

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

FLÁVIO BAUER

**USO DE CATALISADORES NO PROCESSO DE  
HIDROTRATAMENTO**

CAMPINAS/SP  
2023

CENTRO ESTADUAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA PAULA SOUZA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA DE CAMPINAS  
CURSO SUPERIOR DE TECNOLOGIA EM PROCESSOS QUÍMICOS

FLÁVIO BAUER

**USO DE CATALISADORES NO PROCESSO DE  
HIDROTRATAMENTO**

Trabalho de Graduação apresentado, pré-requisito para a conclusão do Curso Superior de Tecnologia em Processos Químicos, da Faculdade de Tecnologia de Campinas, elaborado sob a orientação da Profa. Dra. Juliana Canto Duarte e coorientação do Prof. Dr. Fábio Mazzariol Santiciolli.

CAMPINAS/SP  
2023

**FICHA CATALOGRÁFICA**  
**CEETEPS - FATEC Campinas - Biblioteca**

BAUER, Flávio

Uso de catalisador no processo de hidrotratamento. Flávio Bauer.  
Campinas, 2023.

38 p.; 30 cm.

Trabalho de Graduação do Curso de Processos Químicos Faculdade de  
Tecnologia de Campinas.

Orientador: Profa. Dra. Juliana Canto Duarte e Prof. Dr. Fábio Mazzariol  
Santiccioli.

1. Catalisador. 2. Hidrotratamento. 3. Descarte de catalisador.

I. Autor. II. Faculdade de Tecnologia de Campinas. III. Título.

CDD 536

Catálogo-na-fonte: Bibliotecária: Aparecida Stradiotto Mendes – CRB8/6553

TG PQ 23.1

**Flávio Bauer**

**Uso de catalisadores no processo de hidrotreatamento**

Trabalho de Graduação apresentado como exigência parcial para obtenção do título de Tecnólogo em Processos Químicos, pelo CEETEPS / Faculdade de Tecnologia – Fatec Campinas.

Campinas, 24 de junho de 2023.

**BANCA EXAMINADORA**

  
\_\_\_\_\_  
Profa. Juliana Canto Duarte  
Fatec Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Flávio Galvão Pereira  
Fatec Campinas

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Robson Canuto da Silva  
Fatec Campinas

## **AGRADECIMENTOS**

À FATEC Campinas que me acolheu em sua estrutura e me trouxe novas oportunidades de trabalho. Aos meus Professores pela orientação e dedicação diária à profissão de lecionar, coragem diante de todas as dificuldades do ofício e por todo seu apoio e apontamentos tão necessários. À minha família querida pela presença em todas as horas, especialmente aos meus pais pela paciência e amor incondicionais, à minha companheira Márcia Cristina pelo afeto, dedicação e orientação de todos os dias. À minha filha Yasmin por me ajudar a seguir em frente.

## **RESUMO**

O hidrorrefino é um processo industrial muito importante e baseia-se na hidrogenação de frações de petróleo em presença de catalisadores heterogêneos, normalmente à base de cobalto e molibdênio suportados em alumina. Como consequência desse processo, toneladas de resíduos perigosos contendo metais pesados são gerados por ano no Brasil e no mundo. O objetivo deste trabalho foi contextualizar a questão do uso de catalisadores no processo de hidrorrefino, incluindo a descrição dos tipos de catalisadores utilizados, os processos de desativação, volume de consumo e a destinação (regeneração, reuso e descarte). Para isto foi realizada uma pesquisa bibliográfica em bases de dados científicos e em materiais oficiais do governo nacional e agências governamentais estrangeiras disponíveis na internet. O levantamento indicou que a deposição de coque, um processo reversível, é a principal razão da desativação de catalisadores, o que motiva o desenvolvimento de estratégias para a recuperação dos mesmos. A reutilização em outros processos que requerem condições mais brandas ou em outras aplicações industriais, tais como a fabricação de cimento ou materiais vítreos, é uma opção viável para reuso e tem sido muito utilizada. Por fim, o descarte tradicional em aterros autorizados pode ser realizado por empresas especializadas, desde que realizem um tratamento prévio para reduzir impactos ambientais e atender a legislação vigente no país.

**Palavras-chaves:** catalisadores, hidrotratamento, descarte de catalisador.

## **ABSTRACT**

Hydrotreatment is a very important industrial process based on the hydrogenation of petroleum fractions in the presence of heterogeneous catalysts - usually cobalt and molybdenum sulfides supported on alumina. As a consequence, tons of hazardous waste containing heavy metals are generated each year in Brazil and worldwide. The aim of this work was to contextualize the use of catalysts in the hydrotreating process, including the chemical description of catalysts, the deactivation processes, consumption and destination (regeneration, reuse and disposal). A bibliographical research was carried out in scientific databases and in official materials from the national government and foreign government agencies available on the internet. The survey indicated that coke deposition, a reversible process, is the main reason for catalyst deactivation, which motivates the development of recovery strategies. Reuse in other processes that require milder conditions or in other industrial applications, such as the manufacture of cement or vitreous materials, is a viable option for reuse and has been widely used. Finally, traditional disposal in authorized landfills can be carried out by specialized companies, as long as they carry out a previous treatment to reduce environmental impacts and comply with current legislation in the country.

**Keywords:** catalysts, hydrotreating, catalyst disposal.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Matriz energética mundial em 2019 e Matriz energética brasileira em 2022.....	15
<b>Figura 2</b> - Contribuição de cada tipo de combustível para a matriz energética mundial.....	16
<b>Figura 3</b> - Esquema simplificado de uma unidade de hidrotratamento.....	19
<b>Figura 4</b> - Exemplos de peneiras moleculares seletivas.....	23
<b>Figura 5</b> - Principais processos e o correspondente consumo de catalisadores utilizados no refino do petróleo.....	24
<b>Figura 6</b> - Curva de percentual de formação de coque versus tempo.....	26
<b>Figura 7</b> – Diagrama de fluxo de processo para recuperação de catalisadores gastos .....	29
<b>Figura 8:</b> Amostras de catalisadores NiMo e CoMo, gastos (A e C, respectivamente) e regenerados (B e D, respectivamente) após processo de pré oxidação até a temperatura de 500 °C por um período de 1 a 5 h e tratadas por lixiviação ácida por duas horas.....	30

## **LISTA DE QUADROS**

<b>Quadro 1</b> - Comparação entre propriedades de petróleos crus.....	17
<b>Quadro 2</b> - Catalisadores utilizados nos diversos processos de hidrorrefino.....	22
<b>Quadro 3</b> Características de um catalisador gasto, novo e regenerado.....	29

## LISTA DE ABREVIACÕES

API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
CEI ou CIS	Comunidade dos estados independentes, antiga união soviética
EPA ambiente)	Environmental Protection Agency (Agencia de Proteção ao meio ambiente)
FCC	Fluid Catalytic Cracking (Craqueamento catalítico Fluido)
H <sub>2</sub> /Carga	Relação entre o quociente da vazão do gás Hidrogênio e a vazão de carga na unidade de processo
HDT	Hidrotratamento
HDS	Hidrodessulfurização
HDO	Hidrodessoxigenação
HDN	Hidrodessnitrogenação
HCC	Hidrocraqueamento
TCLP	Toxicity Characteristic of the Leaching Procedure (Característica de Toxicidade do Procedimento de Lixiviação)
ULSD	Ultra Low Sulfur Diesel

## LISTA DE FIGURAS

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	12
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO.....	12
1.2	JUSTIFICATIVA.....	13
1.3	OBJETIVOS.....	13
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	14
2.1	PETRÓLEO E REFINO.....	14
2.2	O HIDROTRATAMENTO.....	18
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	20
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	21
4.1	CATALISADORES PARA HIDRORREFINO.....	21
4.2	CONSUMO DE CATALISADORES DE HIDRORREFINO.....	24
4.3	A DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES.....	25
4.4	DESTINOS DE CATALISADORES DE HIDRORREFINO.....	27
4.4.1	REGENERAÇÃO DE CATALISADORES.....	27
4.4.2	REUTILIZAÇÃO.....	31
4.4.3	DESCARTE.....	32
4.5	DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CATALISADORES.....	33
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	34
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	35

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

O petróleo é definido como sendo “uma mistura de hidrocarbonetos, de ocorrência natural, geralmente no estado líquido, contendo ainda compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos” (ASTM, 2011). O uso comercial do petróleo data do século XVIII e a partir da segunda metade do século seguinte, nos EUA, já havia mais de 500 companhias nesse ramo (ANTUNES, 2015).

A busca pelo petróleo inicia-se na exploração, que faz análise do solo e do subsolo para localização de uma jazida, a partir de um estudo detalhado das camadas de rocha aplicando conhecimento de geologia e geofísica. Os campos de petróleo são os locais em que ocorre a obtenção de óleo a partir de uma jazida viável para perfuração de poços produtores. Esses poços produtores podem ser do tipo surgentes, em que a pressão interna faz com que o óleo venha à superfície espontaneamente, ou, podem necessitar de processos mecânicos para elevação do produto (ANTUNES, 2015).

