto de alta mobilidade, que nas condições hidrotérmicas de operação do regenerador, migra para o interior dos poros do catalisador atacando a estrutura zeolítica, destruindo sítios ativos por ataque químico, levando à redução da área superficial disponível para reação e conseqüentemente da atividade catalítica.

Um dos mecanismos de atuação do vanádio envolve a deposição deste metal, na forma de  $V_2O_5$ , na superfície do catalisador contendo coque, formando, em presença de vapor e atmosfera oxidante (regenerador), o ácido vanádico de alta mobilidade, conforme a Equação 4. Este ácido é capaz de permear os poros do catalisador e reagir com a estrutura da zeólita Y causando seu colapso (WORMSBECHER, 1986). XU *et al.* (2002) propõem um mecanismo alternativo em que esse composto reage com o sódio catiônico facilitando sua retirada da estrutura da zeólita Y resultando no colapso da rede cristalina através da hidrólise do alumínio da rede.



Estudos indicam o efeito sinérgico entre o níquel e o vanádio onde a presença de níquel reduz o efeito do vanádio protegendo a estrutura da zeólita (ETIM *et al.*, 2016b; BAI, 2008; MIEVILLE e TATTERSON, 1988). O mecanismo de proteção envolve a reação entre a forma ácida do vanádio com o níquel formando o vanadato de níquel, que é um composto não ativo:



Com a formação deste composto há a redução da mobilidade do vanádio e de sua acidez o que se traduz em preservação da área superficial.

Além disso, o desenvolvimento de passivadores de vanádio que sejam eficientes e economicamente viáveis tem sido foco de diversos estudos, passando pela compreensão dos estados de oxidação deste metal e dos mecanismos envolvidos no processo de desativação do catalisador (ETIM *et al*, 2018).

No entanto, ainda hoje a maneira mais efetiva de reduzir o efeito do vanádio na redução da atividade é aumentando a taxa de reposição do catalisador.

### 1.7 Estudos envolvendo o efeito de metais contaminantes no desempenho do e-cat

Os efeitos dos metais contaminantes no desempenho de catalisadores de FCC é um assunto que vem sendo amplamente estudado ao longo dos anos. Particular atenção é dada aos depósitos de níquel e o vanádio utilizando-se diferentes metodologias de impregnação e de desativação hidrotérmica em laboratório partindo de diferentes tipos de catalisador na tentativa de simular o catalisador de equilíbrio de FCC, incluindo a forma de depósito desses metais e seu estado químico.

A seguir é apresentado uma comparação entre algumas referências utilizadas no presente trabalho. Esta comparação leva em consideração o tipo de catalisador, os métodos de impregnação e desativação utilizados, além do tipo de avaliação de desempenho catalítico nos casos que este for objetivo do estudo.

**Referência:** LAPPAS *et al*, 2001

**Objetivo Principal:** avaliar o efeito de dois tipos de metais nos produtos de FCC investigados em unidade piloto que simula uma UFCC.

**Catalisador:** Catalisador fresco.

**Tipo de Carga:** VGO (Refinaria da Grécia).

**Metais Investigados:** Níquel e Vanádio.

**Faixa de Contaminação:** 0 – 4000 ppm (Ni+V)

**Método de Desativação e Impregnação:** Desativação a vapor na planta piloto de FCC sem injeção de carga e impregnação também em planta piloto de FCC durante a circulação do

catalisador adicionando à carga composto orgânicos contendo Ni e V a diferentes concentrações. Foi feito também desativação e impregnação utilizando CDU (unidade de desativação cíclica).

**Método de Avaliação do Desempenho Catalítico:** Planta Piloto.

**Principais Conclusões:** Os principais efeitos do Ni e V foram percebidos principalmente nos rendimentos de gasolina, coque e H<sub>2</sub>. O aumento do teor de Ni+V levou à queda do rendimento de gasolina, aumentando a geração de coque e hidrogênio atingindo um patamar a partir do qual a variação do teor de metais tem menor impacto nos rendimentos desses produtos.

**Referência:** CRISTIANO-TORRES *et al*, 2008

**Objetivo Principal:** Investigar o efeito do vanádio na destruição da estrutura zeolítica.

**Catalisador:** Zeólita Y.

**Tipo de Carga:** n-butano.

**Metais Investigados:** Vanádio.

**Faixa de Contaminação:** não informado.

**Método de Desativação e Impregnação:** Impregnação com naftenato de vanádio (2,96%v) utilizando o procedimento Mitchell utilizando tolueno como solvente.

**Método de Avaliação do Desempenho Catalítico:** Um tubo de quartzo em forma de U foi usado como reator de leito fixo.

**Principais Conclusões:** Em condições sem presença de vapor a zeólita é estável mesmo em altas concentrações de vanádio, no entanto este metal é capaz de se mover pela superfície da zeólita neutralizando seus sítios ativos. A conversão de n-butano aumentou com o aumento da concentração de vanádio como resultado da ação desidrogenante deste metal.

**Referência:** ETIM *et al*, 2018

**Objetivo Principal:** Estudar os mecanismos através dos quais o vanádio destrói a estrutura do catalisador e entender os mecanismos de passivação deste metal.

**Catalisador:** Catalisador comercial fresco.

**Tipo de Carga:** GOP.

**Metais Investigados:** Vanádio.

**Faixa de Contaminação:** não informado.

**Método de Desativação e Impregnação:** Naftenato de Vanádio (2% p) utilizando n-hexano como solvente. As amostras foram calcinadas e então passaram por tratamento térmico em presença de vapor.

**Método de Avaliação do Desempenho Catalítico:** Unidade MAT (Micro Activity Test).

**Principais Conclusões:** O vanádio desativa o catalisado de FCC tanto pela sua migração entre as partículas como também intra partícula. A passivação do vanádio se dá pelo meio do princípio de reação ácido-base pela formação de vanadato do passivador estabilizando o ataque do vanádio nas condições de operação de uma UFCC.

## 1.8 Contribuição do presente trabalho

Diante da avaliação do estado da arte dos trabalhos envolvendo a avaliação do efeito do teor de metais não foi encontrado nenhum que reúna os seguintes itens que são abordados no desenvolvimento do presente trabalho:

- Investigação de efeito do teor de contaminantes em e-cats submetidos às condições reais de impregnação e desativação com a garantia de se tratar de e-cat oriundo de um mesmo sistema catalítico sem alteração do catalisador base;
- Há muitos trabalhos de caracterização de e-cats contaminados com metais, mas poucos associam esta contaminação à sua performance;
- Os trabalhos que avaliam o efeito dos metais estudam a contaminação apenas em zeólita Y não incorporada ao catalisador (ETIM et al, 2016a; CRISTIANO-TORRES *et al*, 2008; OLIVEIRA *et al*, 2005) ou então estudam catalisadores frescos utilizando métodos artificiais de impregnação de metais e de desativação hidrotérmica (CASALI *et al*, 2007; ETIM *et al*, 2018; LAPPAS *et al*, 2001; TANGSTAD, 2008). Já o presente trabalho trata de catalisadores de equilíbrio que representam as condições reais de seu uso nas refinarias.
- Não foi encontrado nenhum estudo que se preocupe com a questão do nível de contaminação e nem com a amplitude da faixa de contaminantes.
- Muitos trabalhos utilizam cargas que tentam reproduzir aquelas processadas em refinarias, mas poucos utilizam cargas reais (CASALI et al, 2007; CHENG *et al*, 1998).

Sendo assim, o presente trabalho traz uma visão diferente acerca da avaliação do efeito da variação do teor de metais contaminantes no desempenho catalítico dos e-cats comerciais buscando contribuir com informações relevantes tanto a nível industrial como acadêmico.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Planejamento dos experimentos

O planejamento de experimentos foi realizado de forma a atender ao objetivo principal do presente trabalho que é avaliar o efeito do teor de metais contaminantes, principalmente vanádio e níquel, no desempenho catalítico de diferentes amostras de catalisador de equilíbrio provenientes de diversas unidades comerciais de FCC.

Amostras de e-cat são enviadas pelos refinadores aos fornecedores de catalisadores de FCC periodicamente como uma das maneiras de monitorar o desempenho do catalisador na unidade. Com isso há um grande volume de amostras disponíveis, sendo assim, para fazer a melhor escolha das amostras a serem avaliadas neste estudo, se fez necessário separá-las em grupos em termos de variáveis pré-selecionadas.

O primeiro passo foi preparar o banco de dados disponível para poder realizar a seleção das amostras a serem utilizadas no estudo. Este banco de dados contém os resultados de análises químicas das diversas amostras de e-cat comerciais.

A seleção das amostras foi realizada aplicando-se uma ferramenta estatística de separação de dados por grupo, a Análise de Cluster utilizando o Software STATISTICA® versão 13.0. Optou-se por examinar uma quantidade grande de amostras com diferentes origens, condições operacionais, tipos de carga e níveis de contaminação para que assim os grupos obtidos pudessem conter amostras bastante diversas.

Por questões de confidencialidade não é possível reportar as condições específicas às quais as amostras foram submetidas bem como a natureza e as características das cargas que foram utilizadas pelas unidades. No entanto essa informação não é decisiva para o propósito do presente trabalho.

Definidas as amostras que seriam utilizadas para avaliação de desempenho catalítico, os estudos de atividade catalítica foram conduzidos abrangendo uma determinada faixa de conversão definido pela razão catalisador/óleo (CTO) utilizando a unidade ACE (Advanced Cracking Evaluation) e carga comercial de caracterização conhecida.

Como complemento ao estudo, foi selecionada uma amostra de e-cat, de uma unidade com problemas conhecidos de reposição de catalisador fresco, para realizar seu fracionamento

em laboratório utilizando técnica de separação por densidade e avaliar o efeito do envelhecimento das partículas sobre suas características e desempenho catalítico.

### 2.1.1 Preparação do banco de dados para análise de Cluster

A preparação do banco de dados para realização da Análise de Cluster tem importância fundamental para a resposta que se deseja obter desta avaliação.

O primeiro ponto que deve ser levado em consideração quando monta-se um banco de dados para realização desta análise é a definição das variáveis de similaridade que são aquelas a partir das quais será realizado o agrupamento das amostras. Devem ser incluídas apenas as variáveis que caracterizam os objetos a serem agregados e que se relacionam especificamente aos objetivos da análise de agrupamentos (COUTO JR. e GALDI, 2012).

Normalmente, uma análise completa de e-cat contém resultados de análises químicas, físicas, texturais, granulometria e atividade MAT. Baseando-se na definição dada por COUTO JR. e GALDI as variáveis que permaneceram no banco de dados foram as do resultado das análises químicas, por representarem tanto o sistema catalítico representado por esses dados quanto o nível de contaminação do mesmo, dado o tipo de carga utilizada e as condições de operação aplicadas por cada unidade comercial. Os demais resultados permanecem como informações complementares.

O último passo na preparação do banco de dados foi a normalização das variáveis escolhidas transformando-as em escores padrão, também denominados escores Z, a fim de eliminar distorções na análise de cluster causados pelas diferenças de escalas entre as variáveis (COUTO JR. e GALDI, 2012). O escore Z é definido pela seguinte equação:

$$Z = \frac{x - \text{média}}{\text{desvio padrão}} \quad (6)$$

### 2.1.2 Seleção das amostras a serem utilizadas no estudo – análise de Cluster

A Análise de Cluster designa uma série de procedimentos estatísticos sofisticados que podem ser usados para classificar objetos por observação das semelhanças e dissemelhanças entre eles. Com esta informação conhecida, os objetos são organizados em grupos relativamente homogêneos.

Para que se possa obter resultados de qualidade a partir desta análise é necessário escolher, dentro das diversas abordagens do método, a mais adequada para a amostra que se deseja estudar, para isso é recomendado que sejam seguidas cinco etapas genéricas (PESTANA e GAGUEIRO, 2005).

#### 2.1.2.1 Etapa I - Seleção de indivíduos ou de uma amostra de indivíduos a serem agrupados

Foram selecionadas amostras de e-cat dentro de um período específico (setembro/2017 à fevereiro/2018) onde não houvesse alterações no sistema catalítico em nenhuma das unidades consideradas no estudo.

Na preparação do banco de dados foram retirados os *outliers* de causas conhecidas (contaminações atípicas, mudanças bruscas e momentâneas da qualidade da carga processada, etc).

#### 2.1.2.2 Etapa II – Definição do conjunto de variáveis a partir das quais é obtida a informação necessária ao agrupamento dos indivíduos

Após diversas tentativas de realizar agrupamentos com teores de  $RE_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , ferro, vanádio e níquel, chegou-se à conclusão que as melhores variáveis para agrupar os indivíduos foram esses dois últimos.

### 2.1.2.3 Etapa III – Seleção de uma medida de semelhança ou de distância em cada par de casos

De acordo com HAIR JR. *et al* (2005), uma das medidas de similaridade mais comumente utilizada é “distância euclidiana” onde a distância entre dois casos (i e j) é a raiz quadrada do somatório dos quadrados das diferenças entre os valores i e j para todas as variáveis (v=1,2,...,p):

$$\sqrt{(p1 - q1)^2 + (p2 - q2)^2 + \dots + (pn - qn)^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n (pi - qi)^2} \quad (7)$$

### 2.1.2.4 Etapa IV – Definição do algoritmo/critério de avaliação

A formação dos grupos (*clusters*) é uma consequência do critério escolhido para medir a distância entre as variáveis definidas e do método de agregação utilizado. As técnicas disponíveis podem ser divididas em técnicas hierárquicas e não-hierárquicas. No entanto, para uma avaliação mais completa, são utilizados os dois métodos para avaliação dos grupos: hierárquico para avaliar o número de clusters e não hierárquico (otimização) para determinar os integrantes de cada grupo (COUTO JR. e GALDI, 2012).

Dentre os métodos hierárquicos o Método de Ward foi escolhido para minimizar as diferenças internas de grupos pelo fato deste método permitir uma avaliação gráfica do número de grupos formados.

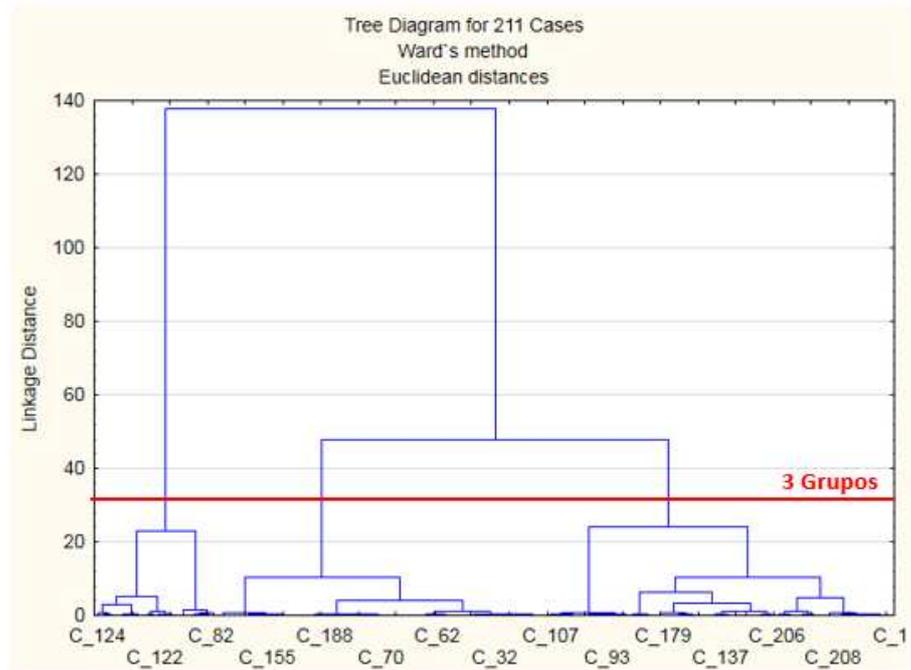
O método de Ward tem como resposta um dendograma que permite avaliar o número de clusters formados fixando um mesmo valor de similaridade (eixo y).

Na Figura 7 é observado o ponto onde há separação dos três grupos. Este valor servirá de entrada para o método não hierárquico escolhido: o K-means.

K-means é o método de investigação de agrupamento não hierárquico que mais fornece resultados consistentes, sendo o mais comumente utilizado quando já se conhece o número de grupos formados (COUTO JR. e GALDI, 2012).

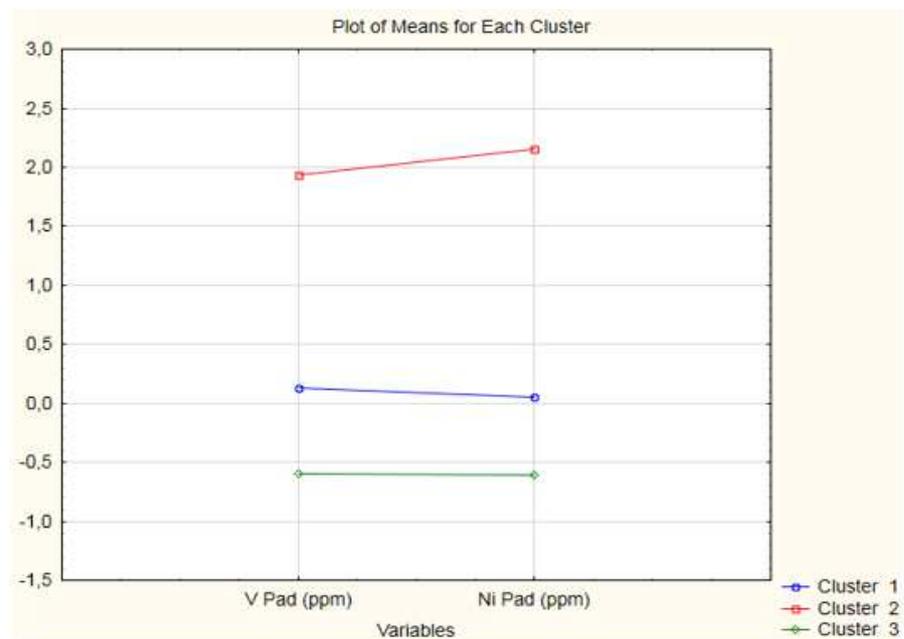
Alimentando o método K-means com o número de clusters definido, obtém-se o gráfico das médias de cada variável para cada *cluster* (Figura 8).

Figura 7 – Dendrograma obtido a partir da aplicação do Método de Ward.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 8 – Média do teor de níquel e vanádio para cada grupo.



Nota: V Pad e Ni Pad são os valores padronizados (adimensionais) utilizados na avaliação de agrupamento.

Fonte: O autor, 2018.

A Tabela 3 relaciona os grupos (clusters) encontrados a partir da análise estatística realizada com o nível de metais contaminantes.

Tabela 3 – Nível de contaminação por metais de cada grupo.

<b>Grupo (Cluster)</b>	<b>Nível de Contaminação</b>
Grupo 1 (Cluster 1)	Médio Metal
Grupo 2 (Cluster 2)	Alto Metal
Grupo 3 (Cluster 3)	Baixo Metal

Fonte: O autor, 2019

#### 2.1.2.5 Etapa V – Avaliação dos resultados encontrados

Sendo obtida a tabela e definido onde cada uma das amostras é classificada em termos dos grupos a que pertencem, foi realizado teste de hipótese para comprovar que os grupos são de fato diferentes entre si.

Para esta análise também foi utilizado o software STATISTICA<sup>®</sup> 13.0 e a distribuição utilizada foi a “t de Student” por dar resultados confiáveis para análises de bancos de dados cujo número de amostras seja maior que 30 indivíduos. Na comparação de cada par de grupo, um é considerado estatisticamente diferente do outro, em termos da variável analisada, quando o valor de p for menor que 0,05. Na Tabela 4 é possível verificar que todos os pares de grupos comparados são estatisticamente diferentes entre si por apresentarem valores de p bem abaixo de 0,05.

Tendo esta comprovação e de posse do banco de dados onde as amostras são classificadas em termos dos grupos às quais pertencem, foi feita a seleção de quais amostras dentro do universo de 211 seriam escolhidas para realizar a avaliação catalítica.

A escolha foi feita baseando-se nos seguintes critérios:

- Cada grupo deverá ser representado por amostras de uma mesma refinaria garantindo assim que elas teriam sido submetidas às mesmas condições operacionais e que utilizassem o mesmo sistema catalítico;

- As refinarias que estivessem localizadas em um mesmo grupo e cujas amostras que apresentassem o maior delta entre o valor máximo e o mínimo em termos dos teores de níquel e vanádio seriam preferencialmente escolhidas.

Com base nessa avaliação foram escolhidas as amostras que mais se aproximassem dos limites máximos, mínimos e da média de cada refinaria que representa cada um dos grupos. Essa são as amostras que tiveram seu desempenho catalítico avaliado e que terão seus resultados discutidos como parte do objetivo deste trabalho.

Tabela 4 – Resultados do teste de hipótese t-student.

<b>Comparação</b>	<b>Variável</b>	<b>Média (1)</b>	<b>Média (2)</b>	<b>N (1)</b>	<b>N (2)</b>	<b>p valor</b>
Grupo 1: (1)	V (ppm)	2109	5691	61	32	0,000000001
Grupo 2: (2)	Ni (ppm)	1782	4476			0,000000001
<b>Comparação</b>	<b>Variável</b>	<b>Média (1)</b>	<b>Média (3)</b>	<b>N (1)</b>	<b>N (3)</b>	<b>p valor</b>
Grupo 1: (1)	V (ppm)	2109	662	61	118	0,000000001
Grupo 3: (3)	Ni (ppm)	1782	943			0,000000001
<b>Comparação</b>	<b>Variável</b>	<b>Média (2)</b>	<b>Média (3)</b>	<b>N (2)</b>	<b>N (3)</b>	<b>p valor</b>
Grupo 2: (2)	V (ppm)	5691	662	32	118	0,000000001
Grupo 3: (3)	Ni (ppm)	4476	943			0,000000001

Fonte: O autor, 2018.

### 2.1.3 Seleção das amostras para fracionamento de e-cat

O entendimento de como a distribuição da idade das partículas de um e-cat impacta na performance de um catalisador pode auxiliar na otimização da unidade de craqueamento catalítico, principalmente em termos de ponto ótimo de reposição de catalisador virgem.

Para esta avaliação foi escolhida uma amostra representativa de uma refinaria, diferente daquelas selecionadas no item anterior, que por conta de restrições estava há algum tempo sem praticar reposição de catalisador virgem passando certo período com o mesmo inventário de catalisador. A amostra foi caracterizada em termos de suas propriedades texturais e químicas.

## 2.2 Técnicas de caracterização físico-química dos catalisadores

### 2.2.1 Espectrometria de fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é um método para determinação precisa e rápida composição química de materiais. A aplicação dessa técnica permitiu obter os resultados de teores de níquel e vanádio de cada uma das amostras do banco de dados.

No procedimento de análise a quantidade de amostra requerida é 5 g e a mostra é fundida com uma mistura fundente, de modo a formar uma pastilha vítrea homogênea.

Os teores dos componentes da amostra são calculados através da comparação entre as intensidades das radiações específicas de cada elemento medidas na amostra e as intensidades destas mesmas radiações medidas através da curva de calibração com teores determinados dos compostos em estudo.

Os equipamentos utilizados na determinação da composição química das amostras foram o forno de fusão para preparação das pastilhas da marca Vulcan modelo 4M e o espectrômetro de fluorescência raios-X Axios, Panalytical, operando a 50 kV e 125 mA.

### 2.2.2 Caracterização textural por fisissorção de nitrogênio

Esta técnica é utilizada para a determinação da área específica, volume de microporos e área de mesoporos. Foi utilizado o Analisador de área Superficial e Porosidade modelo TRISTAR da Micromeritics.

Para a realização da análise, as amostras são, primeiramente, calcinadas a 500°C e, em seguida, transferidas para o tubo de análise que é conectado ao equipamento. As amostras sofrem, então, degaseificação a 300°C, sob vácuo. Feito este pré-tratamento, o tubo é conectado ao ramo de análise do equipamento.

A área específica ( $S_{\text{BET}}$ ) é determinada a partir da isoterma de adsorção de nitrogênio e calculada de acordo com o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). A área ( $S_{\text{micro}}$ ) e o volume

de microporos (MiPV) são determinados através do método t-plot, enquanto a área externa + a área de mesoporos (MSA) é determinada de maneira indireta ( $MSA = S_{BET} - S_{micro}$ ).

### 2.2.3 Difratometria de raios X (DRX)

A técnica de difratometria de raios X (DRX) é a mais indicada na determinação de fases cristalinas, pois na maioria dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda da radiação X. Dentre as principais vantagens da técnica, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados e possibilidade de análise quantitativa destas fases (SILVA et al, 2015).

As análises de DRX foram realizadas em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex II com monocromador e radiação de Cu ( $CuK\alpha$ ;  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ) com passo de  $0,05^\circ$  e tempo de contagem de  $2 \text{ s passo}^{-1}$ .

### 2.3 **Separação de frações de e-cat por densidade**

Uma amostra de e-cat pode conter partículas com diversas idades e quanto mais tempo circulando na unidade, maior a quantidade de metais depositados e, conseqüentemente, maior sua densidade.

Uma maneira de estratificar a amostra em termos de partículas mais ou menos densas é misturar a amostra com líquidos de diferentes densidades em diferentes frações (MORGADO JR. & PIMENTA, 2005).

Os reagentes utilizados para compor a mistura na qual a amostra de e-cat foi misturada foram o diiodometano e a acetona P.A.

Tabela 5 – Fórmula e densidade dos reagentes usados no fracionamento de e-cats.

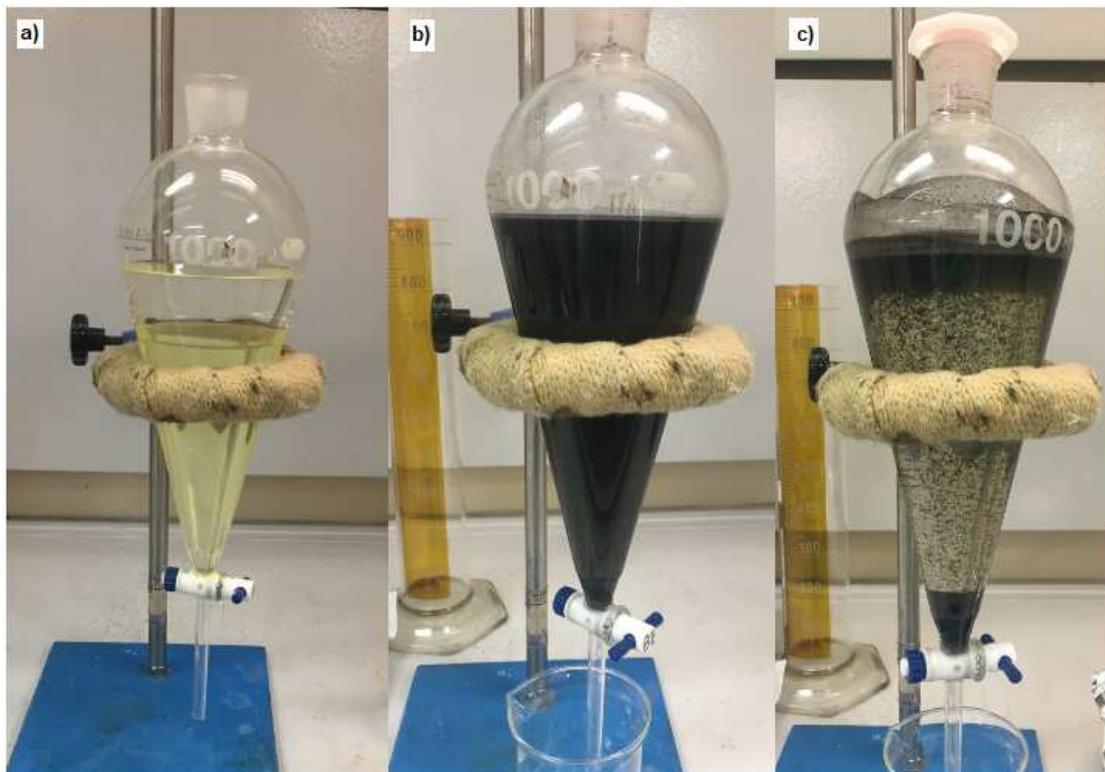
Reagente	Fórmula	Densidade (25°C)
Diodometano	$\text{CH}_2\text{I}_2$	3,325 g/ml
Acetona	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	0,796 g/ml

Fonte: O autor, 2019

O procedimento envolveu a adição de 500ml de diiodometano e 240ml acetona P.A. em um funil de decantação de 1L obtendo-se uma mistura final com densidade de aproximadamente 2,5 g/ml. Em seguida foi adicionado 60g da amostra de e-cat (E-cat Original).

Após agitação vigorosa a mistura foi posta em um suporte para aguardar a decantação da primeira fração. Importante pontuar que, apesar da Figura 9a aparente haver duas fases, os dois reagentes são miscíveis e após a agitação não é observada a separação entre os dois.

Figura 9 – Estrutura montada para o fracionamento por densidade.



Legenda: a) diiodometano + acetona; b) diiodometano + acetona + e-cat logo após a mistura; c) diiodometano + acetona + e-cat logo após 6,5h em repouso.

Fonte: O autor, 2018.

O procedimento foi repetido paralelamente em outro balão, com uma menor quantidade de reagentes, de forma que fosse possível obter massa suficiente de cada fração para poder proceder à avaliação catalítica na unidade ACE.

Após determinado tempo, a parte da amostra que precipitou no fundo do funil é recolhida pela abertura do funil, lavada com acetona e levada para secagem em estufa e pesagem. À mistura que restou no funil é adicionada um determinado volume de acetona, para reduzir um pouco mais a densidade da mistura, e após agitação, aguarda-se mais algum tempo para repetir o procedimento de separação do material decantado e adição de acetona para nova separação. Este procedimento é feito até que seja feita a última separação do que decantou e do sobrenadante.

## **2.4 Avaliação do desempenho catalítico**

### **2.4.1 Unidade ACE**

A avaliação catalítica das amostras de e-cat selecionadas foi realizada em unidade de bancada do tipo ACE (Advanced Cracking Evaluation) modelo R+MM (Figura 10). Esta unidade possui reator em leito fluidizado com fluxo de nitrogênio.

A reação de craqueamento catalítico foi realizada com gasóleo (GOP) a 535°C em pressão atmosférica. Para isso, uma massa fixa de catalisador foi adicionada ao interior do reator enquanto o gasóleo foi pré-aquecido a fim de facilitar sua alimentação ao reator, que é feita por meio de uma bomba com auxílio de fluxo descendente de nitrogênio. O leito contendo o catalisador foi aquecido até a temperatura de reação e então foi adicionada a carga pré-aquecida.

A quantidade de carga introduzida foi determinada de acordo com a relação catalisador/óleo (CTO) desejada, uma vez que a massa de catalisador foi mantida em um valor constante. Nos experimentos realizados, a injeção de carga foi feita a uma taxa constante, variando o tempo de injeção, a fim de obter testes com a variação de CTO determinada.

Após o término da etapa de reação, as frações de produtos líquidos foram recolhidas em ampolas, após sua passagem por condensadores, e então foram pesadas e analisadas em

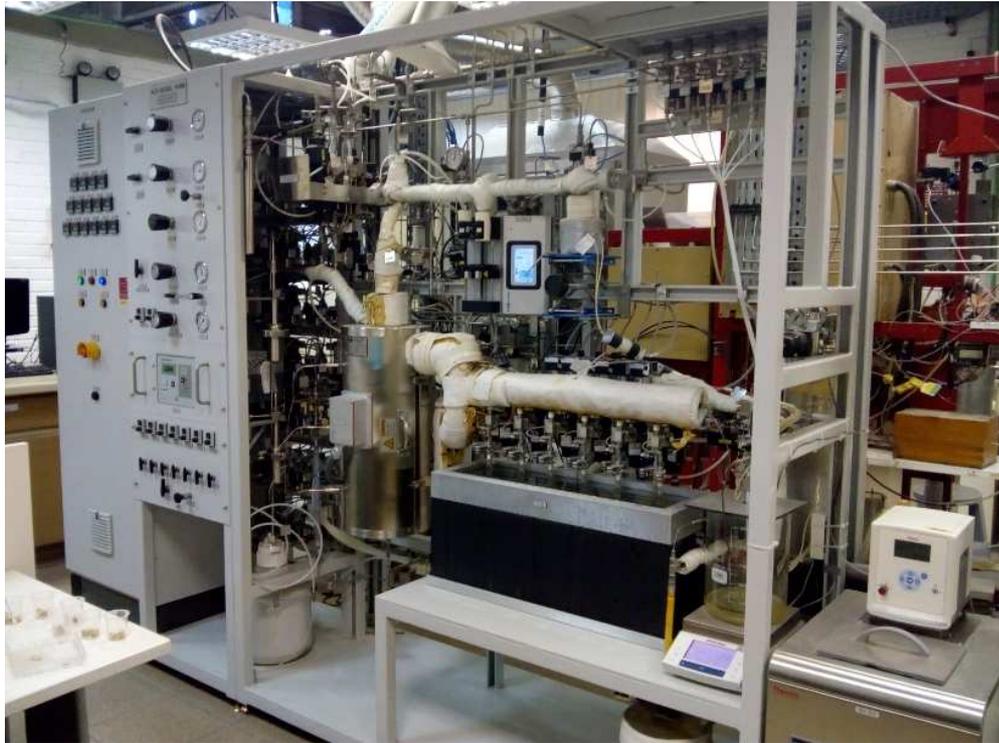
cromatógrafo a gás Clarus 680. Este equipamento utiliza a técnica de destilação simulada que quantifica os produtos de acordo com seus pontos de ebulição.

Com relação à fração dos produtos gasosos, à medida que iam sendo formados, foram recolhidos em um vaso contendo água com isso, um volume igual de água era deslocado para outro vaso. Essa massa de água foi então medida e utilizada para o cálculo do volume de gás formado. A composição da fração gasosa foi analisada também por cromatografia gasosa em equipamento do tipo Agilent 7890 B acoplado à unidade ACE.

Ao término da etapa de reação, o catalisador foi retificado com nitrogênio por um determinado período de tempo. O catalisador foi regenerado *in-situ* com ar a uma determinada temperatura. O efluente gasoso dessa etapa passou por um conversor catalítico onde o CO restante é convertido em CO<sub>2</sub>. O total de CO<sub>2</sub> foi então analisado por espectrometria de infravermelho para contabilizar o coque gerado com as reações de craqueamento.

A partir dos resultados das análises cromatográficas, o programa instalado no computador ligado à ACE fornece os resultados calculados de conversão e rendimentos das correntes obtidas. O programa calcula também o balanço de massa a partir dos rendimentos de forma a verificar a aderência dos resultados, que são considerados confiáveis quando este balanço fica numa faixa entre 95 e 105%.

Figura 10 – Unidade ACE.



Fonte: O autor, 2018.

#### 2.4.2 Carga utilizada

A carga utilizada na avaliação foi um gasóleo pesado (GOP) fornecido pelo CENPES, cuja caracterização é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização da carga utilizada.