Devido às pressões sociais motivadas por acidentes ocorridos na indústria química, a partir dos anos 80, houve um período de auditorias realizadas por órgãos ambientais de várias partes do mundo que culminaram com elaboração de leis mais severas para sua operação e programas de atuação responsável por parte das indústrias. Estudos de mapeamento de fontes de geração de poluição, análises químicas e ambientais levaram à elaboração, nos anos 90, de importantes decretos e portarias que alteraram profundamente a relação das indústrias químicas com o meio-ambiente (ANTUNES, 2015).

Os produtos das unidades no refino contêm elevados teores de compostos olefínicos e aromáticos que podem sofrer degradação no armazenamento, possuem baixa qualidade de combustão e, portanto, não são adequados para essa utilização. No hidrotreatamento (hidrorrefino), processo mais utilizado para remoção destes compostos, a carga (praticamente qualquer fração de petróleo) reage com hidrogênio em elevadas pressões e temperaturas na presença de catalisador heterogêneo, geralmente, cobalto-molibdênio (CoMo) ou níquel-molibdênio (NiMo) suportado em óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) (KRAUSE, 2011). O parque de refino brasileiro possui diversas unidades de hidrotreatamento em que são empregados esses tipos catalisadores que foram classificados no Plano Nacional de Resíduos Sólidos como resíduos perigosos (BRASIL, 2022).

As principais reações envolvidas nessas plantas de processamento são a remoção de impurezas como enxofre, nitrogênio e oxigênio. A saturação/ hidrogenação de duplas ligações nas moléculas olefínicas e aromáticas e a remoção de metais pesados tornam-se também importantes com relação à qualidade e estabilidade do produto. O catalisador usado de hidrorrefino é um exemplo de material que passou a ser enquadrado como resíduo perigoso a partir do final dos anos 90. Essa situação foi mantida na revisão publicada pela “Environmental Protection Agency” (EPA), em setembro de 2004. Ele também é classificado com um dos componentes do chamado lixo tecnológico (KRAUSE, 2011).

## **1.2 JUSTIFICATIVA**

Considerando a matriz energética brasileira e mundial, na qual o refino do petróleo tem papel fundamental, o uso e descarte de catalisadores de hidrorrefino é um tema relevante do ponto de vista químico, tecnológico e ambiental. Diversos tipos de catalisadores podem ser utilizados e toneladas de resíduos perigosos contendo metais pesados são gerados por ano no Brasil e no mundo. A possível destinação destes catalisadores, as alternativas de regeneração ou reutilização e os impactos gerados são assuntos relevantes para a sociedade moderna e por este motivo foram alvo de pesquisa neste trabalho.

## **1.3 OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho foi contextualizar a questão do uso de catalisadores no processo de hidrorrefino no Brasil e no mundo, incluindo a descrição dos tipos de catalisadores utilizados, os processos de desativação, volume de consumo e a destinação (regeneração, reuso e descarte).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

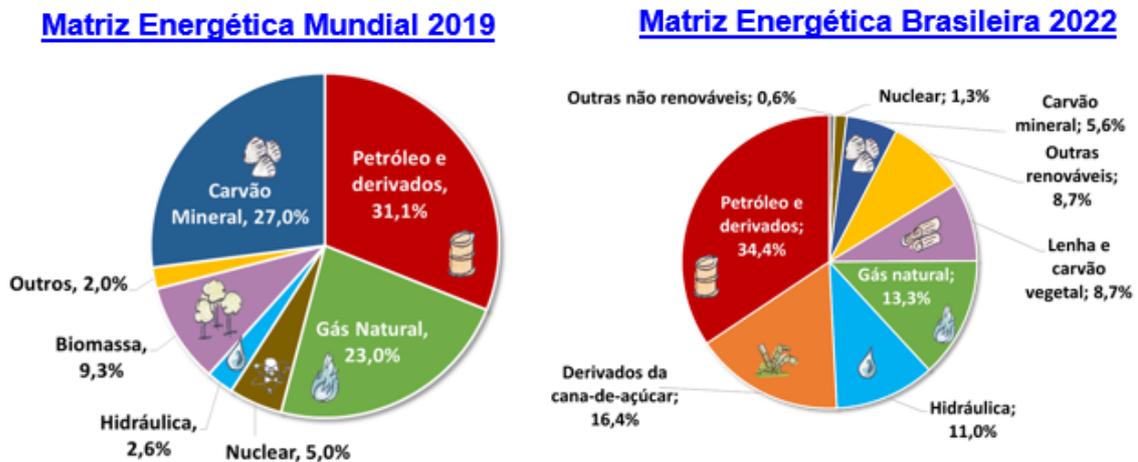
### 2.1 PETRÓLEO E REFINO

Das muitas teorias sobre o surgimento do petróleo, a mais aceita é que ele se formou a partir da decomposição de material orgânico (principalmente algas), causada pela baixa oxigenação e pela ação de bactérias. Essa matéria teria se acumulado no fundo dos mares e lagos e, com o passar de milhões de anos, o peso dos sedimentos sobre eles depositados teria promovido compactação e aquecimento, levando às transformações que deram origem ao petróleo. A temperatura mínima para deflagrar esse processo é 49 °C, mas ela pode chegar a 177 °C e isso corresponde a profundidades de 1.500 a 6.400 metros, respectivamente. Se a matéria orgânica for levada a profundidades maiores, ou seja, submetida a temperaturas superiores a 177° C, transforma-se em gás ou grafita. Esse processo de formação é extremamente lento, daí se considerar o petróleo um recurso não renovável (SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL, 2023).

O petróleo bruto é uma mistura de hidrocarbonetos que podem variar de pequenas moléculas, como o metano, a hidrocarbonetos complexos e pesados, como o asfalto. Após a extração, na crosta terrestre, o petróleo bruto é transportado para as refinarias, onde é processado por meio de vários processos de refino para separar e purificar os diferentes componentes, como gasolina, óleo diesel, combustível para aviação, óleo lubrificante e outros produtos, além de ser matéria-prima para as indústrias química e petroquímica, que produzem plásticos, fertilizantes, combustíveis, solventes, lubrificantes, borrachas entre outros (BARZCA, 2018).

Sem dúvida a descoberta do petróleo e seu uso em larga escala foi um dos principais impulsionadores do desenvolvimento econômico e tecnológico do século XX, transformando a indústria, a economia global e a geopolítica mundial. De acordo com a Empresa de Pesquisa Energética (EPE), o petróleo era responsável por 31,1 % da geração de energia no mundo em 2019 e 34,4 % no Brasil em 2022 (EPE, 2022) conforme mostrado na Figura 1.

**Figura 1** - Matriz energética mundial em 2019 e Matriz energética brasileira em 2022.

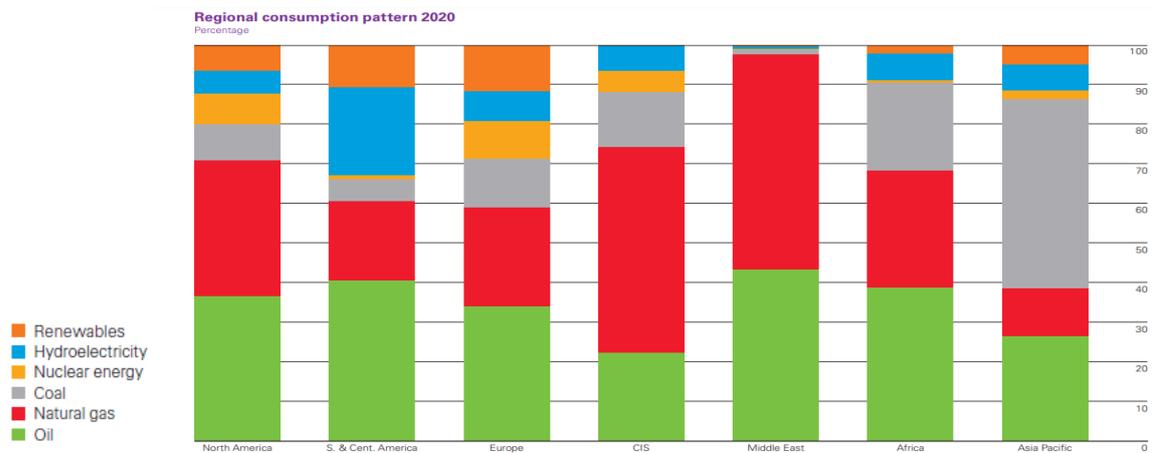


Fonte: EPE (2022).