Carga	GOP	Carga	GOP
Densidade Relativa 20/4°C	0,9407	<b>Destilação Simulada</b>	
°API	18,3	<b>PIE (°C)</b>	326
RCR (%p)	0,51	<b>10% (°C)</b>	396
Enxofre Total (%p)	0,53	<b>30% (°C)</b>	440
Nitrogênio Básico (ppm)	1678	<b>50% (°C)</b>	470
Ponto de Anilina (°C)	78,1	<b>70% (°C)</b>	504
		<b>90% (°C)</b>	546
		<b>PFE (°C)</b>	600

Fonte: CENPES, 2018

### 2.4.3 Condições de reação

As condições de reação foram definidas da seguinte forma:

- Massa de catalisador = 9 g
- Temperatura de Pré-Aquecimento da Carga = 80°C
- Taxa de Injeção de Carga = 1,2 g/min
- Tempo de Injeção = 75 – 150 s
- CTO = 3, 4, 5 e 6 (tempo de injeção e massa de carga variando de forma a manter uma taxa de alimentação constante em 1,2 g/min).
- Temperatura de Craqueamento = 535 °C
- Temperatura de Regeneração = 700°C
- Tempo de Retificação (fluxo de nitrogênio) = 360 s
- Balanço de massa (Recovery) = 95 – 105%

### 2.4.4 Preparação das amostras

Normalmente, quando amostras de e-cat são avaliadas em unidades ACE é necessário que a amostra passe por calcinação a fim de remover o máximo possível de carbono depositado na superfície do catalisador. Para este trabalho, no entanto, foi feita a escolha de não calcinar as amostras já que o objetivo do trabalho foi avaliar as amostras tal qual saem após completar o ciclo reação/regeneração.

Foi feito ajuste na granulometria das amostras de forma que as partículas ficassem dentro da faixa de 38 a 250 µm. Este procedimento foi realizado a fim de evitar entupimentos e problemas na fluidização do sistema.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Amostras classificadas por grupos em termos de contaminação por níquel e vanádio

##### 3.1.1 Composição química

Os resultados da caracterização da composição química global das amostras selecionadas para o estudo de desempenho catalítico são apresentados na Tabela 6.

Tabela 7 – Composição química das amostras selecionadas por grupos.

Refinaria por Nível de Metais Contaminantes	Faixa	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni/V	Delta Ni+V (LS - LI)	C (%p)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%p)	RE <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%p)	Na <sub>2</sub> O (%p)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%p)	TiO <sub>2</sub> (%p)
Refinaria Baixo Metal (BM)	LI	725	273	2,66	41%	0,03	47,6	2,56	0,72	0,80	0,45
	VM	887	407	2,18		0,03	47,2	2,43	0,69	0,83	0,53
	LS	1154	537	2,15		0,03	48,6	2,65	0,67	0,79	0,48
Refinaria Médio Metal (MM)	LI	1663	928	1,79	43%	0,15	54,5	3,51	0,84	0,61	0,43
	VM	2269	1385	1,64		0,28	54,0	3,56	0,88	0,64	0,42
	LS	2796	1758	1,59		0,12	53,7	3,60	0,86	0,64	0,40
Refinaria Alto Metal (AM)	LI	3739	6320	0,59	28%	0,02	56,6	2,58	0,79	1,02	0,61
	VM	4429	7044	0,63		0,04	56,7	2,72	0,79	0,96	0,61
	LS	5610	8442	0,66		0,05	56,5	2,69	0,77	1,02	0,64

Legenda: LI = Limite Inferior; VM = Valor Médio; LS = Limite Superior.

Nota: Faixa em relação aos teores de Ni e V

Fonte: O autor, 2019.

O restante da composição das amostras corresponde em sua maior parte à sílica além de óxidos de potássio, cálcio e magnésio. Estes últimos somam menos de 0,2% em massa.

Os distintos teores de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e terras raras (RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) entre as refinarias representam o tipo de sistema catalítico adotado em função dos objetivos de produção e restrições de cada unidade sendo independentes do teor de metais contaminantes. É possível observar que a refinaria de média contaminação (RefMM) tem maior teor de terras raras em

relação às outras duas, enquanto o teor de alumina é menor na refinaria de menor teor de metais contaminantes (RefBM).

O sódio e o ferro são elementos que se originam tanto do catalisador virgem quanto da carga. Sendo assim, não há como determinar a proporção destes elementos como contaminantes sem conhecer a composição química dos respectivos catalisadores virgens. De qualquer forma, o dado mais importante para validar o propósito deste trabalho é que, para cada refinaria, os teores de alumínio, terras raras, sódio e ferro tem valores comparáveis entre si, considerando a incerteza analítica, mostrando que apenas os contaminantes Ni e V variam em cada caso com diferenças de 28 a 43% entre o limite inferior e superior de contaminação destes metais. Essa observação reflete a dificuldade enfrentada para obtenção de grupos distintos considerando todos esses teores ao realizar a análise de cluster (item 2.1.2), corroborando com a decisão de considerar o Ni e V como variáveis de agrupamento para este estudo.

O teor de carbono (C) evidencia o tipo de regeneração em cada uma das unidades. As refinarias de baixo e alto metal são de combustão total ( $C < 0,05\%p$ ) enquanto a refinaria de médio metal (C em torno de  $0,2\%p$ ), muito provavelmente opera em regime de combustão parcial.

### 3.1.2 Impacto da variação do teor de metais nas propriedades texturais

As propriedades texturais são apresentados na Tabela 8. A área específica BET ( $S_{BET}$  ou AE) é a área total por unidade de massa do catalisador e traz a contribuição da área externa, da área de mesoporos e do volume de microporos. Parte desta área, é determinada por t-plot como a área externa e área de mesoporos (MSA) e dá uma ideia da proporção de matriz mesoporosa (não zeolítica) no sistema catalítico.

O volume de microporos (MiPV) é proporcional à quantidade de zeólita presente no e-cat, que por sua vez depende do teor deste componente no catalisador virgem e do grau de colapso que sofreu ao ser usado na unidade de FCC.

Como cada uma das refinarias possui sistemas catalíticos diferentes que podem conter originalmente diferentes teores de zeólita ou outro componente ativo em sua formulação, a variação de uma para outra não é necessariamente causada pela ação dos metais contaminantes, mas sim pela diferença de formulações.

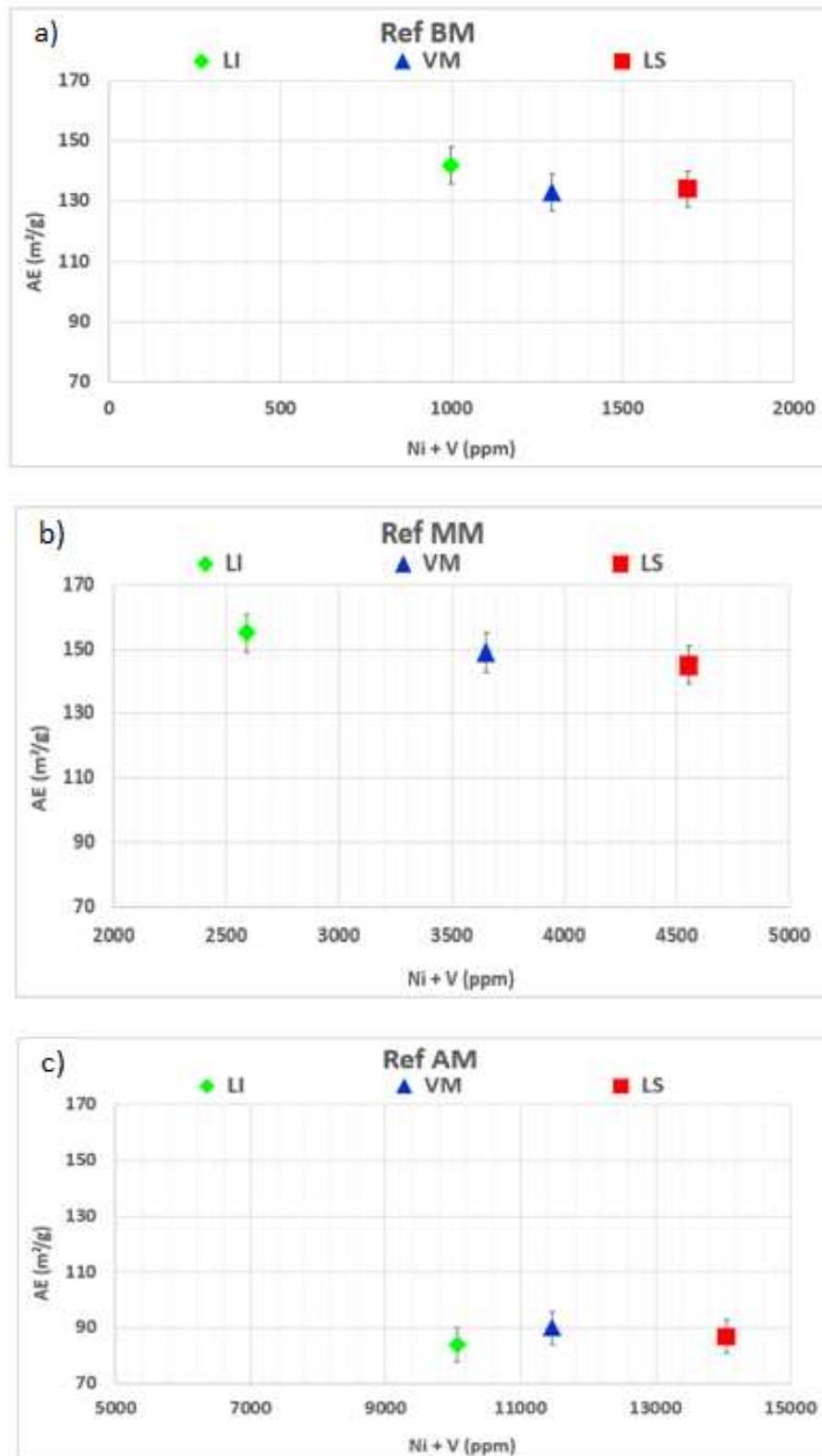
Para avaliar do efeito do níquel e do vanádio sobre as propriedades texturais de maneira mais acurada, compara-se as características texturais das amostras com diferentes teores de contaminação dentro de cada refinaria, conforme ilustrado nas Figuras 11 e 12. Foi considerada a soma dos teores de níquel e vanádio uma vez que o aumento de um acompanha o aumento do outro. O mesmo foi feito para os gráficos de conversão e rendimentos adiante discutidos.

Tabela 8 – Caracterização textural das amostras selecionadas por grupos.

<b>Refinaria por Nível de Metais Contaminantes</b>	<b>Faixa</b>	<b>AE (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>MiPV (ml/g)</b>	<b>MSA (m<sup>2</sup>/g)</b>
Refinaria Baixo Metal (BM)	LI	142	0,040	57
	VM	133	0,037	55
	LS	134	0,036	56
Refinaria Médio Metal (MM)	LI	155	0,032	83
	VM	149	0,034	77
	LS	145	0,032	77
Refinaria Alto Metal (AM)	LI	84	0,011	80
	VM	90	0,015	60
	LS	87	0,012	60

Fonte: O autor, 2019

Figura 11 – Variação da área específica (AE) em função do teor de metais (Ni+V).

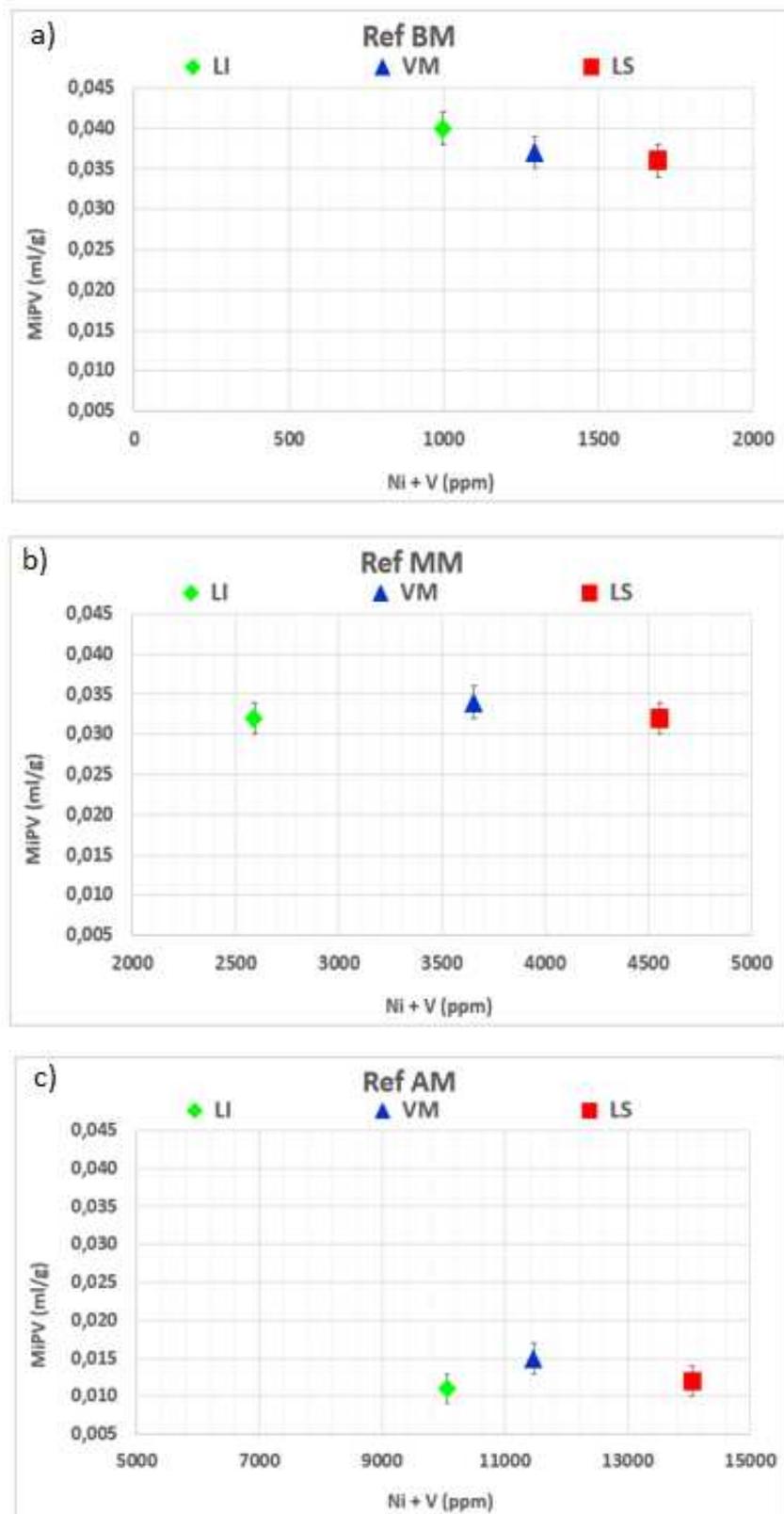


Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Alto Metal.

Nota: barra de erro = 1 desvio padrão da análise

Fonte: O autor, 2019.

Figura 12 – Variação do volume de microporos (MiPV) em função do teor de metais (Ni+V).



Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Alto Metal.

Nota: barra de erro = 1 desvio padrão da análise

Fonte: O autor, 2019.

Avaliando-se as tendências mostradas na Figura 11, à exceção da refinaria AM, nota-se que com o aumento do teor de metais, mais especificamente o vanádio, há uma tendência na redução da área específica do catalisador. Porém, considerando a barra de erro analítico constata-se que os resultados de área das três amostras de cada refinaria podem ser considerados comparáveis entre si.

Com o aumento do teor de vanádio seria esperado a queda nos valores de volume de microporos, uma vez que aumentaria a concentração do agente que leva ao colapso da estrutura cristalina da zeólita. No entanto, como no caso da área específica, as três amostras de cada refinaria apresentam valores aproximadamente iguais (Figura 12).

Este comportamento pode nos levar à conclusão de que a faixa de variação do teor de contaminantes (Ni+V) investigada no presente trabalho, entre 28 e 43%, não tem amplitude suficiente para demonstrar o efeito da variação do teor de metais (Ni + V) sobre a área específica e volume de microporos de maneira inequívoca, sendo isso corroborado em três diferentes refinarias com níveis de contaminação bastante distintos, especialmente para as amostras dessas refinarias com maiores teores de metal. Portanto, a discrepância com a expectativa apontada pela literatura pode em parte estar associada aos níveis de contaminação comparados para se constatar o efeito.

É importante considerar também que a maior parte dos estudos reportados na literatura lidam com a contaminação apenas em zeólita Y não incorporada ao catalisador (ETIM *et al*, 2016a; CRISTIANO-TORRES *et al*, 2008; OLIVEIRA *et al*, 2005) ou então catalisadores frescos utilizando métodos artificiais de impregnação de metais e de desativação hidrotérmica (CASALI *et al*, 2007; ETIM *et al*, 2018; LAPPAS *et al*, 2001; TANGSTAD, 2008), enquanto o presente trabalho lida com catalisadores de equilíbrio que representam as condições reais de seu uso nas refinarias.

Catalisadores desativados aceleradamente em laboratório são submetidos a temperaturas e pressão parcial de vapor bem maiores do que na condição real podendo isso potencializar a taxa migração do vanádio bem como alterar seu estado de oxidação tornando-o irrealisticamente mais deletério. De acordo com levantamento feito por BAI (2018), o vanádio na forma de  $V^{3+}$  é inofensivo ao catalisador, enquanto a forma  $V^{4+}$  apresenta certo efeito deletério e o estado  $V^{5+}$ , na forma de  $V_2O_5$ , é o mais destrutivo por ser o agente precursor responsável por provocar o colapso da estrutura cristalina da zeólita (Equação 4).