Os impactos ambientais e sociais, incluindo poluição do ar e da água, destruição de *habitats*, emissões de gases de efeito estufa e conflitos geopolíticos relacionados às reservas e distribuição de petróleo, motivam um interesse crescente em encontrar fontes alternativas e sustentáveis de energia, para reduzir a dependência do petróleo e mitigar seus impactos negativos. Pode-se dizer que, em razão da sua ampla disponibilidade de recursos energéticos renováveis, o Brasil tem condições favoráveis para agilizar a transição verde de sua economia. No entanto, a alteração do quadro energético brasileiro para uma matriz sustentável, e a correspondente promoção da Economia Verde, exige necessariamente uma solução dos compromissos simultâneos associados à sustentabilidade econômica, ambiental e social. (GIRÃO, 2015).

Dados recentes do *Statistical Review of World Energy* (2021) mostram que o petróleo continua sendo o combustível dominante na África, Europa e Américas, enquanto o gás natural domina na CEI (ou CIS – comunidade dos estados independentes, antiga união soviética) e no Oriente Médio, respondendo por mais da metade do total energético em ambas as regiões. O carvão é o combustível dominante na região da Ásia-Pacífico, conforme ilustrado na Figura 2.

**Figura 2** - Contribuição de cada tipo de combustível para a matriz energética mundial.



Fonte: Statistical Review of World Energy (2021).

A composição do petróleo pode variar dependendo de sua origem geográfica e da formação geológica em que é encontrado. No entanto, em geral, o petróleo é composto principalmente por diferentes hidrocarbonetos e pequenas quantidades de outros elementos, como nitrogênio, oxigênio, enxofre e traços de metais. De uma maneira geral, os principais grupos de componentes dos óleos são os hidrocarbonetos saturados (alcanos, também conhecidos como parafinas), hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. Os hidrocarbonetos saturados são os componentes majoritários, formado por alcanos normais (n-parafinas), parafinas ramificadas (isoalcanos ou isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos). As parafinas normais usualmente representam cerca de 15 a 20% do petróleo, variando, no entanto, entre limites bastante amplos (3 a 35%). Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os aromáticos propriamente ditos, os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados, os quais contém heterociclos com enxofre. (BRAZCA, 2018).

É importante observar que a composição do petróleo pode afetar suas propriedades físicas e químicas, como densidade, viscosidade, ponto de ebulição e capacidade de combustão, o que pode influenciar em seu uso e processamento. (BRAZCA, 2018).

Os diferentes tipos de petróleo são classificados de acordo com as normas do *American Petroleum Institute*, em leves (com alto grau API que são menos densos e tem maior valor comercial) e pesados ou mais densos (os quais possuem um menor grau API). No Brasil, em particular, o petróleo é extraído de inúmeros campos os quais produzem predominantemente petróleo pesado. O petróleo pesado é caracterizado por apresentar concentrações elevadas de moléculas orgânicas contendo heteroátomos, por exemplo, enxofre e nitrogênio além de metais pesados e asfaltenos, os quais dificultam o seu processamento em

plantas industriais de hidrocrackeamento catalítico, do ponto de vista ambiental. Algumas propriedades de petróleos crus com os correspondentes valores de grau API são apresentadas no Quadro 1 (CREPLIVE, 2008).

**Quadro 1** - Comparação entre propriedades de petróleos crus.

	MARLIM	CABIUNAS	ÁRABE LEVE
° API	19,7	24,7	33,3
S (%peso)	0,75	0,47	1,63
N (%peso)	0,45	0,27	0,09
Acidez (mg KOH/g)	1,01	0,83	0,08
Asfaltenos (%peso)	2,60	2,80	1,10
Ni (mg/kg)	19	14	3,5
V (mg/kg)	24	12	14

Fonte: CHANG (1999) *apud* CREPLIVE (2008).

Além de realizar a separação dos vários componentes do petróleo por destilação, a indústria do petróleo tem como objetivo reformar o produto destilado de forma a produzir a variedade de produtos do petróleo. Os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos são duas abordagens diferentes para o refino de petróleo, sendo o primeiro um processo termoquímico e o segundo um processo químico. Os processos pirometalúrgicos são baseados na utilização de altas temperaturas e reações químicas para a obtenção de produtos refinados a partir do petróleo bruto. Esses processos envolvem a destilação fracionada do petróleo, onde o petróleo bruto é aquecido em torres de destilação e separado em frações com diferentes faixas de ebulição. Cada fração pode então ser processada individualmente para obter produtos refinados, como gasolina, diesel, querosene, entre outros. Esses processos são relativamente simples em termos de tecnologia e equipamentos, mas têm algumas limitações, como a produção de resíduos sólidos, líquidos e gasosos, que precisam ser tratados adequadamente para minimizar o impacto ambiental (MARAFI; RANA, 2016).

Os processos hidrometalúrgicos, por outro lado, são baseados na utilização de reações químicas para o refino do petróleo bruto. Esses processos envolvem a utilização de reações químicas e solventes em diferentes etapas para purificar e separar os componentes do petróleo bruto. Os processos hidrometalúrgicos são geralmente mais complexos do que os processos pirometalúrgicos. No entanto, os processos hidrometalúrgicos têm algumas vantagens, como a

possibilidade de obter produtos refinados com maior pureza e a capacidade de processar petróleos de qualidade inferior. (MARAFI; RANA, 2016).

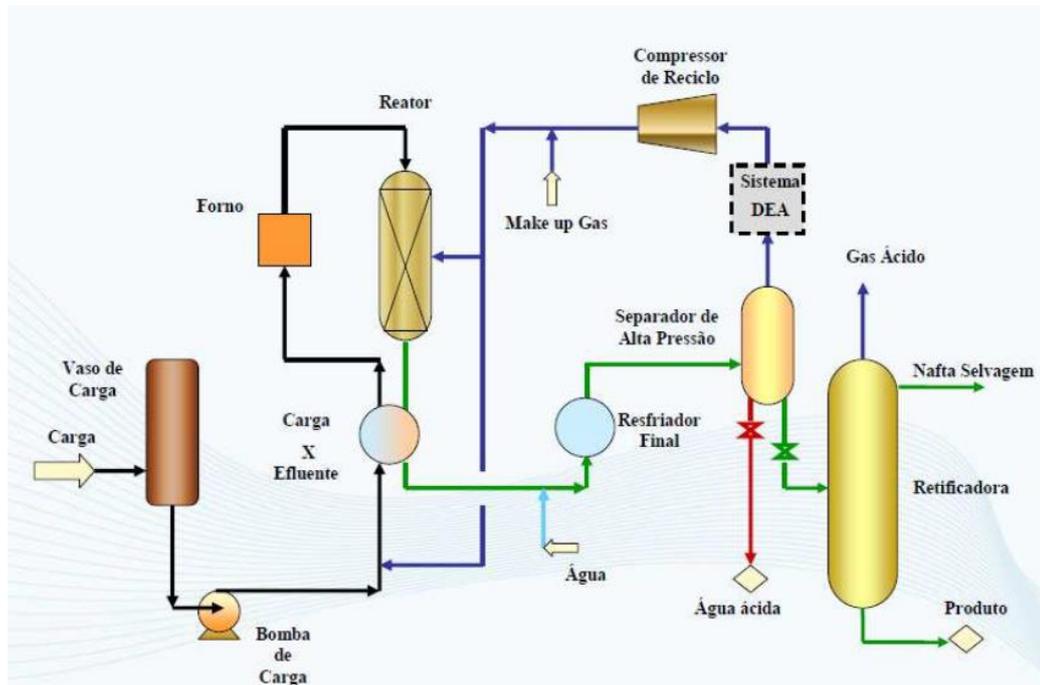
Alguns exemplos de processos hidrometalúrgicos para o refino de petróleo incluem o hidrocrackeamento (HCC), hidrotratamento (HDT), hidrodesulfurização (HDS), hidrodesoxigenação (HDO), hidrodesnitrogenação (HDN), entre outros. Esses processos são amplamente utilizados em refinarias modernas para a manufatura de produtos refinados de alta qualidade com baixo teor de impurezas e maior valor agregado. É importante notar que os processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos podem ser complementares e muitas indústrias de petróleo utilizam uma combinação de ambos os processos para otimizar a produção de frações refinados com maior valor agregado e qualidade ambiental, levando em consideração as características específicas do petróleo bruto e os requisitos de qualidade dos produtos finais (HOFF, 2015).

## **2.2 O HIDROTRATAMENTO**

O processo de hidrotratamento consiste no tratamento de frações de petróleo com hidrogênio, no reator, na presença de um catalisador, geralmente sulfetos de metais de transição suportados em óxidos, em presença de átomos promotores ou não, sob condições operacionais definidas (pressão parcial de  $H_2$ , temperatura, velocidade espacial, relação  $H_2$ /carga) em função do objetivo dessa etapa de refino. Dependendo da natureza da carga, condições operacionais e tipo de catalisador utilizado nos processos, várias reações são possíveis (ANTUNES, 2015), (MELLO; SIMÕES, 2022). O hidrotratamento é um processo importante na produção de combustíveis de alta qualidade e baixo teor de enxofre, como o diesel de ultrabaixo teor de enxofre (ULSD) e a gasolina com baixo teor de enxofre, que são necessários para atender às regulamentações ambientais cada vez mais rigorosas sobre emissões de veículos e veículos industriais. É amplamente utilizado em modernas refinarias de petróleo como uma etapa fundamental na produção de combustíveis mais limpos e eficientes que atendem aos padrões ambientais (CORRÊA, 2009).

Um esquema simplificado mais utilizado de uma unidade de hidrotratamento é mostrado na Figura 3 em que a carga líquida recebe injeção de hidrogênio gasoso a alta pressão. Essa mistura passa pelo leito catalítico estacionário de fluxo descendente em um reator, em seguida por um vaso de separação e por uma torre retificadora.

**Figura 3** - Esquema simplificado de uma unidade de hidrotratamento.



Fonte: ZOTIN (2011) *apud* HOFF (2015).

Grande parte dos reatores utilizados na indústria do petróleo são reatores multifásicos de leitos catalíticos empacotados e fixos, conhecidos como reatores do tipo trickle-bed, operados com fase gás e líquido contínuos em uma variedade de regimes de fluxo adotados de acordo com o processo, normalmente em fluxo descendente por até 3 leitos catalíticos de 3 a 6 metros de altura e até 3 metros de diâmetro (DIETZ 2014 *apud* HOFF, 2015).

Com a mudança no tipo de petróleo processado para petróleos mais pesados que contêm maior concentração de contaminantes, aumenta também a dificuldade de processamento dessas cargas nas refinarias e cada vez mais os catalisadores têm importância crucial nesses processos. As características desse petróleo e seu resíduo, como presença de metais pesados e presença de outros elementos como enxofre e nitrogênio impactam vários processos de refino que diminuem a atividade catalítica com o tempo. O fenômeno de bloqueio da superfície de sítios ativos do catalisador por certos elementos ou compostos é a principal causa da desativação do catalisador (CREPLIVE, 2008).

Com a desativação do catalisador utilizado, é necessário fazer o descarregamento do inventário interno dos reatores de hidrotratamento gerando um resíduo de catalisador a ser descartado. Considerando que o consumo mundial aumentou e espera-se que aumente ainda

mais, estão sendo geradas quantidades crescentes de catalisadores a serem descartados. Os principais fabricantes de catalisadores de hidrotratamento no mundo são Criterion, Albemarle, Haldor Topsoe, ART, Axens e UOP. Devido ao alto custo de catalisadores novos, as refinarias em todo o mundo vêm focando na regenerabilidade dos catalisadores usados ao mesmo tempo em que os fabricantes estão se fundindo para atender a demanda de catalisadores com a qualidade requerida (MARAFI; RANA, 2016).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

A pesquisa foi realizada empregando inicialmente a ferramenta ‘Google Acadêmico’ e Scielo, os quais permitiram realizar um levantamento abrangente de artigos científicos, teses, dissertações, apostilas e livros em português e inglês. Os materiais mais promissores de acesso livre foram baixados diretamente. As principais palavras chave utilizadas foram: petróleo; hidrotratamento do petróleo; hidrorrefino do petróleo; catalisadores para hidrotratamento; descarte de catalisadores de hidrorefino; oil hydrotreatment; oil hydrorefining; catalysts for hydrotreating; disposal of hydrorefining catalysts. Foram baixados 61 arquivos no total.

Em paralelo foi realizada uma busca no Google por documentos oficiais do governo brasileiro, que levou às páginas do Ministério do Meio Ambiente; Secretaria de Qualidade Ambiental; Empresa de Pesquisa Energetica (EPE); Serviço Geológico do Brasil; Sistema Nacional de Informação sobre Gestão de Resíduos Sólidos, dentre outros. Esta busca também resultou em um documento oficial com dados mundiais (BP Statistical Review of World Energy).

O período completo da busca foi de Agosto/2022 a Maio/2023.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1 CATALISADORES PARA O HIDROREFINO**

Para que o hidrorrefino seja efetivo, deve-se escolher o catalisador correto. Os tipos de catalisadores usualmente empregados são feitos a base de óxidos ou de sulfetos de metais de transição, tais como o níquel, o cobalto, o ferro, o molibdênio e o tungstênio. A maior parte desses catalisadores é suportada em materiais porosos, como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ou zeólitas, os quais têm o objetivo de criar uma área específica elevada para que os componentes ativos catalíticos fiquem dispersos na forma de micropartículas. Os catalisadores fazem com que sejam observadas as melhores condições para que o hidrotreamento ocorra de uma maneira mais eficiente, promovendo ao mesmo tempo eficiência na remoção de compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados (MELLO; SIMÕES, 2022).

O processo ocorre em leito fixo, isto é, a mistura formada pela carga e pelo hidrogênio passa através de um ou mais leitos formados pelas partículas do catalisador e no interior destas partículas é que se processam as reações. As unidades de hidrotreamento de diesel por exemplo, são projetadas para operar continuamente por cerca de dois a quatro anos, portanto o catalisador é mantido no interior dos reatores durante todo o período (KRAUSE, 2011).

O Quadro 2 apresenta os principais catalisadores para os processos de hidrorrefino, bem como as condições associadas.

**Quadro 2** - Catalisadores utilizados nos diversos processos de hidrorrefino.

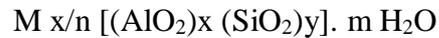
Processos	Conversão (%v)	T (°C)	P (bar)	LHSV* (h <sup>-1</sup> )	Consumo de H <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	Catalisador
Hidrotratamento	<5	260-400	34-69	2-5	36-89	Co(Ni)Mo em Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Hidrogenação	25-65	200-370	41-83	1-5	125-140	metal nobre em SiO/Al <sub>2</sub>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

Fonte: NASCIMENTO *et al* (2021).

Os catalisadores de cobalto-molibdênio (CoMo) são bastante utilizados quando o objetivo é dessulfurizar cargas oriundas de destilação direta ou quando se deseja elevada seletividade para a reação de HDS frente às outras reações. Já para cargas provenientes de processos de conversão térmica ou catalítica, quando o interesse está, além da dessulfurização, na saturação de duplas ligações e na desnitrogenação, os catalisadores de níquel-molibdênio (NiMo) são os mais utilizados. Os catalisadores bimetálicos, que contêm dois ou mais metais ativos diferentes, podem ser usados em processos de hidrorrefino para obter propriedades catalíticas específicas ou melhorar o desempenho do catalisador. Por exemplo, catalisadores bimetálicos que combinam cobalto com outros metais, como níquel ou tungstênio, podem exibir atividade, seletividade ou estabilidade aprimoradas em comparação com catalisadores de metal único (KRAUSE, 2011).

Como pode ser visto no Quadro 2, vários processos de refino utilizam zeólitas como suporte dos diversos catalisadores. De acordo com Afonso *et al.* (2004), “Quimicamente, as zeólitas abrangem os aluminossilicatos cristalinos hidratados, de estrutura aberta, constituída por tetraedros TO<sub>4</sub> (T = Si, Al, B, Ge, Fe, P, Co...) ligados entre si através de átomos de oxigênio”.

Nas zeólitas mais comuns, na fórmula  $TO_4$ , T representa o Si ou o Al. A fórmula química por célula unitária é:

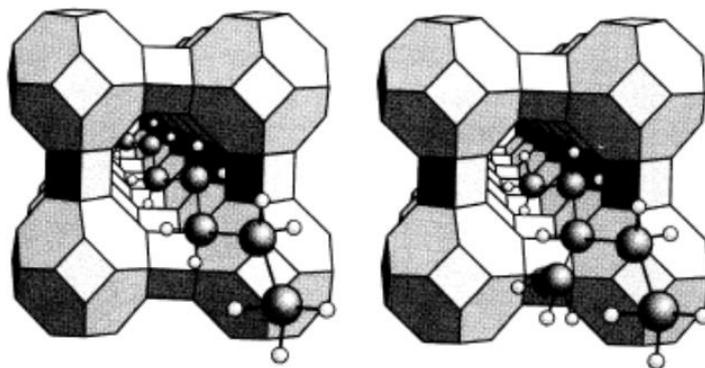


onde M é o cátion de valência n, m é o número de moléculas de água e  $(x + y)$  é o número de tetraedros por célula unitária.

As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise. O uso de zeólitas no refino de petróleo ainda continua sendo uma importante aplicação prática desses materiais (AFONSO *et al.*, 2004). A produção mundial de zeólita sintética é estimada em 1,5 milhões t/ano, sendo que grande parte se destina à manufatura de detergentes, e cerca de 1/3 aos processos catalíticos. A produção brasileira (Fábrica Carioca de Catalisadores), da ordem de 25 mil t/ano, é destinada ao craqueamento catalítico de petróleo (LUNA; SCHUCHARDT, 2001 *apud* CREPLIVE, 2008).