### 3.1.3 Impacto da variação do teor de metais na conversão

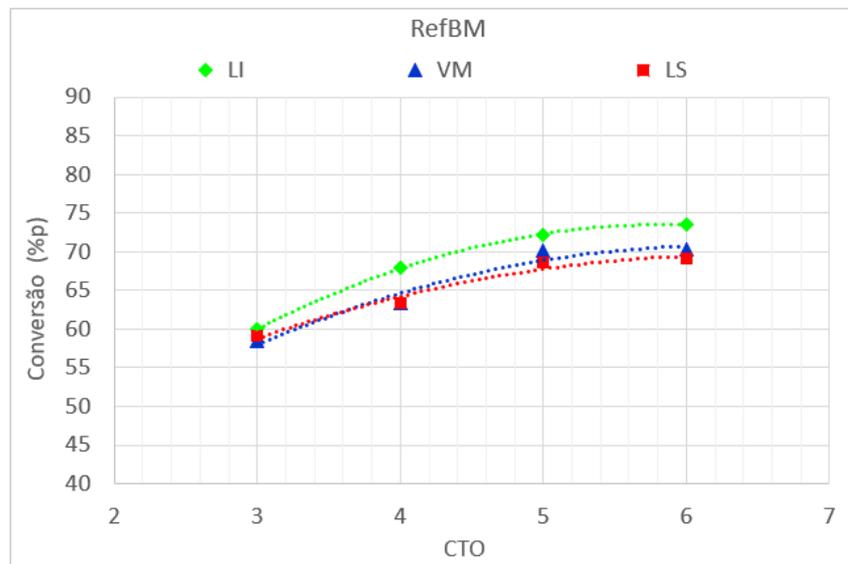
Os resultados de rendimento e conversão obtidos pela ACE são considerados confiáveis ao manter os resultados de balanço de massa dentro da faixa informada no item 2.4.1 configurando-se como uma ferramenta útil no ranqueamento de catalisadores ao comparar as tendências evidenciadas pelos resultados apresentados (LAPPAS *et al*, 2015).

A opção de realizar a avaliação catalítica variando a relação catalisador/óleo (CTO) permitiu a obtenção de uma curva que mostra a dependência da conversão com esta relação e, a partir dessa curva, avaliar os rendimentos a partir de um único valor de conversão.

Conforme visto na literatura, um dos principais impactos da variação dos metais contaminantes, em particular o vanádio, sobre desempenho catalítico é na conversão.

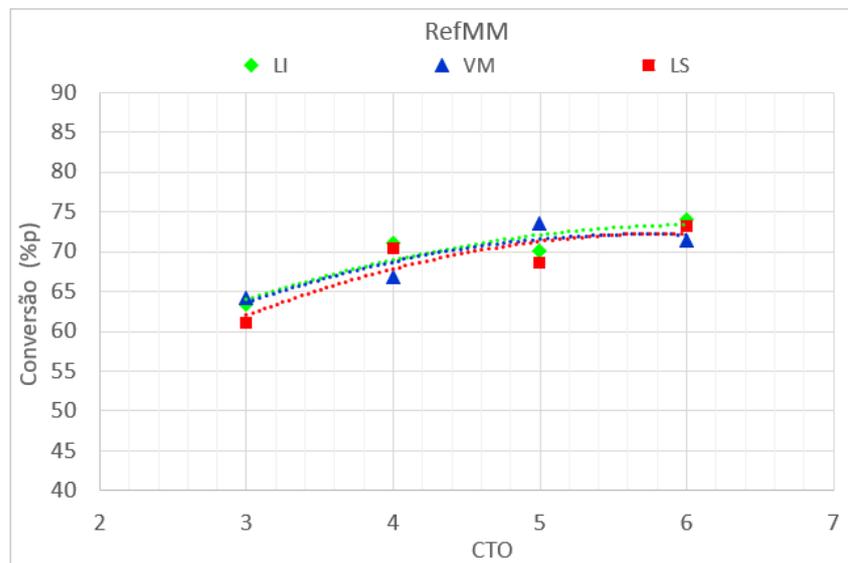
Nas Figuras 13,14 e 15 são apresentados os gráficos da conversão em função da razão catalisador/óleo (CTO) para cada uma das refinarias cujos resultados foram obtidos na unidade ACE.

Figura 13 – Conversão versus CTO: Refinaria com baixo teor de metais (RefBM).



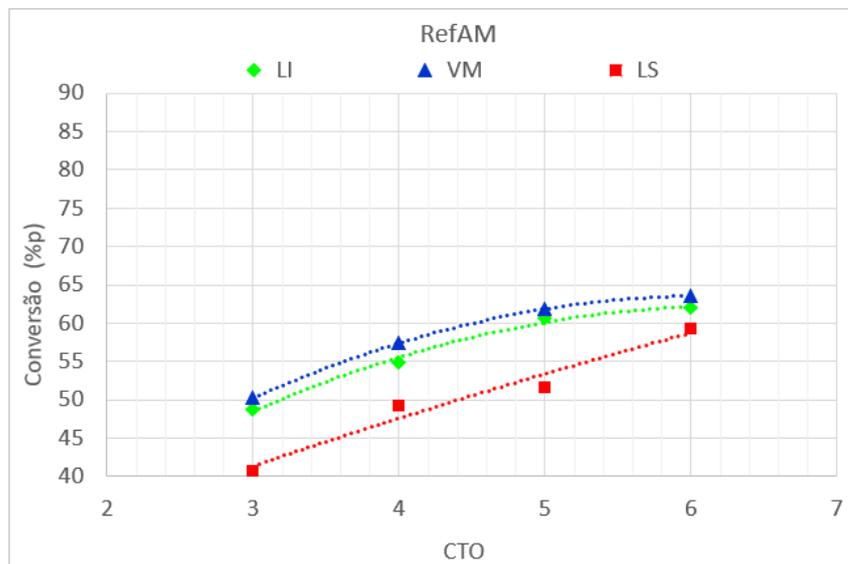
Fonte: O autor, 2019.

Figura 14 – Conversão versus CTO: Refinaria com médio teor de metais sem calcinar (RefMM).



Fonte: O autor, 2019.

Figura 15 – Conversão versus CTO: Refinaria com alto teor de metais (RefAM).

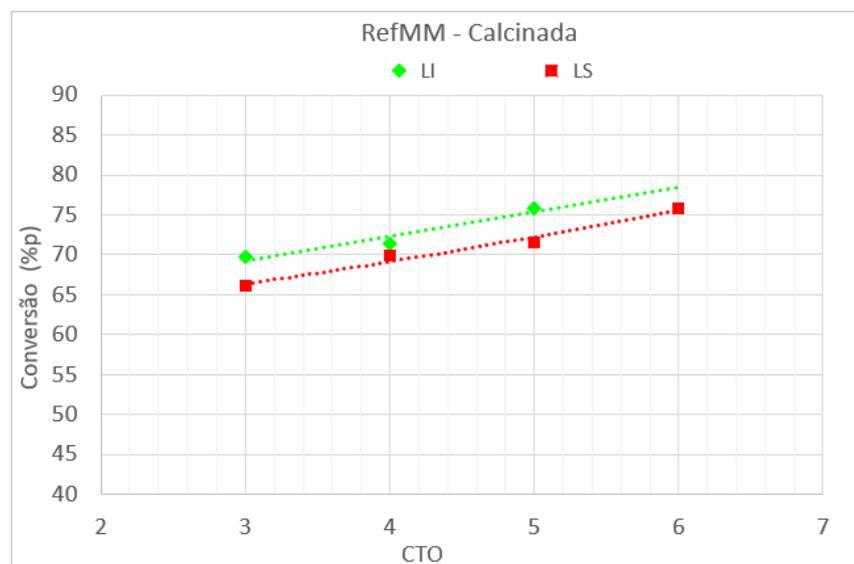


Fonte: O autor, 2019.

A RefMM é uma unidade que opera em regime de combustão parcial ( $C \sim 0,2\%p$ ). Neste caso específico, o teste de desempenho catalítico também foi realizado para as amostras dessa refinaria após calcinação, de maneira a simular uma combustão completa e reduzir o teor de

carbono residual ao mesmo nível das amostras de e-cat das outras duas refinarias, e com isso comparar os desempenhos catalíticos numa mesma base. Os testes foram realizados com as amostras calcinadas relativas aos limites superior e inferior da faixa.

Figura 16 – Conversão versus CTO: Refinaria com médio teor de metais após calcinação (RefMM - Calcinada).



Fonte: O autor, 2019.

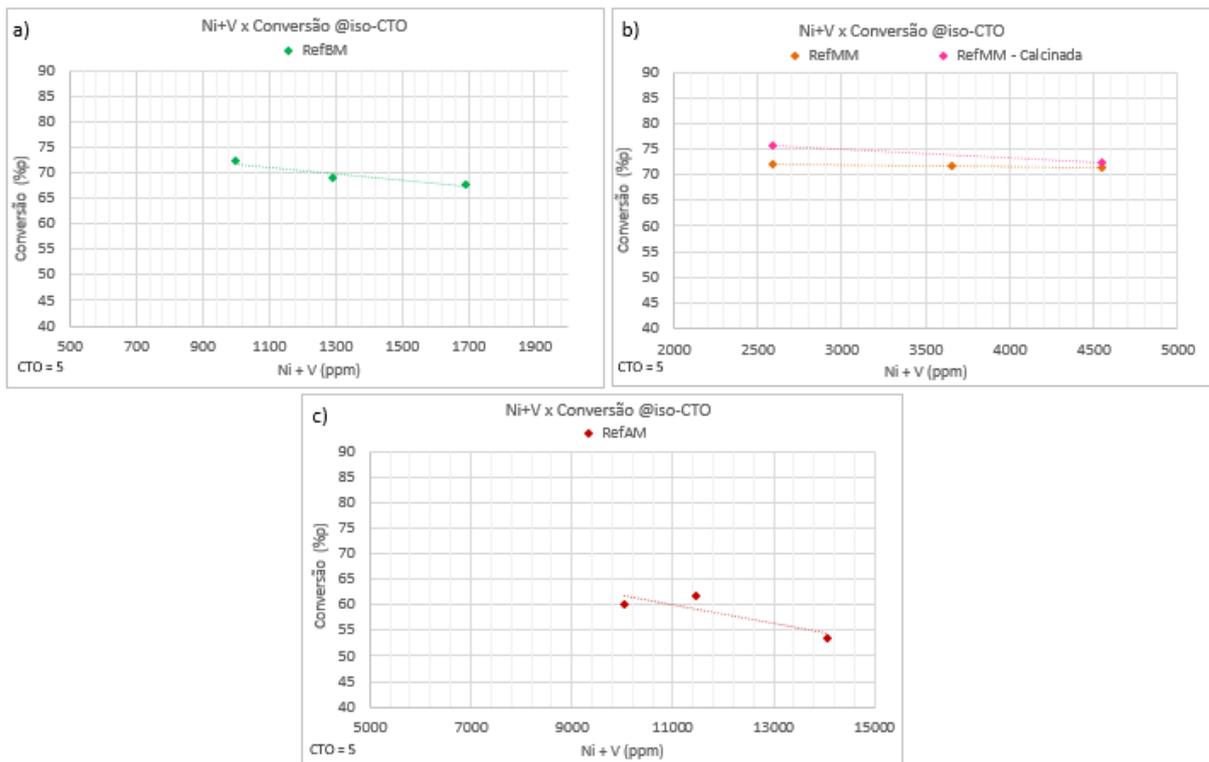
Como mencionado anteriormente, não se pode fazer uma avaliação conclusiva do efeito dos metais contaminantes entre as amostras de diferentes refinarias devido aos diferentes sistemas catalíticos adotados. Contudo, não é mera coincidência que a refinaria operando com teor de vanádio pelo menos 5 vezes superior ao das demais refinarias (Ref AM - Tabela 6) seja a mais afetada na conversão. Já a similaridade do nível de conversão entre as refinarias RefBM e RefMM, apesar dos níveis distintos de vanádio, pode ser atribuída ao nível de atividade intrínseca dos catalisadores. Como visto, o catalisador da refinaria RefMM apresenta maior teor de terra raras, cujo efeito de aumento na conversão, promovendo as reações de transferência de hidrogênio, é conhecido, e isso poderia estar suplantando o efeito negativo proporcionado pelo maior teor de vanádio em relação à refinaria RefBM.

Para uma avaliação mais direta do impacto do teor de metais na conversão foi representada graficamente, para cada refinaria, a conversão obtida com CTO = 5 em função do teor de metais (Figuras 17).

Para as amostras de RefBM e RefAM, é percebida diferença de conversão entre os limites inferior e superior, sendo maior na segunda, sugerindo assim que a variação dos metais, principalmente do vanádio, nas faixas estudadas, impactou os resultados de conversão para essas refinarias. Este comportamento reflete os resultados de variação da conversão em função da CTO apresentados nas Figuras 13 e 15.

O fato de o efeito deletério do vanádio sobre a conversão ser percebido de forma mais significativa para a RefAM poderia estar relacionado a uma menor proteção do níquel, (Equação 5), já que dentre as três refinarias essa é que possui a menor razão de concentração  $[Ni]/[V]$  (Tabela 6). A RefMM apresentou resultados comparáveis entre si.

Figura 17 – Variação da conversão em função teor de metais (Ni+V) por refinaria (CTO = 5).



Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Alto Metal.

Fonte: O autor, 2019.

Em relação à unidade com nível médio de metais, quando comparamos os limites inferiores da amostra calcinada (RefMM – Calcinação) com a não calcinada (RefMM) ao avaliar tanto a Figura 17 como quando as Figuras 14 e 16 observa-se que a remoção do carbono residual

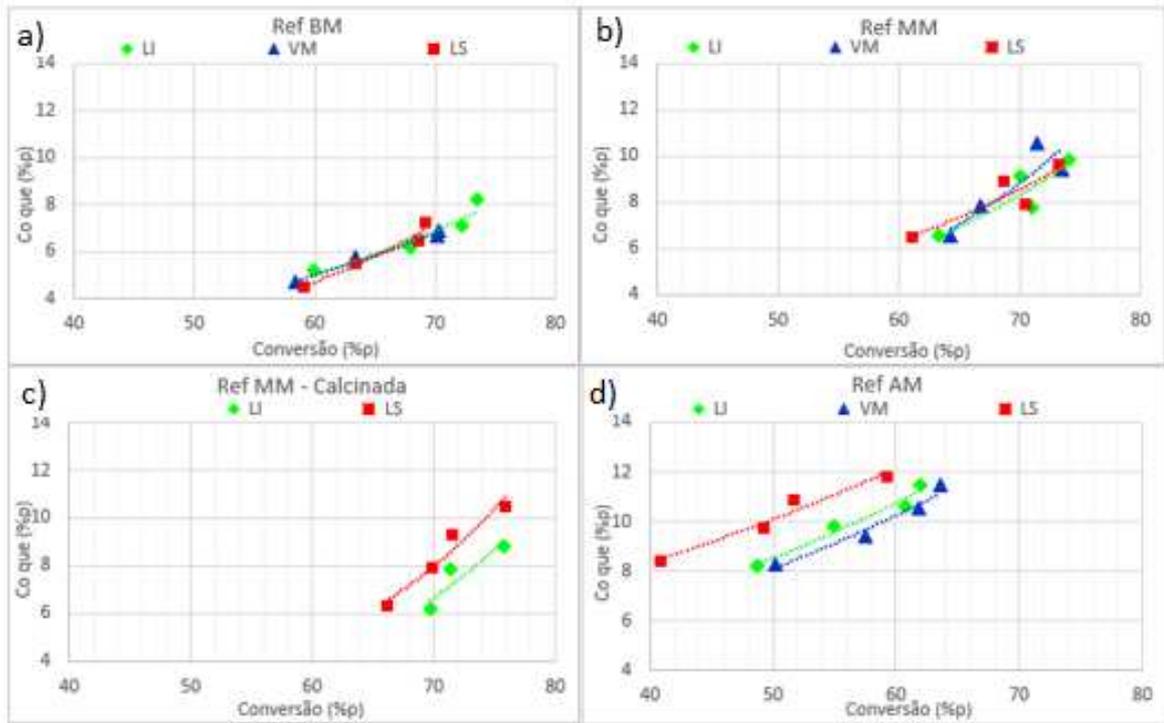
causou impacto na conversão no sentido de seu aumento. Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que, com a queima do coque, o acesso a alguns sítios ativos, que poderiam estar impedidos pelo depósito de carbono, foi recuperado levando ao aumento de conversão. A liberação de sítios ativos parece ter suplantado o efeito da alteração do estado de oxidação do vanádio com a calcinação, que pode aumentar a quantidade de espécies  $V^{5+}$ . De acordo com BAI (2008), nos regeneradores de combustão total predomina o estado de oxidação mais alto do vanádio enquanto que, em regeneradores de combustão parcial, este estado é mais difícil de atingir prevalecendo as espécies  $V^{4+}$ . No entanto, ao avaliar as amostras do limite superior, é possível que o aumento das espécies  $V^{5+}$  teve maior impacto do que a liberação dos sítios provocando a queda da conversão da amostra calcinada chegando ao nível da amostra não calcinada.

#### 3.1.4 Impacto da variação do teor de metais nos rendimentos de coque e hidrogênio

O aumento do teor de metais contaminantes, em especial do níquel, influencia diretamente os rendimentos de coque e  $H_2$  (SALGADO, 2018) sendo estes, portanto, os mais relevantes para as avaliações que serão realizadas nesta parte do estudo. As tabelas com os resultados completos de conversão e rendimentos de todos os produtos obtidos após diversas corridas na unidade ACE, além dos valores extrapolados a iso-CTO e iso-conversão estão explicitadas nos APÊNDICES A - C.

As curvas de rendimento de coque em função da conversão são apresentadas na Figura 18. A partir destas curvas foram construídos, para cada refinaria, gráficos representando os rendimentos de coque extrapolados à conversão constante (65% m) em função do teor de metais (Figura 19).

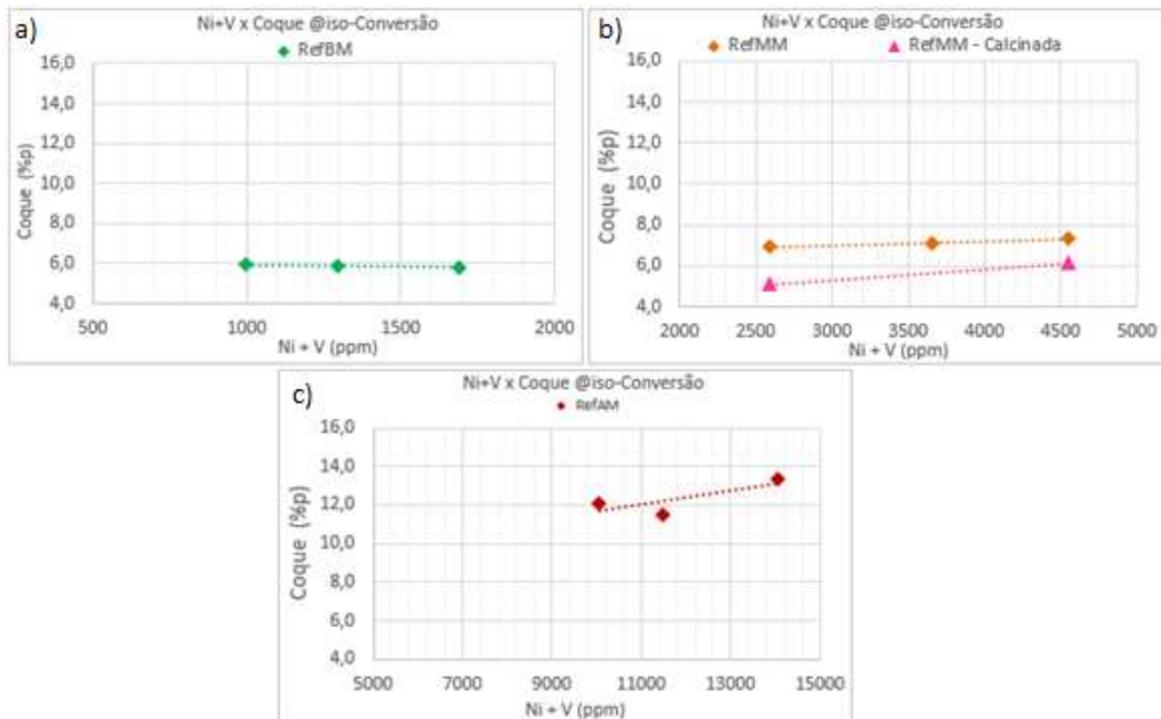
Figura 18 – Rendimento de coque em função da conversão.



Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Médio Metal – Calcinação; d) Refinaria Alto Metal.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 19 – Rendimento de coque em função do teor de metais (conversão = 65%p).



Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Alto Metal.

Fonte: O autor, 2019.

Os resultados obtidos com os e-cats das refinarias RefBM e RefMM apresentam os valores de coque insensíveis ao aumento do teor de metais nas respectivas faixas estudadas.

Mesmo descontando o percentual de coque removido, os e-cats calcinados da série RefMM - Calcinada resultaram em menor rendimento de coque em relação às amostras não calcinadas como um resultado da liberação dos sítios ativos para as reações de craqueamento.

Analisando as amostras do limite superior e inferior após a calcinação (RefMM – Calcinada), houve aumento de coque com o aumento do teor de metais contaminantes conforme esperado.

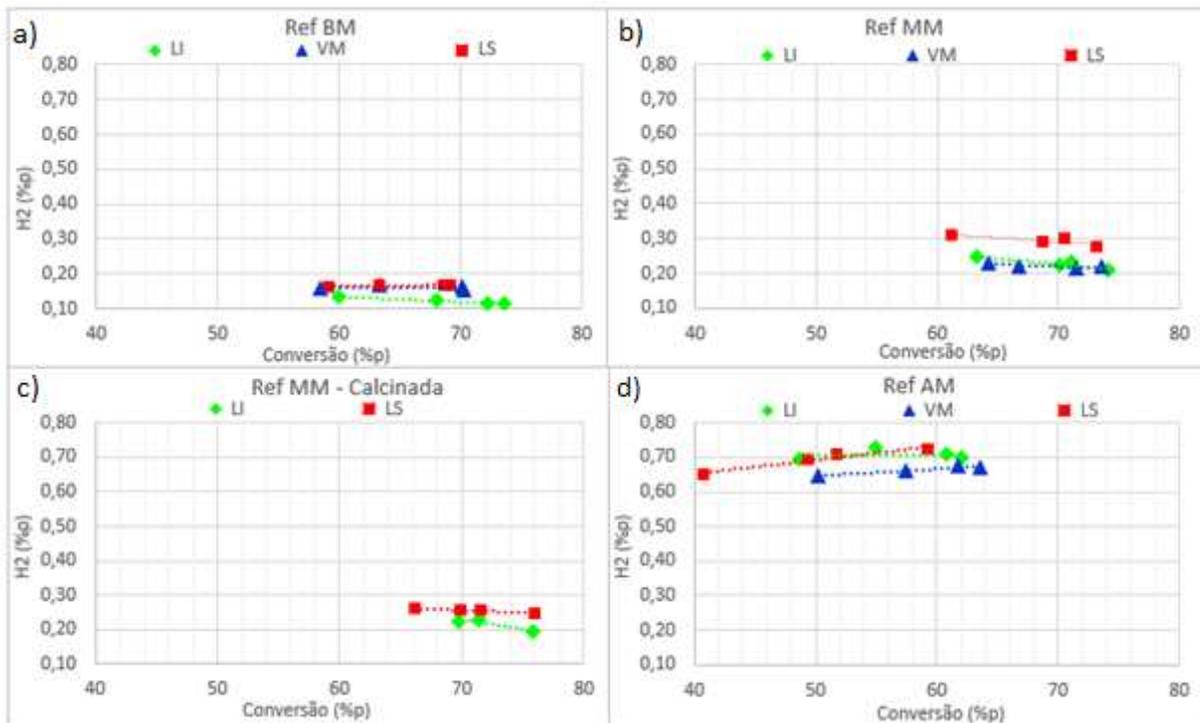
Como observado para o aumento da conversão (Figura 17), o e-cat da RefAM apresentou aumento do rendimento de coque com o aumento o teor de metais contaminantes. A mesma lógica anteriormente citada a respeito da interação do vanádio com o níquel se aplica aqui, lembrando que a menor razão  $[Ni]/[V]$  no e-cat desta refinaria poderia explicar o menor efeito atenuante do níquel sobre a atividade desidrogenante do vanádio (BAI, 2008). sem conseguir evitar o aumento de coque com o incremento no teor de metais de 11.000 para 14.000 ppm (Ni+V).

Analisando dos rendimentos de H<sub>2</sub>, para RefBM, RefMM e RefAM observa-se a tendência de aumento da geração de hidrogênio com o aumento do teor de metais contaminantes de acordo com o esperado.

As curvas de rendimento de hidrogênio em função da conversão são apresentadas na Figura 20. A partir destas curvas foram construídos gráficos plotando para cada refinaria os rendimentos de hidrogênio extrapolados para a conversão constante (65%p) em função do teor de metais (Figura 21).

Para as amostras de RefMM calcinadas, seus valores se mostraram similares para a extrapolação a iso-conversão de 65%, porém se considerarmos o resultado apresentado na Figura 20 para RefMM observa-se que a amostra LS gerou mais hidrogênio que LI conforme era de se esperar.

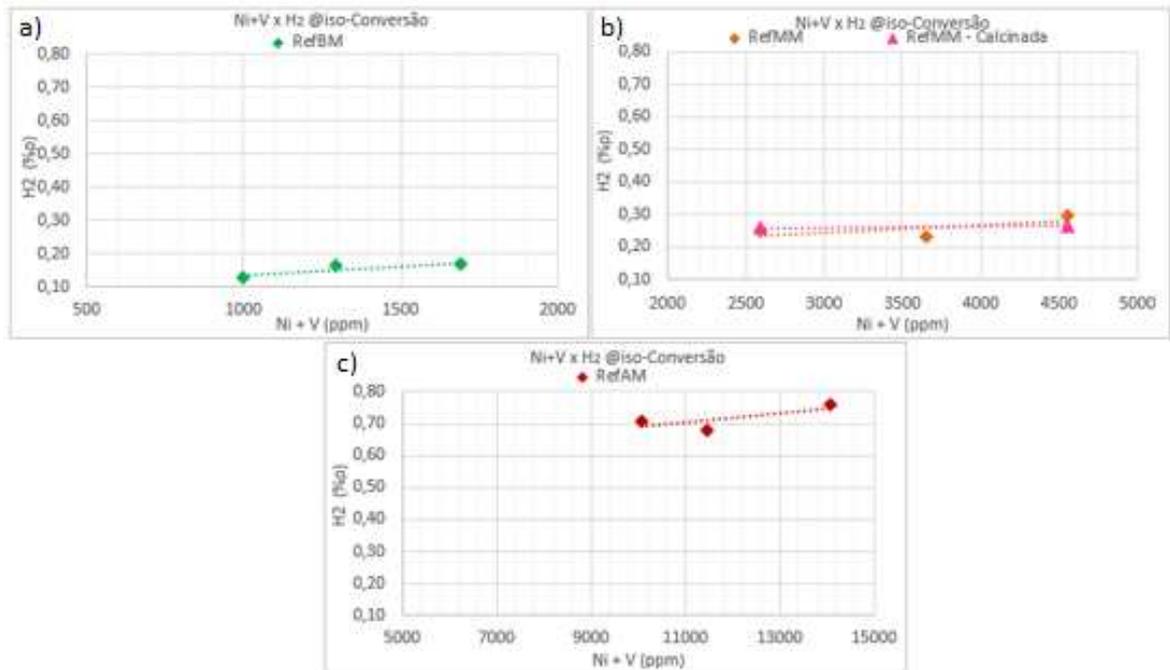
Figura 20 – Rendimento de hidrogênio em função da conversão.



Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Médio Metal – Calcinada; d) Refinaria Alto Metal.

Fonte: O autor, 2019.

Figura 21 – Rendimento de H<sub>2</sub> em função do teor de metais (conversão = 65%p).



Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Alto Metal.

Fonte: O autor, 2019.

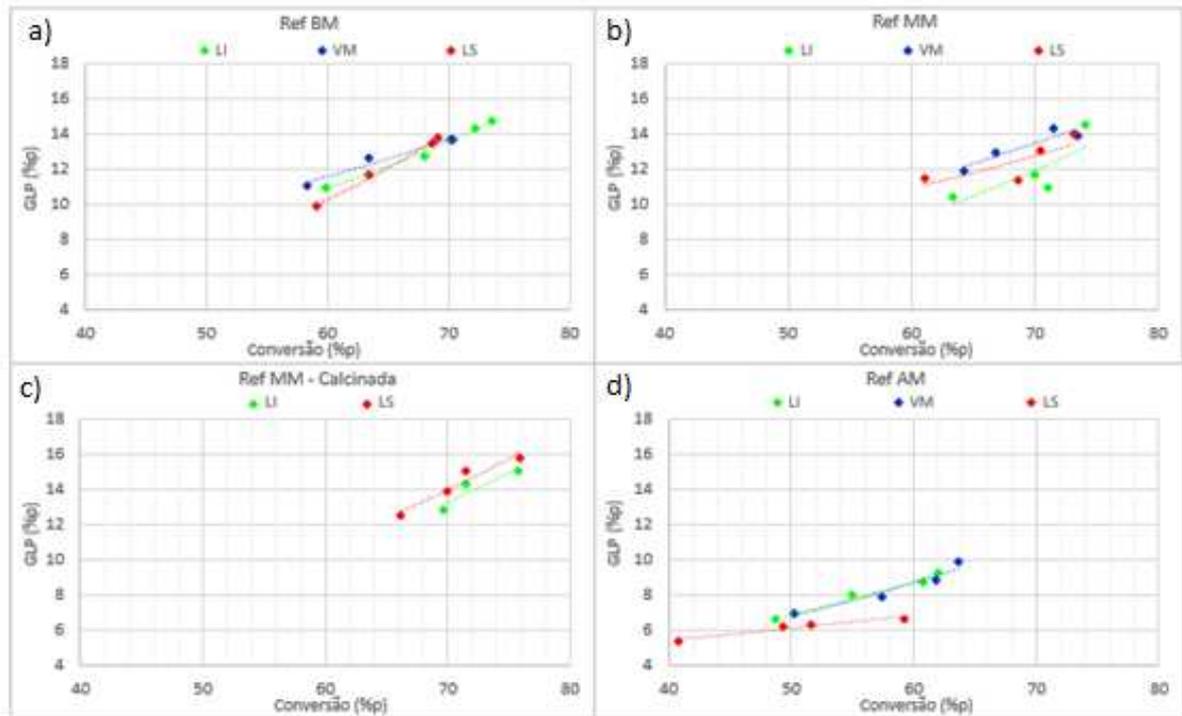
Sendo assim, avaliando as curvas apresentadas na Figura 18 (coque) e na Figura 20 (hidrogênio), todas as amostras apresentaram os resultados de rendimento de coque e hidrogênio com o limite superior maior ou comparável ao limite inferior de metais. No entanto, para as faixas analisadas, de modo geral, houve dificuldade em comprovar de maneira inequívoca o efeito da variação do teor de níquel nos rendimentos de coque e hidrogênio. No trabalho realizado por LAPPAS (2001) foi observada a mesma dificuldade de observar este efeito para a mesma faixa de teor de metais (Ni+V).

### 3.1.5 Impacto da variação do teor de metais nos rendimentos dos demais produtos

Para os demais produtos como GLP, gasolina e fundos é feita uma rápida avaliação em termos do teor de metais contaminantes. No entanto, é importante considerar que estas frações são fortemente influenciadas pela formulação do catalisador que por sua vez é diretamente dependente dos objetivos de produção da refinaria. Assim, os comportamentos apresentados

aqui são apenas para ilustrar os resultados obtidos para os demais produtos e podem não ser completamente explicados somente do ponto de vista da variação do teor de metais.

Figura 22 – Rendimento de GLP em função da conversão.



Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Médio Metal – Calcinada; d) Refinaria Alto Metal.

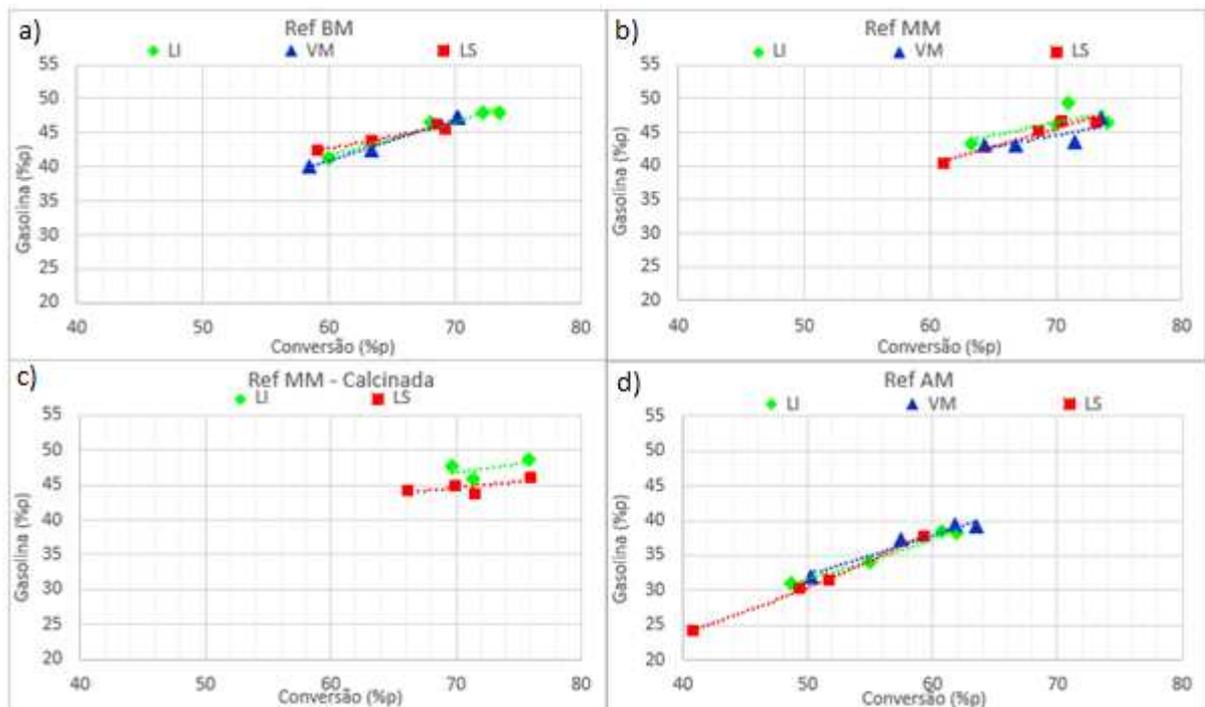
Fonte: O autor, 2019.

Os resultados de rendimento de GLP, apresentados na Figura 22, para a refinaria AM são menores para a amostra com maior teor de metais, como o esperado. A refinaria com nível médio de contaminação de metais, no entanto, mostrou comportamento inverso a esse, tendo maior geração de GLP para as amostras de maior teor tanto para aquelas que passaram pelo processo de calcinação como as que não passaram. Este se configura como um comportamento inesperado, caso seja considerada apenas a variação do teor de metais nessas amostras. A RefBM mostrou valores comparáveis entre si não havendo impacto da variação de metais neste nível de contaminação.

No caso da variação do rendimento em gasolina em função da conversão (Figura 23), observa-se que os valores para as refinarias BM e MM são similares e pouco afetados pelo nível

de metais contaminantes. No caso da refinaria AM, os rendimentos foram nitidamente inferiores, embora também pouco afetados pelo teor de metais contaminantes. No entanto, para a amostra RefMM – Calcinada observa-se um leve aumento do rendimento em gasolina devido à calcinação, mais significativo para a amostra LI, refletindo o efeito da liberação dos sítios ativos.

Figura 23 – Rendimento de gasolina em função da conversão.