A Figura 4 representa a estrutura de uma zeólita com sua geometria e tamanho de poro definido capaz de adsorver seletivamente moléculas de cujo tamanho permite sua entrada dentro desses canais, funcionando como uma peneira molecular. A geometria da molécula e presença ou não ramificações na estrutura principal determina a facilidade de permeação nos poros do catalisador (CREPLIVE, 2008).

**Figura 4** - Exemplos de peneiras moleculares seletivas.



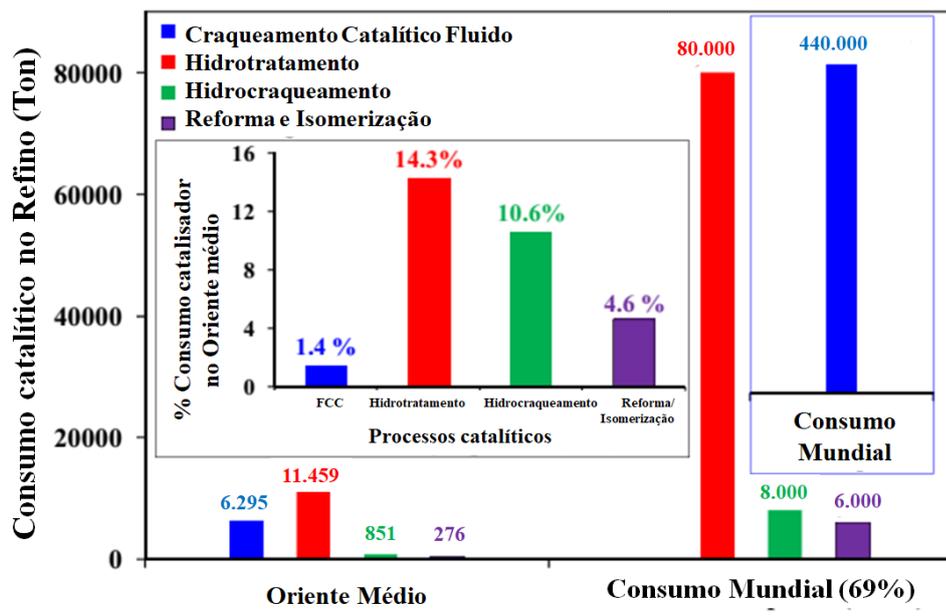
**Fonte:** LUNA e SCHUCHARDT (2001) *apud* CREPLIVE (2008)

## 4.2 CONSUMO DE CATALISADORES DE REFINO

Em 2006, Afonso *et al.* (2006) apontaram que no contexto mundial foram gerados aproximadamente 60 mil t de catalisadores usados contendo metais de transição e/ou refratários. Somente as indústrias de petróleo da Comunidade Européia geraram entre 3.500 e 6.000 t de catalisadores usados. A reforma de gasolina, o hidrotratamento, a hidrogenação, a desidrogenação, a oxidação e a isomerização estão entre os exemplos mais representativos.

Alguns dados recentes sobre consumo de catalisadores em diferentes processos a nível mundial e para o Oriente Médio também foram apresentados por Marafi e Rana (2016) e reproduzidos na Figura 5. De acordo com estes autores, 440 mil toneladas de catalisadores são utilizadas no craqueamento catalítico fluído, 80 mil toneladas no hidrotratamento, 8 mil toneladas no hidrocraqueamento e 6 mil toneladas na reforma e isomerização. Espera-se que este número aumente ainda mais com o aumento constante do processamento de matérias-primas mais pesadas juntamente com um rápido crescimento em capacidade de hidrotratamento de diesel para atender à crescente demanda por combustíveis com baixo teor de enxofre.

**Figura 5** - Principais processos e o correspondente consumo de catalisadores utilizados no refino do petróleo.



Fonte: MARAFI e RANA (2016)

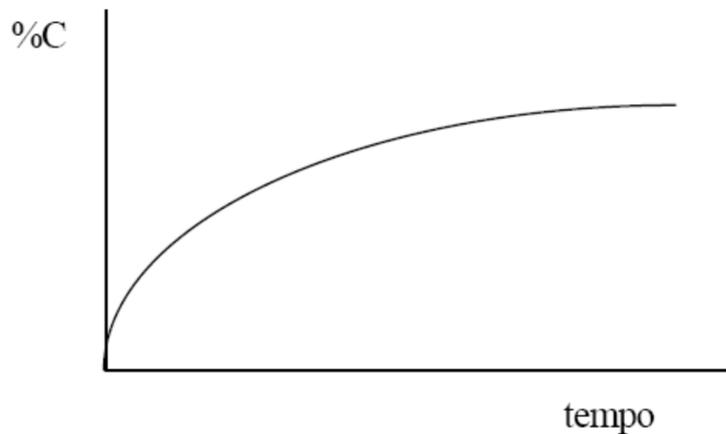
### 4.3 A DESATIVAÇÃO DE CATALISADORES

A catálise heterogênea é o processo mais utilizado na indústria petroquímica. Este processo envolve primeiramente a adsorção dos reagentes na superfície do catalisador de forma que as reações esperadas ocorram nos sítios ativos e que por seguinte ocorra a dessorção dos produtos obtidos nas reações. Desta maneira, é esperado que, os catalisadores sofram o processo de desativação, ou seja, a redução de sua atividade catalítica ao longo do tempo de uso. De acordo com Creplive (2008), podem ser definidos quatro tipos de causas e mecanismos de desativação de catalisadores:

1) Envenenamento de catalisadores: pode ser provocado por quimissorção de reagentes, impurezas e produtos sobre os sítios catalíticos, bloqueando e induzindo mudanças na superfície ou formação de compostos estáveis sobre o material do catalisador. Essas substâncias podem ser provenientes do próprio processo químico, como compostos indesejáveis presentes na alimentação do catalisador, ou contaminantes presentes no ambiente de trabalho do catalisador;

2) Deposição de carbono ou coque: consiste na deposição física de espécies da fase fluida (líquida ou gasosa) na superfície do catalisador bloqueando poros e sítios ativos e tem origem em reações envolvendo monóxido de carbono (CO) e também decomposição ou condensação de espécies reagentes hidrocarbônicos formando carbono polimérico ou até carbono na forma grafitizada. No processo de deposição de coque a relação hidrogênio/carbono (H/C), que indica a aromaticidade do material depositado, cai com o tempo via nucleação aromática, empobrecendo em hidrogênio e tornando o material mais refratário, dificultando mais tarde o processo de regeneração. A presença de heteroátomos (N, S, O) com seus pares de elétrons disponíveis favorece a formação de coque via adsorção sobre os sítios ácidos do catalisador, via nucleação aromática dos ciclos hidrocarbônicos formados. O coque também pode ser considerado um moderador de envenenamento por ter um efeito de proteção em caso de se depositar antes dos metais níquel e/ou vanádio presentes em sais (CREPLIVE, 2008). A Figura 6 apresenta a curva e percentual de formação de coque versus tempo. Como se pode observar, há uma intensa formação de coque no início, a qual se estabiliza ao longo do tempo.

**Figura 6** - Curva de percentual de formação de coque versus tempo.



Fonte: CREPLIVE (2008).

3) Sinterização: processo que resulta na perda da área catalítica devido ao crescimento de cristais e da perda de material de suporte por colapso, alterando a textura e propriedades de quimissorção do material. Este mecanismo de desativação é favorecido em altas temperaturas (acima de 500 °C) e aumenta com a presença de vapor d'água;

4) Volatilização direta de metais do catalisador: Podem ocorrer perdas de componentes da fase ativa através da formação de compostos voláteis, tais como carbonilas, óxidos, sulfetos e haletos em meios contendo monóxido de carbono (CO), monóxido de nitrogênio (NO), sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S), ácido clorídrico (HCl), etc.

Os processos de recobrimento são os principais responsáveis pela perda de atividade dos catalisadores em processos de HDT. A deposição de coque e metais pode ocorrer diretamente sobre os sítios ativos ou também bloqueando os poros do catalisador, assim dificultando ou mesmo impedindo o acesso dos reagentes aos sítios ou a saída dos produtos da reação. Após uma rápida deposição de coque na superfície do suporte no início da campanha, o catalisador de HDT mantém elevada atividade durante diversos meses ou até mesmo anos de campanha (KRAUSE, 2011).

#### 4.4 DESTINOS DE CATALISADORES DE HIDRORREFINO

Após serem usados nas unidades petroquímicas os catalisadores tornam-se poluentes em potencial devido a três fatores básicos: o teor normalmente considerável de metais pesados; a presença de compostos altamente cancerígenos presentes nos inevitáveis depósitos carbonáceos (coque), que se alojam sobre sua superfície no decorrer de seu uso e a elevada acidez/basicidade desses materiais, muito superior à dos solos. Em 1998, a EPA publicou uma listagem final de considerações sobre resíduos perigosos, em especial aqueles gerados nas refinarias de petróleo, e revisada em 2002. Nesta norma, a EPA caracterizou definitivamente os catalisadores usados das unidades de hidrotreatamento, hidrorrefino, hidroprocessamento e hidrocrackeamento como resíduos perigosos (AFONSO, 2004).