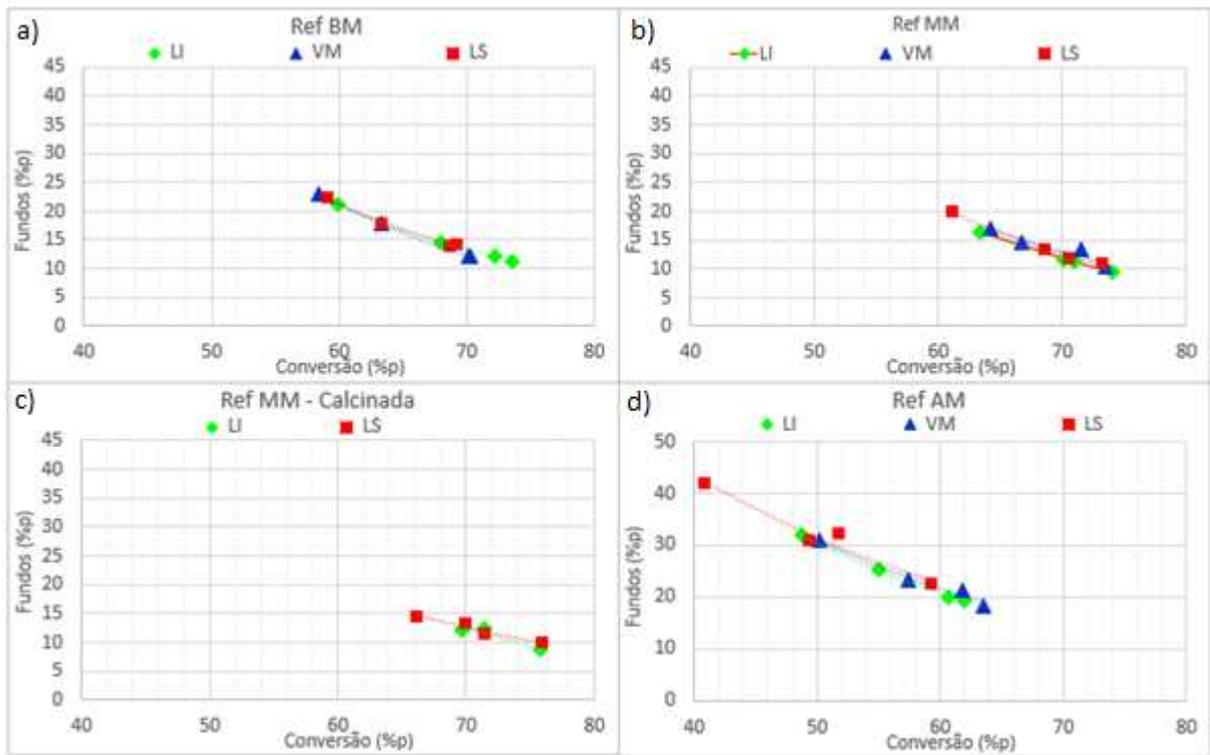
Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Médio Metal – Calcinada; d) Refinaria Alto Metal.

Fonte: O autor, 2019.

O rendimento de fundos não foi afetado pelo aumento do teor de metais para cada uma das refinarias estudadas, apresentando valores virtualmente idênticos dentro de uma mesma refinaria (Figura 24).

Como esperado, o maior teor de metais significativamente maior na RefAM se refletiu em rendimentos elevados em fundos.

Figura 24 – Rendimento de fundos em função da conversão.



Legenda: a) Refinaria Baixo Metal; b) Refinaria Médio Metal; c) Refinaria Médio Metal – Calcinada; d) Refinaria Alto Metal.

Fonte: O autor, 2019.

### 3.2 Amostras obtidas através do método de separação por densidade

#### 3.2.1 Separação por densidade

Com a aplicação do método experimental para separação de uma amostra de e-cat (e-cat original) em frações de diferentes densidades de partículas em função do nível de contaminação de metais, foi possível obter três faixas:

- Primeira fração decantada e coletada após a mistura inicial do e-cat com diiodometano (DIM) e acetona, classificada como “Mais Densa”;
- Segunda fração retirada após adição de mais acetona à mistura e nova decantação, classificada como de “Densidade Média”;

- Terceira fração foi o material sobrenadante dessa segunda mistura, classificada como “Menos Densa”.

Os resultados da separação e o balanço de massa são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Balanço de massa na separação das três frações da amostra de e-cat original.

<b>Amostra</b>	<b>ID</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>% m/m</b>	<b>Densidade (DIM+Acetona)</b>
<b>E-cat original</b>	<b>E-cat</b>	<b>75</b>	<b>100 %</b>	<b>-</b>
Fração mais densa	F1	21,2	28 %	2,486
Fração densidade média	F2	26,8	36 %	2,429
Fração menos densa	F3	23,3	31 %	

Fonte: O autor, 2019.

### 3.2.2 Composição química

Os resultados da composição química global de cada uma das frações são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Composição química das frações separadas por densidade.

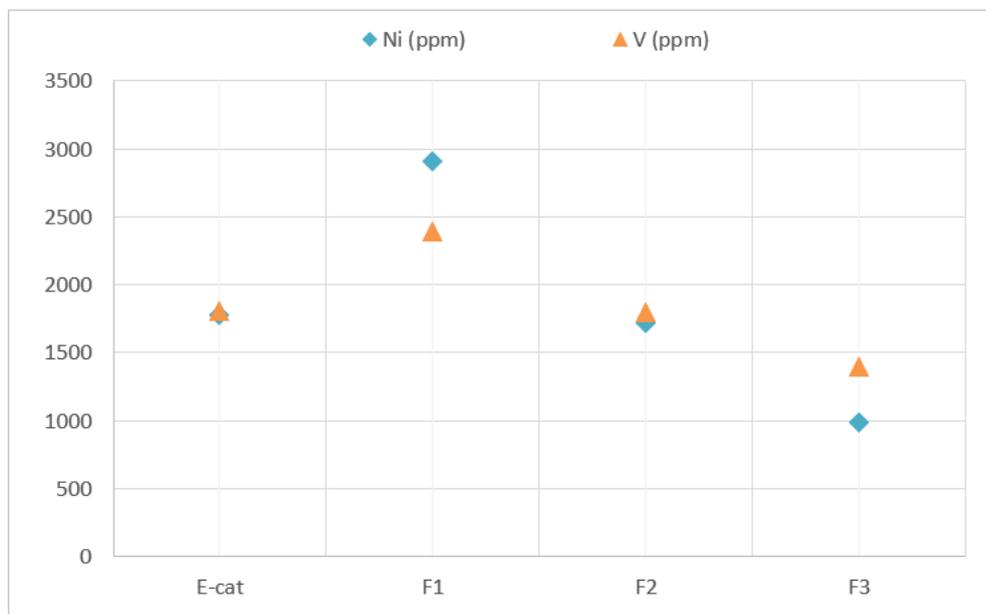
<b>Amostra</b>	<b>ID</b>	<b>Ni (ppm)</b>	<b>V (ppm)</b>	<b>RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%p)</b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (%p)</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%p)</b>	<b>Na<sub>2</sub>O (%p)</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%p)</b>	<b>SiO<sub>2</sub> (%p)</b>
<b>E-cat original</b>	<b>E-cat</b>	<b>1779</b>	<b>1881</b>	<b>4,19</b>	<b>0,55</b>	<b>0,66</b>	<b>0,65</b>	<b>47,70</b>	
Fração mais densa	F1	2912	2391	3,85	0,37	0,90	0,62	49,07	43,76
Fração densidade média	F2	1715	1797	4,27	0,46	0,58	0,63	42,92	50,16
Fração menos densa	F3	986	1393	3,90	0,91	0,66	0,65	40,97	52,47

Fonte: O autor, 2019.

Conforme esperado, tanto o teor de níquel como o de vanádio decrescem com a redução na densidade da fração, evidenciando que as partículas mais antigas e, portanto, mais contaminadas, se localizam na primeira fração recolhida. Também é possível verificar que,

embora esses elementos possuam concentrações similares de níquel e vanádio no e-cat original, o vanádio se distribui mais entre as frações do que o níquel (Figura 25), uma vez que a queda de sua concentração da fração mais densa (F1) para a menos densa (F3) se dá de maneira mais suave a queda dos valores do teor de níquel, o que confirma sua maior mobilidade em relação ao níquel (YALURIS, 1997), conforme mencionado anteriormente.

Figura 25 – Distribuição de Ni e V nas frações do e-cat original.



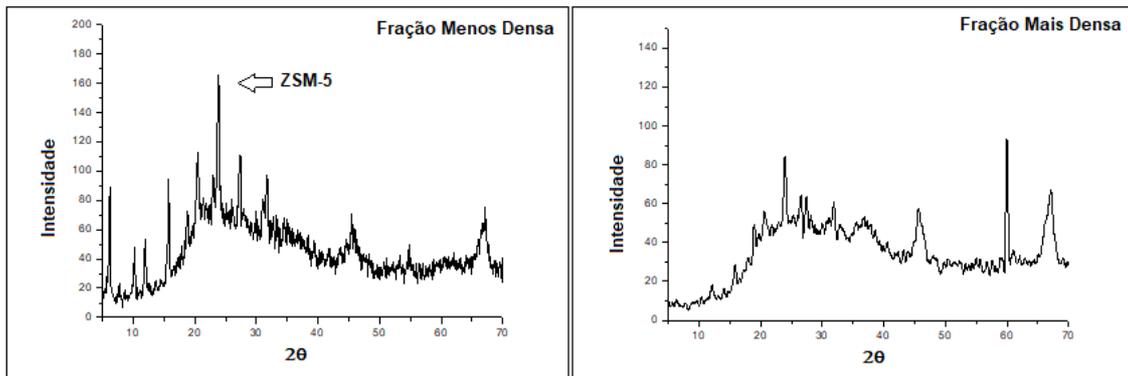
Fonte: O autor, 2019.

O ferro tende a se acumular na parte mais densa enquanto que o sódio se distribui de maneira praticamente uniforme entre as frações, porém, como dito anteriormente, estes elementos podem se originar tanto do catalisador, devido às matérias primas utilizadas em sua produção, quanto da carga processada pela unidade de FCC e assim não há como pressupor uma relação direta entre a densidade da fração e a concentração depositada destes elementos contaminantes.

Foi observado que o teor de  $P_2O_5$  aumenta com a redução da densidade acompanhado pelo teor de sílica. Esses maiores teores de  $P_2O_5$  e  $SiO_2$  podem indicar a presença de aditivo a base de ZSM-5. Esta zeólita possui em sua estrutura uma proporção muito maior de silício do que a zeólita Y enquanto o fósforo é comumente encontrado em aditivos de ZSM-5 para maximização de olefinas leves. Isso poderá ser confirmado mais adiante ao observarmos as

figuras com os rendimentos das frações produzidas. Além disso, foi realizada a análise por DRX nas frações mais e menos densas com o intuito de avaliar se seriam percebidos picos relativos à presença de ZSM-5 na fração menos densa ao comparar com a fração mais densa que teria uma menor concentração deste tipo de zeólita. Os resultados são apresentados na Figura 26.

Figura 26 – Difratomogramas de raios X das frações mais densa (F3) e menos densa (F1)



Fonte: O autor, 2019.

Para a fração menos densa, é possível identificar um pico mais intenso em torno de  $23^\circ$  com dois menores laterais até  $25^\circ$ , o que poderia indicar a presença de ZSM-5 nesta amostra (SILVA et al, 2015). No entanto, devido aos ruídos apresentados é possível apenas afirmar que as estruturas cristalinas estão mais preservadas nesta fração. Estes picos aparecem também na fração mais densa, no entanto suas intensidades são menores do que na fração menos densa.

A intensidade das linhas de difração na fração mais densa é bem mais baixa que a da menos densa, em função da primeira ser mais antiga e ter sofrido maior grau de desativação hidrotérmica e por metais (vanádio), poucas conclusões podem ser tiradas acerca das fases presentes. Como os difratogramas apresentam picos de intensidade relativamente baixa e considerável interferência da linha base (material amorfo), estes resultados foram considerados para este trabalho apenas como uma avaliação qualitativa da presença de ZSM-5 na fração menos densa, corroborando a suspeita pela presença de fósforo. Como o fósforo é adicionado para estabilizar a estrutura da ZSM-5 este é um bom marcador para avaliar a presença de aditivos contendo este tipo de zeólita (CERQUEIRA et al, 2008).

### 3.2.3 Propriedades texturais: impacto do envelhecimento das frações

Os resultados da caracterização textural de cada uma das frações bem como da amostra original (como tal) são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Caracterização textural das frações e da amostra original.

Amostra	ID	AE (m <sup>2</sup> /g)	MiPV (ml/g)	MSA (m <sup>2</sup> /g)
<b>E-cat original</b>	<b>E-cat</b>	<b>134</b>	<b>0.046</b>	<b>34</b>
Fração mais densa	F1	106	0.031	39
Fração densidade média	F2	134	0,048	31
Fração menos densa	F3	160	0,057	37

Fonte: O autor, 2019.

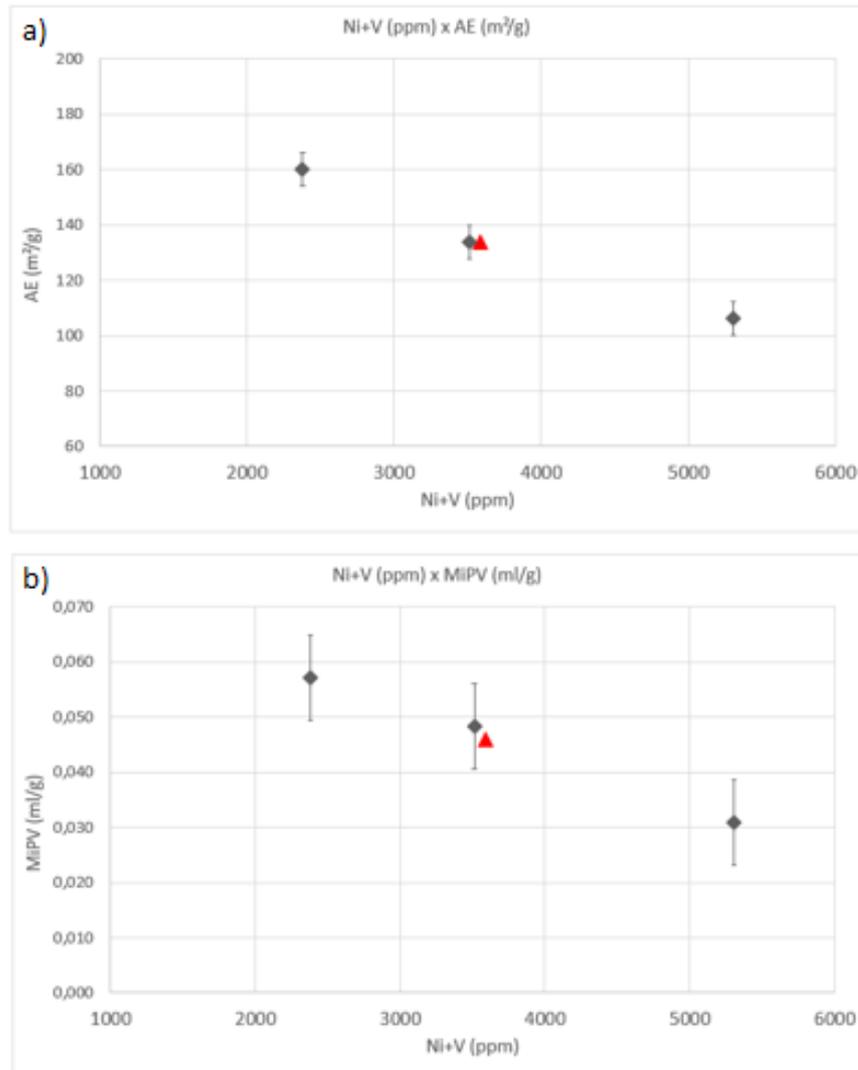
Os resultados apresentados na Tabela 11 mostram claramente a perda das propriedades texturais em função do aumento da densidade das partículas decorrente da maior concentração de vanádio, ou seja, quando mais densa a fração menor a área específica e o volume de microporos evidenciando o maior ataque à estrutura zeolítica por parte do vanádio. Some-se a isso o fato de as partículas mais concentradas em metais também terem passado por um maior número ciclos de regeneração e, portanto, sofrido maior número de choques hidrotérmicos.

A fim de evidenciar de maneira mais clara a conclusão acima a respeito do efeito do teor de metais contaminantes nas propriedades texturais foram construídos gráficos que relacionam esses valores com o teor de metais contaminantes (Figura 27).

A diferença percentual entre o teor de contaminantes da fração mais densa para a menos densa é de 55% e pode reforçar a observação feita na avaliação das propriedades texturais das amostras agrupadas em função do teor de metais contaminantes (item 3.1.2). No entanto, entre a fração mais densa e a de densidade média a diferença é menor que 40% e ainda assim observa-se diferença na AE, mesmo considerando-se o erro experimental. Na avaliação feita no item 3.1.2, a variação de aproximadamente 40% dentro da faixa não foi suficiente para confirmar a diferença estatística entre os resultados de AE. Sendo assim, para termos uma conclusão melhor a respeito da faixa a partir da qual o efeito da variação na concentração dos metais é sentido, baseando-se nos resultados deste e-cat fracionado, seria importante fazer a mesma avaliação

que foi feita em todo o item 3.1 para outros e-cats desta mesma refinaria com diferentes teores de metais.

Figura 27 – Propriedades texturais do e-cat original (triângulo vermelho) e suas frações em função do teor de metais contaminantes.



Legenda: a) Área Específica; b) Microporos.