Em geral, os catalisadores de hidrorrefino podem ter como destino o descarte, a regeneração reutilização ou (MARAFI; STANISLAUS, 2003). Antes do descarte é necessário realizar um tratamento, que normalmente é uma oxidação a alta temperatura, visando eliminar o coque e precipitar os componentes inorgânicos (eliminando a acidez do sólido). Quando as causas de desativação são reversíveis, como no caso da deposição de coque sobre a superfície do catalisador zeolítico, é possível recuperar a atividade catalítica original, através da remoção do coque presente (regeneração). Ainda assim, a queima controlada do coque não pode ser usada indefinidamente, uma vez que, afora a recuperação da atividade catalítica, o catalisador sofre, gradativamente, uma degradação estrutural, o que caracteriza um limite (“prazo de validade” conhecido como número de campanhas do catalisador) na reutilização dos catalisadores zeolíticos. Uma alternativa ao descarte tradicional, dada a produção mundial e a periculosidade intrínseca do material é o aproveitamento por meio da reutilização em outros processos ou aplicações industriais (reutilização) (AFONSO *et al*, 2004), (MARAFI; STANISLAUS, 2003). Estas três possibilidades de destinação serão descritas em mais detalhes a seguir.

##### 4.4.1 Regeneração de catalisadores

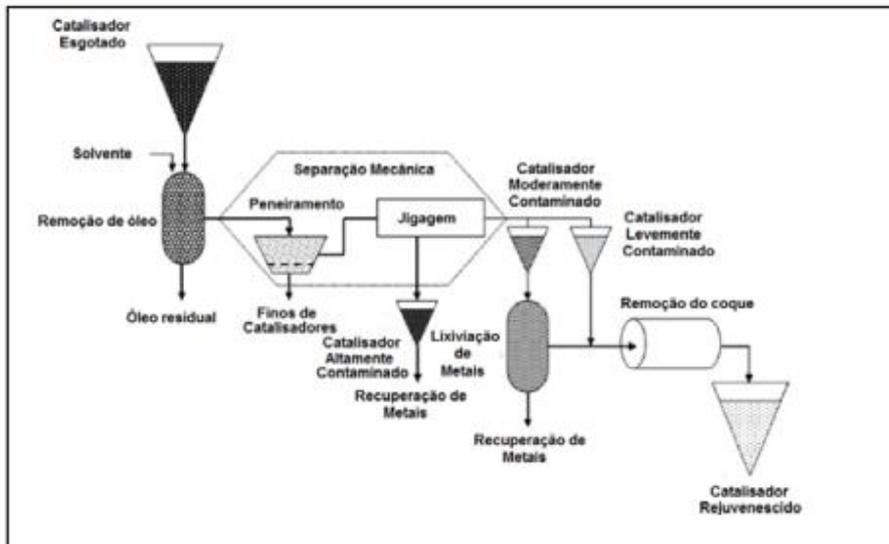
A regeneração de catalisadores de hidrorrefino tem o objetivo de recuperar metais e suportes de catalisadores que foram desativados ao longo do tempo, como consequência do envenenamento ou deposição de coque, e consequente reativação do poder catalítico para uso. A regeneração de catalisadores de hidrorrefino pode ser realizada por meio de diferentes métodos, os quais podem ser classificados de uma maneira geral em métodos

pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos (MARAFI; STANISLAUS, 2003), (MARAFI; RANA, 2016).

Nos processos pirometalúrgicos o catalisador é aquecido a temperaturas elevadas em uma atmosfera controlada para remover o coque ou outras substâncias indesejáveis que se acumularam na superfície do catalisador. O tratamento térmico pode ser realizado em um leito fixo ou em um reator de leito fluidizado em altas temperaturas, para recuperar metais e hidrocarbonetos decompostos. Esses tratamentos levam à produção de substâncias perigosas e gases que devem ser removidos do ar com sistemas de limpeza de gases de combustão. Esse processo requer energia e é considerado de alto custo. Processos hidrometalúrgicos, também conhecidos como processos de lixiviação, envolvem a dissolução de metais e resíduos por meio de produtos químicos aquosos (ácidos e bases). Estes processos são realizados em temperaturas mais baixas (MARAFI; STANISLAUS, 2003) (MARAFI; RANA, 2016).

A Figura 7 representa o processo de regeneração de catalisadores esgotados descrito por Lemos e Masson (2013) e desenvolvido por Marafí e co-autores (MARAFI; STANISLAUS, 2008a). Depois de removido o óleo em uma primeira etapa, a carga de catalisador esgotado dos reatores é peneirada e separada mecanicamente por jigagem. As frações com maior contaminação são encaminhadas para recuperação de metais e as frações com menor contaminação são destinadas a remoção de coque regenerando esse catalisador podendo retornar ao uso com atividade catalítica superior a 95%.

**Figura 7** - Diagrama de fluxo de processo para a recuperação de catalisadores gastos.



Fonte: LEMOS; MASSON (2013)

Durante a regeneração, parte do metal ativo pode reagir com os suportes e formar espinélio ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), o que explica porque a atividade do catalisador fresco não é totalmente recuperada após a regeneração do catalisador. Portanto, um primeiro passo é identificar e analisar a composição do catalisador gasto, a fim de descobrir a sua regenerabilidade. Como pode ser visto na publicação de Marafi e Stanislaus (2003), as características de um catalisador regenerado são intermediárias entre um catalisador novo e um catalisador usado (Quadro 3).

**Quadro 3** - Características de um catalisador gasto, novo e regenerado.

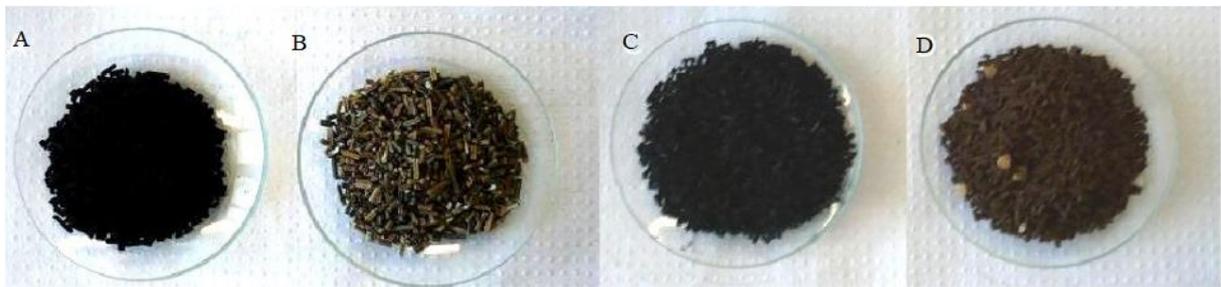
Características do catalisador	Gasto	Novo	Regenerado
<b>Composição Química % em massa</b>			
MoO <sub>3</sub>	11.2	12.0	10.1
CoO	3.2	4.2	3.05
Ni	2.8	0.0	0.94
V	6.5	0.0	1.3
C	20.0	0.0	–
S	6.3	0.0	–
Fe	0.19	0.1	0.06
Na	0.50	0.2	0.35
<b>Propriedades Físicas</b>			
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	98	257	240
Densidade (g/mL)	1.03	0.7	0.79
Força de quebra (N/mm)	7.3	7.5	7.1
Volume de poro (mL/g)	0.048	0.55	0.48
<b>Distribuição de poros por tamanho (Å)</b>			
<50	0.022	0.00	0.0
50–100	0.013	0.012	0.10
100–250	0.001	0.52	0.37
250–500	0.003	0.01	0.002
500–1000	0.001	0.0	0.000
1000–10000	0.008	0.01	0.008

Fonte: MARAFI; STANISLAUS (2003)

No Quadro 3, pode ser observado que o catalisador gasto tem um acúmulo de 20% em massa de carbono e mais de 6% em massa de vanádio. Melhorias substanciais nas características físicas e químicas podem ser observadas no processo de regeneração. A área superficial aumentou de 98 para 240  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . O incremento no volume médio dos poros também pode ser observado.

A melhoria observada após a regeneração de um catalisador foi ilustrada por Silva e Afonso (2011), conforme mostrado na Figura 8.

**Figura 8** - Amostras de catalisadores NiMo e CoMo, gastos (A e C, respectivamente) e regenerados (B e D, respectivamente) após processo de pré oxidação até a temperatura de 500 °C por um período de 1 a 5 h e tratadas por lixiviação ácida por duas horas.