Nota: barra de erro = 1 desvio padrão da análise

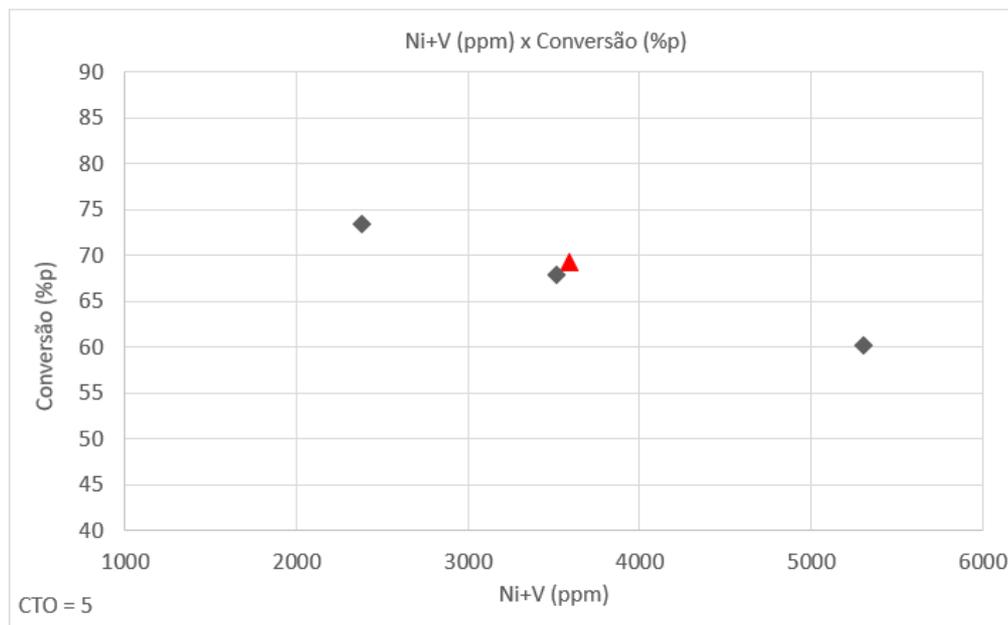
Fonte: O autor, 2019.

### 3.2.4 Impacto do envelhecimento das frações na conversão

Um dos principais impactos da variação do teor de metais contaminantes, notadamente o vanádio, sobre desempenho catalítico é na conversão. Como a quantidade obtida de cada uma das frações foi pequena, não foi possível realizar o estudo de desempenho considerando uma faixa de conversão pela variação da relação catalisador/óleo (CTO). Assim o resultado de desempenho catalítico foi obtido para apenas um valor de CTO igual a 5.

Na Figura 28 é apresentado o gráfico da conversão em função do teor de metais, tanto para as frações do e-cat como também para a amostra original não fracionada (triângulo).

Figura 28 – Variação da conversão em função do teor de metais.



Fonte: O autor, 2019.

O impacto do aumento do teor de metais contaminantes, levou à redução da conversão com o aumento na densidade da fração considerada. Esta tendência pode ser associada ao efeito da desativação hidrotérmica e ao ataque do vanádio à estrutura cristalina da zeólita levando ao seu colapso e, por consequência, à redução do número de sítios ácidos, a qual se reflete na redução da atividade da fração de maior densidade (maior teor de metais).

### 3.2.5 Impacto do envelhecimento no rendimento de coque e de hidrogênio

Como as amostras resultantes do fracionamento do e-cat foram avaliadas na unidade ACE empregando-se apenas um nível de CTO, para fazer a avaliação da seletividade a coque de cada uma das frações em função do teor de metais foi necessário realizar a normalização dos resultados de rendimento de coque, calculando o fator de coque (FC).

O fator de coque é um valor normalmente reportado pelos fornecedores de catalisador e fornece uma medida da seletividade indicando a tendência do e-cat em produzir coque para uma determinada conversão. O cálculo desse fator é feito de acordo com a Equação 8.

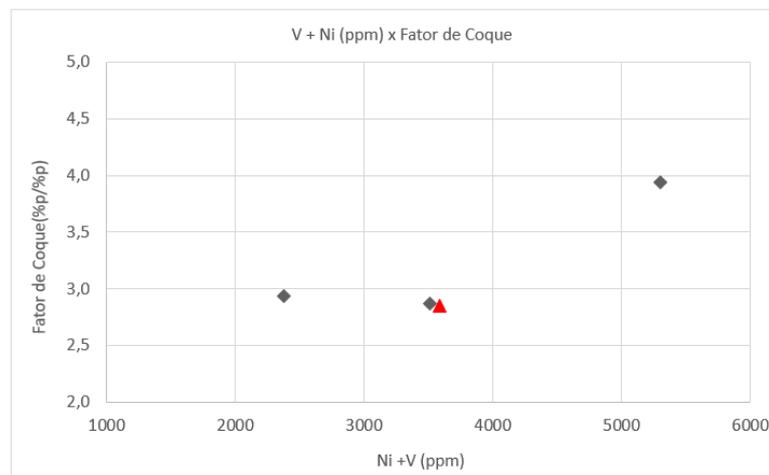
$$FC = \frac{(\text{Rendimento de Coque (\%p)} - RCR(\%p))}{\text{Conversão Cinética}} \quad (8)$$

Onde:

$$\text{Conversão Cinética} = \frac{\text{Conversão (\%p)}}{100 - \text{Conversão (\%p)}} \quad (9)$$

A cinética de segunda ordem descreve bem o craqueamento de uma carga complexa de hidrocarbonetos como a utilizada no teste de desempenho da ACE (REAGAN & UPSON, 2005), sendo adequada a sua utilização na normalização dos rendimentos de coque.

Figura 29 – Fator de Coque do e-cat original (triângulo) e suas frações em função do teor de metais contaminantes.

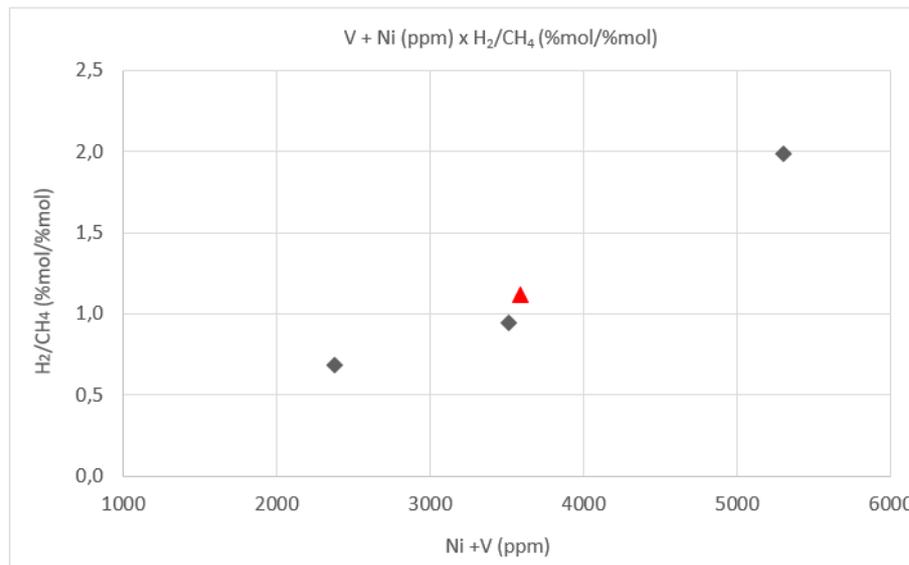


Fonte: O autor, 2019.

Comparando os resultados da fração com maior teor de metais impregnados com a de menor teor, o impacto da ação deletéria desses metais é demonstrado claramente pelo aumento da seletividade a coque.

Outro fator, normalmente utilizado na indústria, é a relação  $H_2/CH_4$  fator de gás, que fornece uma medida da tendência de um determinado e-cat em produzir hidrogênio. Esse fator pode ser expresso pela relação molar entre o hidrogênio e metano produzidos. Seu valor ajuda a entender o efeito do catalisador sobre a fração de gases de  $H_2$  até  $C_4$ . Quanto menor o seu valor, menor a quantidade gerada de hidrogênio.

Figura 30 –  $H_2/CH_4$  do e-cat original (triângulo) e suas frações em função do teor de metais contaminantes.



Fonte: O autor, 2019.

A Figura 30 evidencia o aumento da seletividade a hidrogênio com o aumento do teor de metais contaminantes na fração, indo ao encontro do que era esperado para este comportamento, ou seja, maior teor de metais aumenta a ocorrência das reações de desidrogenação, levando a maior formação de hidrogênio.

### 3.2.6 Efeito da presença de ZSM-5

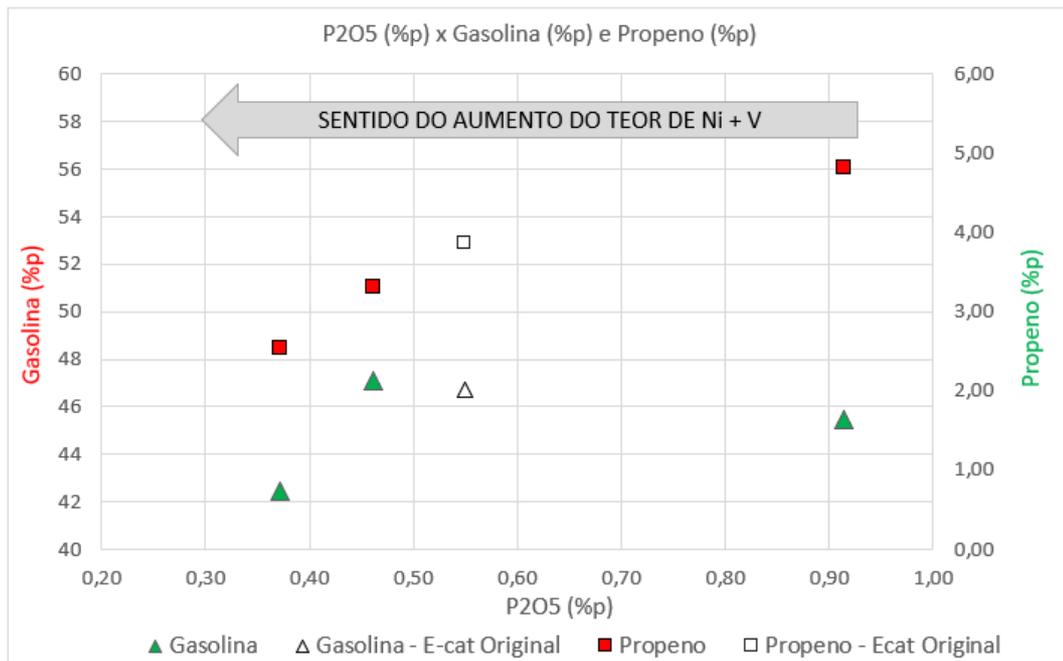
Conforme visto no item 3.2.2 é observada uma maior concentração de  $P_2O_5$  na fração menos densa indicando que o aditivo a base de ZSM-5 se concentra predominantemente nessa fração. O fosforo costuma ser utilizado para estabilização da estrutura cristalina da zeólita ZSM-5, sendo assim este elemento se qualifica como indicador da presença de aditivo a base desta zeólita no e-cat.

No craqueamento catalítico, os aditivos que utilizam a zeólita ZSM-5 quando combinados com os catalisadores de FCC (a base de zeólita Y) favorecem a produção de olefinas leves e o aumento da octanagem da gasolina, pois reduzem a taxa das reações de transferência de hidrogênio. A maior produção de olefinas leves se deve ao craqueamento das moléculas de gasolina (produzidas em decorrência da presença de zeólita Y) para a formação dos cortes mais leves (C3 – C5) (WALLENSTEIN & HARDING, 2001).

Ao avaliarmos os rendimentos de gasolina e propeno em relação ao teor de  $P_2O_5$  (Figura 31), observamos um aumento do rendimento de propeno em detrimento do rendimento de gasolina, corroborando com a suspeita da presença de aditivo a base de ZSM-5 e de sua maior concentração na fração menos densa (maior teor de  $P_2O_5$ ).

Aliado a isso, para o rendimento de gasolina, há o efeito de sobre craqueamento de suas moléculas promovido também pela maior concentração de partículas mais ativas de catalisador de FCC na fração menos densa.

Figura 31 – Variação do rendimento em gasolina e propeno em função do teor de  $P_2O_5$ .



Fonte: O autor, 2019.

Se não houvesse a concentração de aditivo a base de ZSM-5 seria esperado, para o rendimento de gasolina, que o ponto dessa série referente ao menor teor de metais contaminantes fosse maior ou comparável ao ponto relativo à densidade média. Com a maior concentração de ZSM-5 nessa amostra há uma queda no rendimento de gasolina, a indicando que parte desse corte foi craqueado pelo aditivo e transformado em olefinas mais leves como o propeno.

## CONCLUSÕES

A partir do estudo realizado foi possível concluir-se que:

- A metodologia de agrupamento utilizada na definição dos grupos e amostras utilizadas neste trabalho se mostrou adequada para os propósitos do trabalho;
- Com a aplicação da análise de cluster foram definidos três grupos distintos em termos do teor de metais contaminantes, mais especificamente, níquel e vanádio. Estes grupos foram classificados como baixo nível de contaminação (RefBM), nível médio de contaminação (RefMM) e alto nível de contaminação (RefAM);
- Os critérios aplicados para a escolha das amostras de cada grupo (mesmo sistema catalítico, mesma unidade geradora, diferença entre o valor mínimo e máximo maior que 20%) foram suficientes para obter amostras representativas desses grupos;
- Avaliando os resultados de composição química global observou-se que os diferentes teores de  $Al_2O_3$  e  $RE_2O_3$  entre as refinarias (níveis) representam os diferentes sistemas catalíticos utilizados em cada uma delas. Além disso, os teores de carbono indicaram que a RefBM e RefAM operam com regeneradores de combustão total enquanto que o da RefMM com combustão parcial;
- Efeito da variação do teor de metais nas amostras separadas por grupos:
  - Propriedades Texturais: a faixa de variação no teor de vanádio (25% para RefAM e aproximadamente 48% para as RefBM e RefMM) não foi suficiente para verificar efeito da variação do teor de metais sobre as propriedades texturais com precisão estatística;
  - Conversão: Nas refinarias operando no regime de combustão total (RefBM, RefMM – Calcinada e RefAM) as variações no teor de metais contaminantes permitiram constatar o efeito negativo do vanádio sobre a atividade catalítica. Para amostras RefMM de combustão parcial, o mesmo não foi observado impacto na conversão com a variação do teor de metais. Esses resultados corroboram a hipótese de que nas unidades de combustão total as espécies de vanádio em maior estado de oxidação são mais deletérias.
  - Rendimento de coque e hidrogênio: Todas as amostras apresentam os resultados de rendimento de coque e hidrogênio com o limite superior maior ou comparável ao limite inferior de metais. No entanto, para as faixas analisadas,

de modo geral, há dificuldade em comprovar de maneira inequívoca o efeito da variação do teor de níquel nos rendimentos de coque e hidrogênio.

- A separação por densidade se mostrou uma metodologia eficiente para separação de partículas de e-cat com diferentes tempos de envelhecimento, derivadas de unidade comercial com dificuldade de reposição de catalisador fresco;
- A análise por FRX das frações obtidas por diferença de densidade mostrou que o níquel tende a se acumular nas frações mais densas e o vanádio, apesar do maior teor nas partículas mais densas, tende a se distribuir nas outras frações. Este é um indicativo da maior mobilidade do vanádio em relação ao níquel;
- O elevado teor de  $P_2O_5$  nas frações menos densas indica a presença de aditivo a base de ZSM-5 comprovada pela realização de DRX nas frações mais e menos densas e também pelo aumento de rendimento de propeno em detrimento da gasolina para a amostra de menor concentração de metais;
- Efeito da variação do teor de metais nas amostras separadas por densidade:
  - Com uma variação de 55% no teor de metais entre as faixas mais densa e menos densa foi possível confirmar o impacto no colapso da estrutura cristalina reduzindo a área específica e o volume de microporos;
  - A conversão cai drasticamente com o envelhecimento da partícula devido ao longo tempo exposto à atmosfera hidrotérmica e presença de metais contaminantes;
  - A fração média segregada (F2) representa muito bem o e-cat;
  - O fator de coque e a relação  $H_2/CH_4$  mostraram que com o aumento da densidade (maior teor de metais impregnados) houve aumento da tendência das frações em formar coque e hidrogênio indicando um forte efeito do teor de metais nas reações de desidrogenação.

## SUGESTÕES

Dando continuidade ao estudo realizado, sugere-se para trabalhos futuros:

- Ampliar a faixa de variação do total de metais em todos os níveis avaliados, avaliando um outro período diferente do considerado neste trabalho, a fim de comprovar o efeito da variação do teor de metais contaminantes nas propriedades texturais e rendimentos de coque e gás;
- Realizar testes de desempenho com determinação em quadruplicata (pelo menos) numa mesma CTO a fim de avaliar a barra de erro para cada medida;
- Aplicar o método de separação por densidade em uma das amostras avaliadas na primeira parte do trabalho de maneira a enriquecer o conhecimento do impacto do envelhecimento das partículas na impregnação de metais e no desempenho das frações.

## REFERÊNCIAS

- ABADIE, E. Processos de refinação. Rio de Janeiro: Universidade Petrobras, [1997].
- ALMANZA, L.O. Simulation of FCC equilibrium catalyst age distribution by using a deactivation model. In: OCCELLI, M.I. Fluid catalytic cracking VII: materials, methods and process innovations. Elsevier B.V., 2007.
- ANDERBERG, M.R. Cluster analysis for applications. New York, Air Force Systems Command. Academic Press, 1973.
- ANDERSSON, S.; MYRSTAD, T. Evaluation of residue FCC catalysts. Applied Catalysis A, General. v. 170, p. 59 – 71, 1998.
- ARAÚJO, A.P. et al. Síntese e caracterização das zeólita Y. 3º Congresso Norte-Nordeste de Química. São Luiz , MA, 2009.
- BAI, P. et al. Fluid catalytic cracking technology: current status and recent discoveries on catalyst contamination. Catalysis Reviews Science and Engineering, 2018.
- BASTOS, R. et al. O processo de FCC. II Encontro de projetos da rede temática de catálise para zeólitas aplicadas em FCC. Maceió, AL. 2011.
- BASTOS, R.; MORGADO Jr., E. Impactos da contaminação por ferro em catalisadores de equilíbrio de FCC, Catalítica ed.4, p. 11, 2014.
- BAYRAKTAR, O.; KUGLER, E.L. Visualization of the equilibrium FCC catalyst surface by AFM and SEM–EDS. Catalyst Letter ed. 90, p. 155 – 16-, 2003.
- BIJURAJ, L.V. Clustering and its applications. National Conference on New Horizons in IT – NCNHIT, 2013.
- BOOCK, L.T. et al. New developments in FCC catalysts deactivation by metal: metal mobility and the vanadium mobility index (VMI). In: BARTHOLOMEW, C.H.; BUTT, J.B. Catalyst Deactivation. Elsevier B.V. v. 111 p. 367 – 374, 1997.
- BOOCK, L.T.; PETTI, T.F.; RUDESILL, J.A. Contaminant-metal deactivation and metal dehydrogenation effects during cyclic propylene steaming of fluid catalytic cracking Catalysts In: O’CONNOR, P.; TAKATSUKA, T.; WOOLERY, G.L. ACS Symposium Series Ed. 634, American Chemical Society, Washington, DC, p. 171, 1996.
- BRASIL, N.I (Coord.) et al. Processamento de petróleo e gás, Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- BUSCA, G. et al. The state of nickel in spent fluid catalytic cracking catalysts. Applied Catalysis A, General, v. 486 p. 176 – 186, 2014.

CASALI, L.A. et al. Equilibrium FCC catalyst performance simulation based on mixtures of hydrothermal deactivated samples. In: OCCELLI, M.I. Fluid catalytic cracking VII: Materials, Methods and Process Innovations. Elsevier B.V., 2007.

CERQUEIRA, H.S. et al. Deactivation of FCC catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, p. 1 – 13, 2008.

COUTO JR., C.G.; GALDI, F.C. Avaliação de empresas por múltiplos aplicados em empresas agrupadas com análise de cluster. *Ver. Adm. Mackenzie*, v.13, n.5, 2012.

CRISTIANO-TORRES, D.V. et al. The action of vanadium over Y zeolite in oxidat and dry atmosphere. *Applied Catalysis A, General*. v. 346, p. 104 – 111, 2008.

DUPAIN, X.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Optimal conditions in fluid catalytic cracking: a mechanistic approach. *Appl. Catal., A*, v. 297, p. 198–219, 2006.

ETIM, U.J et al. Vanadium contamination of FCC catalyst: understanding the destruction and passivation mechanisms. *Applied Catalysis A, General*, 2018.

ETIM, U.J. et al. Effect of vanadium contamination on the framework and micropore structure of ultra stable Y-zeolite. *Journal of colloid and interface science*. v. 463, p. 188 – 198, 2016a.

ETIM, U.J. et al. Role of nickel on vanadium poisoned FCC catalyst: A study of physiochemical properties. *Applied Catalysis A, General*. v. 25, p. 667 – 676, 2016b.

HAIR JR., J. F. et al. *Análise multivariada de dados*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2005.

HIMPSL, F.L., Controlling Contaminant Sodium Improves FCC Octane and Activity, Engelhard internal publication (TSR #8191). Disponível em: <[https://www.refiningonline.com/BASFCatalystsKB\\_Updated/crep/Tcrtoc.aspx](https://www.refiningonline.com/BASFCatalystsKB_Updated/crep/Tcrtoc.aspx)>. Acesso em 19 jan. 2019.

KALIRAI, S. et al. X-ray fluorescence tomography and aged fluid-catalytic-cracking catalyst particles reveals insight into metal deposition processes. *ChemCatChem* v.7, n.22, 2015.

KETCHEN JR., D.J.; SHOOK, C.L. The application of cluster analysis in strategic management research: an analysis and critique. *Strategic Management Journal*, v. 17, p. 441 – 458, 1996.

LAPPAS, A.A. et al. Effect of metal poisoning on FCC products yield: studies in an FCC short contact time pilot plant unit. *Catalyst Today*, v.5, p. 233 – 240, 2001.

LAPPAS, A.A. Feedstock and catalysts effects in fluid catalytic cracking – Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors. *Chemical Engineering Journal*, v. 278, p. 140 – 149, 2015.

LINDEN, R. Técnicas de agrupamento. *Revista de Sistema de Informação da FSMA*, n.4, p. 18 – 36, 2009.

MAGNOUX, P. et al. Coking, aging and regeneration of zeolites: III. Comparison of the deactivation modes of H-mordenite, HZSM-5 and HY during n-Heptan cracking. *Journal of Catalysis*. v. 106, p. 242 – 250, 1987.

MEIRER, F. et al. Mapping metal incorporation of whole single catalyst particle using element specific X-ray nanotomography. *Journal of the American chemical society*, 2015.

MIHAI, D.; MOCANU, M. Statistical considerations on the k-means algorithm. *Annals of the University of Craiova, Mathematics and Computer Science Series*, v. 42 (2), p. 365 – 373, 2015.

MORGADO JR., E.; PIMENTA, R.D.M. Characterization and catalytic evaluation of equilibrium catalyst (RPBC) with imcs technology. Rio de Janeiro, p.20, 2005. Relatório Interno Petrobras.

MORGADO, E. Jr.; ALMEIDA, M. B. B.; PIMENTA, R. D. M. Catalyst accessibility: a new factor on the performance of FCC units. 17th World Petroleum Congress, Rio de Janeiro, Brazil, 2002.

O'CONNOR, P.; POUWELS, A.C. FCC catalyst deactivation: A review and directions for further research. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.88, p.129, 1994.

OLIVEIRA, H.M.T. et al. Vanadium effect on HUSY zeolite deactivation during hydrothermal treatment and cyclohexane model reaction. *Applied Catalysis A, General*. v. 292, p. 82 – 89, 2005.

PESTANA, M.H.; GAGEIRO, J.N. *Análise de dados para ciências sociais: a complementaridade do SPSS*. Lisboa: Edições Sílabo, 2005.

PETTI, T.F. et al. Investigation of nickel species on commercial FCC equilibrium catalysts: implications on catalyst performance and laboratory evaluation. *Applied Catalysis A, General*. p. 95 – 109, 1998.

PUNJ, G.; STEWART, D.W. Cluster analysis in marketing research: review and suggestions for application, *Journal of Marketing Research*, v. 20, n. 2, p. 134 – 148, 1983.

REAGAN, W.J.; UPSON, L.L. *The art of evaluating laboratory fixed bed and fixed fluid bed catalytic cracking data*. UOP LLC, 2005.

RODRIGUES, F. *Estudo da contaminação por ferro na presença de enxofre em catalisadores de equilíbrio de FCC*. 2016. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.

SALGADO, H. Controlling the metals content of FCC equilibrium catalyst. Disponível em: <[https://www.digitalrefining.com/article/1001544,Controlling\\_the\\_metals\\_content\\_of\\_FC\\_C\\_equilibrium\\_catalyst.html#.XBbAhlxKjiU](https://www.digitalrefining.com/article/1001544,Controlling_the_metals_content_of_FC_C_equilibrium_catalyst.html#.XBbAhlxKjiU)>. Acesso em: 05. Dez. 2018.

SCHAEFFER, C. et al. FCC catalyst age distribution optimization leads to improved profitability. *Grace Davison Catalogram*, issue 110, 2011.

SCHERZER, J. Octane – Enhancing, zeolite catalysts: scientific and technical aspects, catalysts. Science and Engineering. v. 31, n.3, p. 215-354, 1989.

SILVA, B.J.B. et al. Análise quantitativa das zeólita ferrierita, ZSM-5 e mordenita presentes em amostras sintetizadas. Cerâmica v. 61, p. 14 – 22, 2015.

SILVA, J.G.A.; CONCEIÇÃO, D.C.B., Curso Operadores: Craqueamento Catalítico, Rio de Janeiro: FCC S.A., [200-?].

SOUZA, J.A. et al. Thermodynamic optimization of fluidized catalytic cracking (FCC) units. International Journal of Heat and Mass Transfer. v. 54. p. 1187 – 1197, 2011.

SOUZA, N.L.A. et al. Vanadium poisoning of FCC catalysts: a quantitative analysis of impregnated and real equilibrium catalysts, Applied Catalysis A, General, 2018.

STÖCKER, M. Quantitative determination of Ni and V in FCC catalysts monitored by ESR spectroscopy. Catal. Lett. 69, 2000.

SUIB, S.L. et al. Characterization of metal contaminants on fluid cracking catalysts (FCC). In: BARTHOLOMEW, C.H.; BUTT, J.B. Catalyst Deactivation. Elsevier B.V., 1991.

TANGSTAD, E. et al. Catalytic behavior of nickel and iron metal contaminants of an FCC catalyst after oxidative and reductive thermal treatments. Applied Catalysis A, General. v. 346, p. 194 – 199, 2008.

TANGSTAD, E. et al. Vanadium species and their effect on the catalytic behavior of an FCC catalyst. Applied Catalysis A, General. v. 299, p. 243 – 249, 2005.

TATTERSON, D.F.; MIEVILLE, R.L. Nickel/Vanadium interactions on cracking catalyst. Ind. Eng. Chem. V.27, p. 1595 – 1599, 1988.

VOGT, E. T. C.; WECKHUUSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. Chem. Soc. Rev. v. 44 p.7342, 2015.

WALLENSTEIN, D. et al. Progress in the deactivation of metal contaminated FCC catalysts by a novel catalyst metalation method. Applied Catalysis A, General. v. 462-463, p. 91 – 99, 2013.

WALLENSTEIN, D. et al. Progress in the deactivation of metal contaminated FCC catalysts by a novel catalyst metalation method. Applied Catalysis A, General. v. 462-463, p. 91 – 99, 2013.

WALLENSTEIN, D.; HARDING, R.H. The dependence of ZSM-5 additive performance on the hydrogen-transfer activity of the REUSY base catalyst in fluid catalytic cracking. Applied Catalysis A, General. v. 214, p. 11 – 29, 2001.

WORMSBECHER, R.F; PETERS, A.W.; MASELLI, J.M. Vanadium poisoning of cracking catalysts: mechanism of poisoning and desing of vanadium tolerant catalyst system. Journal of Catalysis 100, p. 130-137, 1986.

XU, M.; LIU, X.; MADON, R.J. Pathways for Y zeolite destruction: the role of sodium and vanadium. *Journal of Catalysis*. v. 207, p. 237 – 246, 2002.

YANG, S.; CHEN, Y.; CHIUPING-LI. The interaction of vanadium and nickel in USY zeolite. Nova York: Butterworth Heinemann. *Zeolites* v. 15 p. 77-82, 1995.

**APÊNDICE A - Resultados completos de conversão e rendimentos de todos os produtos obtidos após diversas corridas na unidade ACE.**

Conversão												
CTO	Refinaria Baixo Metal (RefBM)			Refinaria Metal Médio (RefMM)			RefMM - Calcinação			Refinaria Alto Metal (RefAM)		
	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS
3	59,93	58,39	59,09	63,29	64,26	61,12	69,71	71,08	66,12	48,71	50,20	40,78
4	68,00	63,35	63,36	71,01	66,79	70,49	71,43	72,70	69,90	54,94	57,43	49,29
5	72,18	70,18	68,62	70,07	73,53	68,63	75,79	72,29	71,49	60,74	61,81	51,69
6	73,53	70,29	69,16	74,08	71,46	73,18		76,72	75,90	61,98	63,57	59,30

Coque												
CTO	RefBM			RefMM			RefMM - Calcinação			RefAM		
	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS
3	5,18	4,70	4,51	6,51	6,53	6,46	6,16	6,40	6,29	8,19	8,28	8,44
4	6,18	5,77	5,53	7,76	7,87	7,88	7,83	7,72	7,91	9,79	9,39	9,77
5	7,13	6,68	6,45	9,09	9,38	8,94	8,85	9,26	9,28	10,59	10,54	10,86
6	8,20	6,91	7,27	9,84	10,56	9,65	9,94	10,72	10,46	11,47	11,44	11,82

H2												
CTO	RefBM			RefMM			RefMM - Calcinação			RefAM		
	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS
3	0,13	0,16	0,17	0,25	0,23	0,31	0,22	0,21	0,26	0,70	0,65	0,65
4	0,12	0,17	0,17	0,23	0,22	0,30	0,23	0,19	0,26	0,73	0,66	0,69
5	0,11	0,16	0,17	0,22	0,22	0,29	0,19	0,21	0,25	0,71	0,67	0,71
6	0,11	0,15	0,17	0,21	0,21	0,28	0,19	0,21	0,25	0,70	0,67	0,72

Gasolina												
CTO	Baixo			Intermediário			RefMM - Calcinação			Alto		
	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS
3	41,30	40,17	42,43	43,41	43,10	40,45	47,71	48,30	44,31	30,98	32,07	24,20
4	46,58	42,41	43,79	49,28	43,12	46,61	45,93	46,75	44,90	34,13	37,21	30,36
5	48,02	47,31	46,24	46,16	47,20	45,35	48,67	44,00	43,77	38,38	39,42	31,55
6	47,88	47,20	45,58	46,55	43,47	46,50		46,15	46,16	38,18	39,16	37,80

GLP												
CTO	RefBM			RefMM			RefMM - Calcinação			RefAM		
	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS
3	10,99	11,06	9,87	10,44	11,88	11,47	12,87	13,36	12,54	6,60	6,99	5,40
4	12,72	12,65	11,64	10,99	12,98	13,05	14,34	14,96	13,94	7,99	7,94	6,27
5	14,35	13,64	13,43	11,69	13,86	11,39	15,06	15,62	15,08	8,73	8,85	6,33
6	14,73	13,70	13,82	14,55	14,35	14,05	16,32	16,28	15,77	9,27	9,91	6,68

Fundos												
CTO	RefBM			RefMM			RefMM - Calcinação			RefAM		
	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS	LI	VM	LS
3	21,01	22,99	22,27	16,33	17,08	20,10	12,20	10,03	14,47	31,83	30,86	41,95
4	14,68	17,89	17,99	11,27	14,60	11,78	12,38	10,99	13,24	25,10	23,27	30,91
5	12,26	12,14	14,01	11,57	10,39	13,30	8,79	11,32	11,58	20,06	21,35	32,26
6	11,35	12,14	14,21	9,52	13,23	11,06		8,91	9,87	19,14	18,18	22,47

**APÊNDICE B - Resultados extrapolados para conversão @iso-CTO (5)**

	RefBM				RefMM				RefMM - Calcinada				RefAM			
	Conv. (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V	Conv. (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V	Conv. (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V	Conv. (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V
U	72	273	725	998	72,1	928	1663	2591	75,8	928	1663	2591	60,1	3739	6320	10059
VM	69	407	887	1294	71,6	1385	2269	3654		1385	2269	3654	61,9	4429	7044	11473
LS	68	537	1154	1691	71,3	1758	2796	4554	72,2	1758	2796	4554	53,4	5610	8442	14052

## APÊNDICE C - Resultados extrapolados para rendimentos @ iso-conversão (65%p)

### Rendimento de Coque @ iso- Conversão

	RefBM				RefMM				RefMM - Calcinação				RefAM			
	Coque (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	Coque (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	Coque (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	Coque (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)
LI	5,92	273	725	998	6,93	928	1663	2591	5,10	928	1663	2591	12,12	3739	6320	10059
VM	5,84	407	887	1294	7,08	1385	2269	3654		1385	2269	3654	11,50	4429	7044	11473
VS	5,81	537	1154	1691	7,36	1758	2796	4554	6,13	1758	2796	4554	13,35	5610	8442	14052

### Rendimento de H<sub>2</sub> @ iso- Conversão

	RefBM				RefMM				RefMM - Calcinação				RefAM			
	H <sub>2</sub> (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	H <sub>2</sub> (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	H <sub>2</sub> (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	H <sub>2</sub> (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)
LI	0,13	273	725	998	0,25	928	1663	2591	0,26	928	1663	2591	0,71	3739	6320	10059
VM	0,16	407	887	1294	0,23	1385	2269	3654		1385	2269	3654	0,68	4429	7044	11473
VS	0,17	537	1154	1691	0,30	1758	2796	4554	0,27	1758	2796	4554	0,76	5610	8442	14052

### Rendimento de Gasolina @ iso- Conversão

	RefBM				RefMM - Tal Qual				RefMM - Calcinação				RefAM			
	Gasolina (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	Gasolina (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	Gasolina (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	Gasolina (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)
VI	41,6	273	725	998	42,65	928	1663	2591	44,41	928	1663	2591	37,33	3739	6320	10059
VM	40,8	407	887	1294	41,14	1385	2269	3654		1385	2269	3654	37,81	4429	7044	11473
VS	42,6	537	1154	1691	40,13	1758	2796	4554	43,03	1758	2796	4554	38,69	5610	8442	14052

### Rendimento de GLP @ iso- Conversão

	RefBM				RefMM - Tal Qual				RefMM - Calcinação				RefAM			
	GLP (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	GLP (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	GLP (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	GLP (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)
VI	12,17	273	725	998	10,51	928	1663	2591	11,88	928	1663	2591	9,92	3739	6320	10059
VM	12,59	407	887	1294	12,35	1385	2269	3654		1385	2269	3654	9,86	4429	7044	11473
VS	12,08	537	1154	1691	11,84	1758	2796	4554	12,42	1758	2796	4554	7,28	5610	8442	14052

### Rendimento de Fundos @ iso- Conversão

	RefBM				RefMM - Tal Qual				RefMM - Calcinação				RefAM			
	Fundos (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	Fundos (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	Fundos (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)	Fundos (%p)	Ni (ppm)	V (ppm)	Ni+V (ppm)
VI	16,51	273	725	998	14,70	928	1663	2591	16,58	928	1663	2591	17,46	3739	6320	10059
VM	16,43	407	887	1294	16,25	1385	2269	3654		1385	2269	3654	18,91	4429	7044	11473
VS	16,89	537	1154	1691	15,75	1758	2796	4554	15,86	1758	2796	4554	17,43	5610	8442	14052