Fonte: SILVA; AFONSO (2011)

Mundialmente, existem três grandes empresas reconhecidas na área de regeneração de catalisadores: a Porocel (antiga CRI), Eurecat e Tricat (MARAFI; STANISLAUS, 2008a).

A Petrobras desenvolveu uma tecnologia de regeneração “ex-situ” (fora do reator) de catalisadores gastos de hidrotratamento e, através de um acordo estabelecido com a Oxiteno, esta última implantou em suas instalações uma estrutura que viabilizou a industrialização desta tecnologia. A regeneração de inventários de catalisadores gastos se inicia com o surgimento da necessidade da troca de inventário de catalisador de uma unidade de hidrotratamento nas refinarias da Petrobras. O estudo de regeneração é feito através da análise de contaminantes no catalisador gasto, caracterização da fase ativa (NiMo ou CoMo) e de suas propriedades texturais. Embora os resultados de análise do catalisador gasto já dêem uma indicação da sua regenerabilidade, geralmente é feita uma simulação do procedimento de regeneração em unidade de bancada com posterior avaliação da recuperação de atividade do catalisador regenerado. Quando o catalisador se mostra regenerável, o serviço de regeneração industrial é contratado. Este serviço engloba as seguintes etapas: definição das condições de regeneração através de testes em escala de bancada. Estes testes consideram uma análise do perfil de queima do coque no catalisador e uma avaliação da influência das condições de

queima (temperatura e teor de oxigênio) sobre as propriedades físico-químicas do catalisador após a regeneração; remoção da fase líquida impregnada no catalisador; a regeneração industrial propriamente dita; uma classificação final de tamanho de partícula visando a retirada de finos gerados durante o manuseio e o procedimento de regeneração propriamente dito; avaliação da eficiência da regeneração industrial via: caracterização das propriedades físico-químicas e mecânicas de uma amostra do catalisador regenerado e avaliação do desempenho catalítico (VICENTINI *et al*, 2001).

A regeneração de catalisadores de hidrorrefino é uma área de pesquisa em constante evolução, com o objetivo de desenvolver métodos mais eficientes e econômicos para restaurar a atividade dos catalisadores desativados. É importante considerar a natureza do catalisador, as condições do processo, os custos e os impactos ambientais associados ao método de regeneração escolhido (MARAFI e STANISLAUS, 2003).

#### **4.4.2 Reutilização de catalisadores**

Muitas vezes, o catalisador regenerado com baixa atividade pode ser adequado para reutilização em outro processo mais brando ('uso em cascata'). O aproveitamento de catalisadores gastos em outra unidade após a regeneração é uma prática comum em muitas refinarias (MARAFINI; STANISLAU, 2008a).

Outra alternativa que vem sendo adotada é a recuperação dos metais presentes nos catalisadores usados para reuso. No caso dos catalisadores de hidrorrefino existem dois atrativos para a reciclagem: os teores de metais presentes superam normalmente aqueles encontrados em fontes naturais e, o emprego de níquel, cobalto e molibdênio na formulação desses catalisadores representa um percentual considerável das aplicações comerciais desses elementos e do custo do produto. O grande desafio é que a composição de muitos desses catalisadores é altamente complexa e multicomponente, o que exige investimentos em pesquisa e desenvolvimento por razões operacionais e de custo. Os processos pirometalúrgicos clássicos apresentam alto consumo energético e os métodos hidrometalúrgicos apresentam baixa seletividade quando se trata de isolar um metal específico de uma fonte complexa (AFONSO *et al*, 2006). No entanto, com o avanço das pesquisas e diferentes métodos (solventes/temperatura, pressão), os processos hidrometalúrgicos baseados em lixiviação têm apresentado resultados promissores para recuperação de diferentes metais em catalisadores gastos (MARAFI, STANISLAU, 2008a).

No Brasil o co-processamento é a principal destinação dada aos catalisadores usados. Os catalisadores enquadram-se na categoria de resíduos de baixo poder calorífico, mas contribuem como matéria-prima para fabricação de cimento. O cimento co-produzido deve passar por ensaios como compressibilidade, porosidade, absorção de água e corrosão (fragilização) em meio sulfato (devido à formação de gesso). Nos últimos anos, foram propostas novas rotas de aproveitamento de catalisadores usados, valorizando-os como matéria-prima. A ideia é empregar o catalisador como um todo no processo, o que obviamente diminui os custos mas implica em avaliar a qualidade final do produto que se deseja obter, a fim de constatar a aplicabilidade do catalisador como ingrediente de sua formulação. Há pouca menção na literatura científica sobre o emprego de catalisadores de hidrorrefino como componentes de formulação de cimento, telhas, tijolos, massa asfáltica e outros produtos similares. Contudo, existe uma promissora rota de aproveitamento: a manufatura de materiais vítreo-cerâmicos, a qual consiste em misturar o catalisador de hidrorrefino a outros materiais e depois submetê-los a aquecimento em alta temperatura. Nesse processo forma-se um material resistente a lixívia ácidas e alcalinas permitindo, assim, a “estabilização” dos metais presentes na formulação do catalisador, ao mesmo tempo em que se busca agregar valor a um produto obtido a partir do tratamento de misturas de resíduos (AFONSO *et al*, 2006).

O uso de catalisadores gastos de craqueamento catalítico fluido (FCC) em cimento e concreto tem sido relatada em muitos estudos. O catalisador FCC contém principalmente  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  junto com algumas impurezas menores. Estudos mostram que até quantidades expressivas de catalisadores de FCC podem ser misturados com outras matérias-primas, por exemplo calcário e argila) para a produção de cimento sem perda de sua qualidade (MARAFI; STANISLAU, 2008a).

#### **4.4.3 Descarte de catalisadores**

Quando a regeneração/reutilização não são mais opções viáveis, a disposição do catalisador em aterros industriais é a única alternativa. No entanto, o descarte exige um tratamento prévio de oxidação para eliminar a matéria orgânica sulfetos existentes, eliminando os riscos de ignição e de combustão espontânea (AFONSO *et al*, 2006). Além disto, os catalisadores devem ser tratados adequadamente para reduzir a lixiviação de materiais nocivos que podem poluir o ambiente. Métodos como ASTD-3987 e Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) são normalmente usados para avaliar

lixiviabilidade dos resíduos despejados em aterros sanitários (MARAFI, STANISLAU, 2008b).

A imobilização de metais é uma das opções que podem diminuir a lixiviabilidade dos catalisadores gastos. Neste caso, os catalisadores são tratados com outros sólidos (por exemplo, cimento, cimento alcalino ativado, argila, sílica, sílica-alumina, silicatos, etc) a temperaturas que garantam o amaciamento (amolecimento) do mineral. Ao resfriar, o material retém as propriedades vítreas, evitando a liberação de metais em contato com a água (MARAFI, STANISLAU, 2008b). Após este tratamento, a lixiviação deve estar abaixo dos níveis preconizados pela legislação vigente no país.

Historicamente, os catalisadores usados têm sido descartados em aterros sanitários aprovados. Nos EUA, o descarte e tratamento de catalisadores de refinaria usados é regido pela Lei de Conservação e Recuperação de Recursos (RCRA), que responsabiliza não apenas o proprietário aprovado do local de despejo, mas o proprietário dos resíduos enterrados também. Esta responsabilidade ambiental continua por toda a vida do lixão. A regulamentação atual do RCRA exige que os aterros sejam construídos com duplo forros, bem como com coleta de lixiviados e instalações de monitoramento de águas subterrâneas. Assim, a opção de aterro está se tornando cara atualmente, além de trazer consigo uma contínua responsabilidade ambiental (MARAFI; STANISLAUS, 2003).

Existem várias empresas especializadas na gestão e descarte adequado de catalisadores de hidrorrefino, que podem oferecer serviços de coleta, transporte, tratamento, reciclagem ou disposição final de catalisadores usados (MARAFI; STANISLAUS, 2003).

#### **4.5 DESENVOLVIMENTO DE NOVOS CATALISADORES**

Dado o custo de descarte e regeneração, existe uma constante busca por catalisadores mais eficientes e que possam ser utilizados por um período maior de tempo. Isto tem sido feito através de uma compreensão de algumas propriedades-chave, por exemplo, a natureza e estrutura dos sites ativos, as características texturais dos suportes, mais especificamente tamanho dos poros, que têm influência significativa no desempenho dos catalisadores. Algumas empresas têm desenvolvido novos catalisadores com desempenho melhorado. A Cosmooil Co. Ltd. (Fujikawa) desenvolveu um novo catalisador para HDS altamente ativo (C-606A) com atividade três vezes maior em comparação com o  $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ . O novo catalisador foi preparado por coimpregnação usando uma solução aquosa contendo Co, Mo, ácido ortofosfórico e ácido carboxílico sobre um suporte constituído por  $\text{HY-Al}_2\text{O}_3$ . Depois

impregnação, os catalisadores foram secos ao ar apenas sem calcinação (MARAFI; STANISLAU, 2008a).

A empresa Haldor Topsoe introduziu vários catalisadores, como TK-573, TK-574, TK-911 e TK-915, que não apenas melhoraram significativamente a atividade de dessulfurização, mas também abordaram a densidade e a redução de aromáticos. A Albemarle desenvolveu a série STARS (KF 757, KF 767, KF 848, etc.) que quase dobrou o desempenho para atividade no processo de hidrodessulfurização. A Criterion introduziu o CENTINEL Ascent e o CENTINEL Série Gold de catalisadores, que são projetados para atender ao ultra baixo teor de enxofre especificações para diesel (Torrise, 2002; Remans, 2004). Por fim, ART introduziu a minimização de enxofre pelo catalisador ART (SMART) sistema, com uma atividade notavelmente alta do que o antecessor catalisadores de hidrotratamento (MARAFI; STANISLAU, 2008a).

## 5. CONCLUSÃO

O presente trabalho discutiu sobre o uso, consumo e destino de catalisadores utilizados no hidrorrefino do petróleo no contexto brasileiro e mundial. Estima-se que o consumo mundial de catalisadores, somente no processo de hidrotratamento, esteja em torno de 80 mil toneladas, gerando uma demanda econômica e preocupação ambiental no momento do descarte. O levantamento feito indicou que os catalisadores à base de óxidos ou de sulfetos de metais de transição, tais como o níquel, o cobalto, o ferro, o molibdênio e o tungstênio são os mais empregados para o hidrorrefino, devido à sua eficiência. A maior parte desses catalisadores é suportada em materiais porosos, como alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sílica ou zeólitas, os quais têm o objetivo de criar uma área específica elevada para que os componentes ativos catalíticos fiquem dispersos e possam exercer sua atividade catalítica.

Os processos de recobrimento, especialmente deposição de coque, são os principais responsáveis pela perda de atividade dos catalisadores em processos de HDT (desativação). Frente à desativação, as opções disponíveis incluem a regeneração, a reutilização e/ou a disposição final em aterros ou incineradores licenciados. Quando as causas de desativação são reversíveis, como no caso da deposição de coque sobre a superfície do catalisador, é possível recuperar a atividade catalítica por meio da regeneração, que pode ser feita por processos de aquecimento ou lixiviação. Diversos artigos avaliados neste trabalho mostram a recuperação da atividade do catalisador após a sua regeneração. Embora seja um processo sustentável e

interessante economicamente, ele não pode ser utilizado indefinidamente, uma vez que o catalisador sofre gradativamente uma degradação estrutural o que caracteriza seu prazo de validade. Neste caso a reutilização em outros processos ou aplicações industriais, tais como a fabricação de cimento é uma opção viável. A pesquisa por novos catalisadores com maior durabilidade é um desafio crescente e várias opções têm sido incorporadas por empresas da área. Por fim, o descarte tradicional em aterros autorizados pode ser realizado por empresas especializadas, que realizam um tratamento prévio para reduzir impactos ambientais e atender a legislação vigente no país.

Como desdobramentos deste trabalho, pode-se indicar a necessidade de levantamento de informações quantitativas mais específicas sobre o destino de catalisadores no Brasil (qual o montante total de catalisador utilizado por ano; quais as porcentagens destinadas à regeneração, ao reuso e ao descarte e os principais métodos utilizados; quais empresas externas são contratadas etc). Isto poderia ser feito junto às próprias refinarias de petróleo pois observou-se que informações disponíveis na internet são mais gerais. Além disto, um enfoque maior à aspectos ambientais, com uma busca mais aprofundada na legislação e impactos ambientais, principalmente referentes ao descarte também seria um desdobramento interessante do trabalho. Por fim, uma área promissora de pesquisa seria sobre os princípios de funcionamento de novos catalisadores, suas principais vantagens e limitações em trabalhos científicos nacionais e internacionais.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM) **Annual book of ASTM Standards: section 05 – Petroleum products, lubricants, and fossil fuels**, 2011.

ANTUNES, F. P. N. **Determinação de propriedades e estruturas de catalisadores de sulfeto de molibdênio suportados em MgO por cálculos *ab initio***. 2015. 137 p. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora.

AFONSO, J. C. *et al.* **Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas**. Química Nova, v. 27, n. 2, p 315-319, 2004.

AFONSO, J. C. *et al.* **Recuperação de metais de catalisadores de hidrorefino usados via fusão com KHSO<sub>4</sub>** Química Nova, v. 29, n 4, p 856-861, 2006.

BARZCA, M.V. **Classificação e Qualificação do petróleo**. Apostila da disciplina Processos Químicos III, Universidade de São Paulo. Disponível em: [https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/6542538/mod\\_resource/content/5/Classifica%C3%A7%C3%A3o%20e%20Qualifica%C3%A7%C3%A3o%20do%20Petr%C3%B3leo.pdf](https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/6542538/mod_resource/content/5/Classifica%C3%A7%C3%A3o%20e%20Qualifica%C3%A7%C3%A3o%20do%20Petr%C3%B3leo.pdf) Acesso em 20/05/2023.

BP STATISTICAL REVIEW OF WORLD ENERGY. Disponível em: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf>. Acesso em 15 de abril de 2023.

BRASIL, Ministério do Meio Ambiente Secretaria de Qualidade Ambiental. **Plano Nacional de Resíduos Sólidos**. Brasília, 2022, 209 p.

CORRÊA, J. S. **Parque industrial de refino no Brasil –Características atuais e perspectivas futuras**. 2009. 180 p. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Rio de Janeiro – Escola de Química, Rio de Janeiro.

CREPLIVE, M. R. **Remoção de vanádio a partir de catalisadores termodinamicamente estáveis**. 2008. 104 p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>. Acesso em 15 de abril de 2023.

GIRÃO, M. S. **Economia Verde e a matriz energética brasileira**. In: GRANZIERA, M. L. M., REI, F. (Org.) **Economia Verde e a Matriz Energética Brasileira**. Santos: Editora Universitária Leopoldianum, 2015. Capítulo 7, p 129-140.

HOFF, S. **Desenvolvimento de modificações em reatores de leito catalítico de planta industrial de hidrotreatamento de diesel**. 2015. 41 p. Trabalho de conclusão de curso - Instituto de Química Industrial, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS.

KRAUSE, B. B. **Simulação de desativação de catalisadores Ni/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em uma unidade industrial de hidrotreatamento.** 2011. 185 p. Dissertação de Mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) – COPPE - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LEMOS, F. A.; MASSON, I. O. **Recuperação de Metais Contidos em Catalisadores de Craqueamento Catalítico Esgotados.** Série Tecnologia Ambiental. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2013. 34 p.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. **Options and processes for spent catalyst handling and utilization.** Journal of Hazardous Materials B101. p 123–132, 2003.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. **Spent catalyst waste management: A review Part I— Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use.** Resources, Conservation and Recycling, v. 52, p 859–873, 2008a.

MARAFI, M.; STANISLAUS, **Spent hydroprocessing catalyst management: A review Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods.** Resources, Conservation and Recycling, v. 53, p 1-26, 2008b.

MARAFI, M.; RANA M.S. **Refinery waste: the spent hydroprocessing catalyst and recycling options.** In: 8th International Conference on Waste Management and The Environment, 2016, Valência, Spain. Proceedings. WIT Press: 2016. p 219-230.

NASCIMENTO, B. *et al.*, **Processos de Hidrorefino,** 2021. disponível em <https://www.youtube.com/watch?v=PXRBoKdvfM>. Acesso em 15 de abril de 2023.

MELLO, M. O. P.; SIMÕES, R. C. C. **Processos de hidrotreatamento no petróleo: revisão de literatura.** Revista Científica Multidisciplinar Núcleo do Conhecimento. v. 04, p 159-172, 2022.

SERVIÇO GEOLÓGICO DO BRASIL - SGM. Disponível em <http://www.cprm.gov.br/publique/SGB-Divulga/Canal-Escola/Petroleo-1256.html#:~:text=O%20petr%C3%B3leo%20%C3%A9%20um%20%C3%ADquido,apenas%20por%20hidrog%C3%AAnio%20e%20carbono>. Acesso em 15 de abril de 2023.

SILVA, C. N.; AFONSO, J. C. **Otimização do processamento de catalisadores gastos de unidades de hidrotreatamento/hidrorefino (HDT/HDR).** In: 6º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2011, Florianópolis, Brasil.

SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE A GESTÃO DE RESÍDUOS SÓLIDOS – SINIR. Disponível em: <https://sinir.gov.br/relatorios/inventario-nacional>. Acesso em 15 de abril de 2023.

VICENTINI, V.; MACHADO, S., J.; DOS SANTOS A. C. B. **Uso de catalisadores regenerados no hidrorrefino.** In: 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2001, Natal, p. 353.

